



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

LUCAS MARÇOLA

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE UMA COLMEIA CATALÍTICA AUTOMOTIVA
COMERCIAL NO PROCESSO DE INCINERAÇÃO CATALÍTICA DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Campinas
2018

LUCAS MARÇOLA

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE UMA COLMEIA CATALÍTICA AUTOMOTIVA
COMERCIAL NO PROCESSO DE INCINERAÇÃO CATALÍTICA DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO LUCAS MARÇOLA, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

Campinas
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M347e Marçola, Lucas, 1990-
Estudo da aplicação de uma colmeia catalítica automotiva comercial no processo de incineração catalítica de compostos orgânicos voláteis / Lucas Marçola. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

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

1. Poluição atmosférica. 2. Óxidos de nitrogênio. 3. Compostos orgânicos voláteis. 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: Application of a catalytic automotive honeycomb in a catalytic incineration process of volatile organic compounds

Palavras-chave em inglês:

Atmospheric pollution
Nitrogen oxides
Volatile organic compounds
Catalytic combustion

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Edson Tomaz [Orientador]
Wai Nam Chan
Osvaldir Pereira Taranto

Data de defesa: 02-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 02 de julho de 2018 pela
banca examinadora constituída pelos doutores*:

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

Dr. Wai Nam Chan
PETROBRAS

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

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

À minha família!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao professor, orientador e amigo Edson Tomaz pela oportunidade dada de fazer o meu mestrado em uma excelente universidade e ao lado de excelentes profissionais.

Agradeço o apoio e conhecimento fornecido pelo professor Jefferson Ferreira Pinto para que fosse possível a realização deste trabalho.

Os meus sinceros agradecimentos à minha colega de laboratório Bárbara pela parceria na realização dos meus experimentos e companhia ao longo dessa jornada.

Nada disso tudo poderia ter sido feito sem a cumplicidade, parceria, força e amor da minha amada companheira Juliana. Agradeço pela paciência nos dias que me vi estressado, cansado e abatido por algum erro experimental ou pela árdua rotina e por sempre estar ao meu lado para que eu pudesse seguir em frente.

Não poderia deixar de citar aqui a minha família, para quem dedico este trabalho, principalmente os meus pais, Gilson e Maria Júlia, por todo amor e incentivo e por sempre não medirem esforços para que tudo desse certo aos seus filhos. Agradeço aos irmãos Ligia e João Luiz, meus braços direito e esquerdo que sempre me apoiaram em todos os momentos.

Agradeço a todos do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA) da UNICAMP: Luana, Tânia, Luiz, Bianca, Diane e Arnaldo que, ao longo desses anos, fizeram parte desta conquista.

Agradeço à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela estrutura fornecida e, em especial, gostaria de agradecer a todos os seus funcionários, pois sem eles, nada disso seria possível.

Muito obrigado à CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos.

RESUMO

O ozônio troposférico é um poluente secundário produzido em reações de compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO_x) na presença de luz ultravioleta. Esses compostos são comumente encontrados em emissões industriais e veiculares, e desempenham um papel importante na poluição do ar. A geração de ozônio troposférico, em particular, é uma questão importante nos grandes centros urbanos e, para minimizar este problema de saúde pública, é necessário controlar a emissão dos seus precursores (NO_x e COV). Neste trabalho, um incinerador catalítico foi avaliado quanto à eficiência de oxidação de COV e a emissão de NO_x em diferentes condições de processo. Foi empregado um catalisador automotivo comercial feito de Pd-Ba suportado em Al₂O₃. Os experimentos foram realizados com tolueno a 220 ppm, 430 ppm e 640 ppm de concentração à montante do catalisador e as temperaturas à montante do catalisador utilizadas foram 270 °C, 300 °C, 330 °C, 360 °C e 390°C. As concentrações de NO_x foram determinadas pelo método 7 da USEPA (Determinação de Emissões de NO_x em Fontes Estacionárias). Para todas as condições experimentais, o percentual de degradação do tolueno alcançou valores acima de 98% para um intervalo de tempo espacial de 0,044 a 0,060 s, e as concentrações de NO_x encontradas foram insignificantes, sendo a maioria delas menor do que o limite inferior de detecção do método (2 mg/Nm³). Os resultados indicam alta degradação de tolueno em baixos tempos espaciais e quase nenhuma emissão de NO_x e tolueno, o que coloca o incinerador catalítico avaliado neste trabalho como uma tecnologia promissora para o controle da poluição do ar.

Palavras-chave: Poluição atmosférica; óxidos de nitrogênio; COV; incineração catalítica

ABSTRACT

Tropospheric ozone is a secondary pollutant produced in reactions between volatile organic compounds (VOC) and nitrogen oxides (NO_x) in the presence of UV light. Those compounds are commonly found in industrial and vehicular discharges and play an important role in the air pollution scene. The generation of tropospheric ozone, in particular, is a major issue in large urban centers, and to minimize this public health problem it is necessary to control the emission of its precursors (NO_x and VOC). In this work, a catalytic incinerator was evaluated for the efficiency of VOC oxidation and the emission of NO_x at different process conditions. It was employed an automotive commercial catalyst made of Pd-Ba supported on Al₂O₃. The experiments were performed with toluene at inlet concentrations of 220 ppm, 430 ppm, and 640 ppm and the temperatures before the catalyst bed were 270 °C, 300 °C, 330 °C, 360 °C and 390 °C. NO_x concentrations were determined by USEPA methodology (Method 7 - Determination of Nitrogen Oxide Emissions From Stationary Sources). For all experimental conditions, the conversion of toluene was 99% for a range of space time from 0,044 to 0,060 second, and the concentrations of nitrogen oxides were insignificant and most of them below the lower detection limit of the method (2mg/Nm³). The results indicate high toluene conversion at low space times and nearly none NO_x and toluene emission, which indicates that the catalytic incinerator developed in this work can be considered as a promising technology for air pollution control.

Keywords: Atmospheric pollution; nitrogen oxides; toluene; catalytic oxidation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Reações fotoquímicas entre NO _x , COV e O ₃	25
Figura 2.2 - Esquema de um Incinerador Catalítico	29
Figura 3.1 - Fluxograma do Aparato Experimental	34
Figura 3.2 – Bombas (a), Evaporador (b) e Controladores de Potência (c)	36
Figura 3.3 - Compressor (a), Inversor de frequência (b) e Sonda <i>lambda</i> (c) ..	37
Figura 3.4 - Colmeia catalítica e suas dimensões	38
Figura 3.5 - Tomadas de pressão da placa de orifício	38
Figura 3.6 - Placa de orifício. Dimensões (em mm) e características	39
Figura 3.7 - Analisador de Hidrocarbonetos Totais	43
Figura 3.8 - Trem de amostragem	46
Figura 4.1 - Gráfico para determinação da temperatura na qual o percentual de degradação é de no mínimo 95%.....	54
Figura 4.2 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 640ppm (base volumétrica)	56
Figura 4.3 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 430ppm (base volumétrica)	57
Figura 4.4 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 220 ppm (base volumétrica)	58
Figura 4.5 – $T_{crítico}$ em relação à T_m para cada C_m utilizada	59
Figura 4.6 - Taxa de emissão de tolueno para $T_m = 390^{\circ}C$	61
Figura 4.7 - Taxa de emissão de tolueno para $T_m = 360^{\circ}C$	62
Figura 4.8 - Taxa de emissão de tolueno para $T_m = 330^{\circ}C$	62
Figura 4.9 - Taxa de emissão de tolueno para $T_m = 300^{\circ}C$	63
Figura 4.10 - Taxa de emissão de tolueno para $T_m = 270^{\circ}C$	63
Figura A 1 - Patente do Manômetro de Zimmerli	84
Figura AA 1 - Manômetro de Zimmerli construído.....	86
Figura AB 1 - Aparato Experimental utilizado.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais poluentes atmosféricos - fontes e efeitos ao meio ambiente.....	20
Tabela 3.1 - Propriedades do tolueno	35
Tabela 3.2 - Conjunto de experimentos realizados	50
Tabela 3.3 - Parâmetros para Experimento de NO _x	51
Tabela 4.1 - Resultados experimentais para determinação da temperatura de degradação mínima.....	53
Tabela 4.2 – Resultados da amostragem de NO _x para os conjuntos experimentais	65
Tabela 4.3 - Resultados para concentração de NO _x e relação à T _J	66
Tabela C 1 - Parâmetros utilizados no cálculo do tempo espacial	90
Tabela D 1 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 390 °C	92
Tabela D 2 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 390 °C	92
Tabela D 3 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 360 °C	92
Tabela D 4 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 360 °C	92
Tabela D 5 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 330 °C	93
Tabela D 6 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 330 °C	93
Tabela D 7 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 300 °C	93
Tabela D 8 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 300 °C	93
Tabela D 9 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 270 °C	94
Tabela D 10 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 270 °C	94
Tabela D 11 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 390 °C.....	94
Tabela D 12 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 390 °C	94

Tabela D 13 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 360 °C.....	95
Tabela D 14 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 360 °C	95
Tabela D 15 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 330 °C.....	95
Tabela D 16 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 330 °C	95
Tabela D 17 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 300 °C.....	96
Tabela D 18 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 300 °C	96
Tabela D 19 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 270 °C.....	96
Tabela D 20 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 270 °C	96
Tabela D 21 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 390 °C.....	97
Tabela D 22 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 390 °C	97
Tabela D 23 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 360 °C.....	97
Tabela D 24 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 360 °C	97
Tabela D 25 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 330 °C.....	98
Tabela D 26 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 330 °C	98
Tabela D 27 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 300 °C.....	98
Tabela D 28 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 300 °C	98
Tabela D 29 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 270 °C.....	99
Tabela D 30 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 270 °C	99
Tabela E 1 - Valor de tempo espacial crítico para cada conjunto experimental	101
Tabela F 1 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 390^{\circ}\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)	103
Tabela F 2 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 390^{\circ}\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)	103

Tabela F 3 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 390^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)	103
Tabela F 4 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 360^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)	104
Tabela F 5 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 360^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)	104
Tabela F 6 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 360^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)	104
Tabela F 7 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)	105
Tabela F 8 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)	105
Tabela F 9 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)	105
Tabela F 10 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)	106
Tabela F 11 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)	106
Tabela F 12 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)	106
Tabela F 13 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)	107
Tabela F 14 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)	107
Tabela F 15 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)	107
Tabela G 1 - Parâmetros utilizados no cálculo do tempo espacial	109

LISTA DE ABREVIATURAS

BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HC	Hidrocarbonetos
MP	Material Particulado
NMHC	Não metano hidrocarbonetos
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PMEA	Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas
PREA	Plano de Redução de Emissões Atmosféricas
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar
RC	Região de Controle
RHCO	Aldeídos
RMC	Região Metropolitana de Campinas

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Objetivo	18
1.1.1. Objetivos específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Poluição Atmosférica.....	19
2.1.1. Legislação e os padrões de emissão e de qualidade	20
2.2. Compostos orgânicos voláteis	22
2.2.1. BTEX	23
2.3. Óxidos de Nitrogênio - NO _x	24
2.3.1. Os terminais de carga e a geração de NO _x	25
2.3.2. Mecanismos de formação de NO _x	26
2.4. Controle e degradação de COV	27
2.4.1. Incineração Catalítica	28
2.4.2. Catalisadores.....	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Aparato experimental	33
3.1.1. Composto orgânico volátil utilizado	35
3.1.2. Bombas (B-101) e Evaporador (E-101)	35
3.1.3. Fornecimento de ar de combustão	36
3.1.4. Leito Catalítico	37
3.1.5. Placa de Orifício	38
3.1.6. Cálculo da vazão mássica dos gases de exaustão	39
3.1.7. Cálculo do tempo espacial.....	41
3.1.8. Segurança do Processo	42
3.1.9. Medidor de Hidrocarbonetos Totais.....	42
3.1.10. Cálculo do percentual de degradação	43

3.1.11.	Amostragem de NO _x	44
3.1.12.	Cálculo da concentração de NO _x	48
3.2.	Experimentos	49
3.3.	Procedimento Experimental	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1.	Temperatura para um mínimo de 95 % de degradação de tolueno	53
4.2.	Degradação do tolueno	55
4.2.1.	Variáveis de Processo	55
4.2.2.	Taxa de emissão de tolueno.....	60
4.2.3.	Concentração de NO _x	64
4.3.	Concentração de NO _x em relação à T _j	66
5.	CONCLUSÕES.....	68
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7.	REFERÊNCIAS	70
	ANEXO 1.....	83
	APÊNDICE A.....	85
	APÊNDICE B.....	87
	APÊNDICE C	89
	APÊNDICE D	91
	APÊNDICE E.....	100
	APÊNDICE F.....	102
	APÊNDICE G.....	108

1. INTRODUÇÃO

Desde o seu surgimento, o ser humano possui um histórico de contribuição em relação à poluição, conseqüente das suas atividades rotineiras, tais como: deslocamento, higiene básica, produção e consumo de bens e alimentos. Porém, o exponencial e desordenado crescimento populacional e industrial, principalmente após a Revolução Industrial, contribuíram com o aumento dessa poluição (BRAGA *et al.*, 2002).

Qualquer tipo de intervenção antropogênica que cause um desequilíbrio do meio ambiente, afetando a fauna, a flora e o ser humano, é considerada poluição (BRASIL, 1981). Dessa forma, é possível classificar a poluição em cinco principais tipos: da água; do solo; sonora; visual; atmosférica.

A poluição atmosférica é uma consequência de diversas atividades humanas como as citadas acima. Entretanto, é possível afirmar que a queima de combustíveis fósseis e as emissões industriais são as maiores responsáveis pela diminuição da qualidade do ar, devido ao aumento da concentração de algumas substâncias poluentes que estão naturalmente presentes na atmosfera (SZWARC *et al.*, 2014).

Essas substâncias podem ser organizadas nos seguintes grupos: aldeídos (RHCO), dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), material particulado (MP), monóxido de carbono e ozônio (MMA, 2017).

No estado de São Paulo, região do Brasil com grande concentração industrial e populacional, dióxido de enxofre, material particulado e monóxido de carbono são poluentes que já possuem um maior controle de emissões. Ao longo dos últimos dez anos, houve uma diminuição da concentração desses compostos na atmosfera (CETESB, 2018). Ações como o Programa de Inspeção Veicular e alterações nos combustíveis dos veículos foram os principais percursos de tal melhoria.

Porém, as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de Não Metano Hidrocarbonetos (NMHC) (por exemplo, Compostos Orgânicos Voláteis) não diminuiram de maneira significativa perante às demais substâncias neste mesmo período de tempo.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são um dos responsáveis pela formação do ozônio troposférico, que ocorre através da reação fotoquímica entre COV

e NO_x na presença de raios ultravioletas. Essas reações são complexas e dependem de inúmeros fatores, como a meteorologia, concentração dos poluentes e características físicas do ambiente (USEPA, 2007).

O ozônio troposférico é um poluente secundário que ainda não possui um controle efetivo sobre a sua formação na atmosfera. O número de dias em que houve a ultrapassagem da concentração limite estipulada pelo órgão ambiental responsável pelo estado de São Paulo, CETESB, variou ao longo de 2008 a 2017, não sendo possível se perceber uma tendência de melhoria, diferentemente dos outros principais poluentes atmosféricos, como relatado anteriormente (CETESB, 2018).

Diante disso, na maioria das regiões monitoradas por esse órgão ambiental, um dos principais focos desde 2014 é o controle da concentração de ozônio troposférico (CERULLO et al, 2014). Porém, como já explicitado, este é um poluente secundário e a única maneira de diminuir a sua concentração é controlando as emissões dos seus precursores, ou seja, dos NO_x e dos COV.

Em relação aos COV, pode-se dizer que são muitas as tecnologias existentes para controlar a emissão desse tipo de poluente para a atmosfera, sendo que as mais tradicionais e utilizadas atualmente são: condensação, absorção, adsorção, biodegradação e incineração térmica. No entanto, devido às limitações tecnológicas de cada uma, há um desenvolvimento de alternativas para esse controle, tais como a degradação fotocatalítica, separação por membranas e oxidação catalítica (ZHENG et al., 2017).

Para processos que exigem o tratamento de correntes de gases com altas concentrações de COV, muitas vezes é utilizada a adsorção por carvão ativado, uma vez que há o interesse econômico de se recuperar a substância em questão e por ser uma tecnologia dominada e aplicada industrialmente (ZHANG et al., 2017). Porém, é importante ressaltar que apesar de ser um processo que permite uma recuperação e possível reaproveitamento do composto adsorvido, a constante necessidade de troca do adsorvente, assim como o risco de incêndio e geração de um resíduo perigoso, são fatores importantes a serem considerados ao se decidir pela utilização desse tipo de controle.

Em terminais de cargas localizados em portos, por exemplo, é muito comum a utilização da incineração térmica para abatimento das emissões de COV. Contudo, devido às altas temperaturas de operação e instabilidades de processo, pode ocorrer a emissão de NO_x durante a sua operação. Além disso, para partida do

sistema, bem como manutenção da chama no equipamento, é consumida uma grande quantidade de combustível auxiliar (Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), por exemplo). Tais inconvenientes abrem espaço para novas tecnologias em desenvolvimento, mesmo que a eficiência de degradação desse tipo de controle seja próxima de 100 %.

A incineração catalítica, objeto de estudo deste trabalho, é uma alternativa ao processo de incineração térmica, uma vez que não necessita de um combustível auxiliar para sua operação, tornando-a economicamente interessante; e realiza a oxidação dos COV sem a presença de chamas, fator importante quando se trata de segurança de processo e aplicação em áreas classificadas de risco.

1.1. Objetivo

O objetivo deste projeto é estudar a aplicação de uma colmeia catalítica automotiva comercial no processo de incineração catalítica de compostos orgânicos voláteis.

1.1.1. Objetivos específicos

- Estudar a influência do tempo espacial, da concentração de tolueno e da temperatura à montante do catalisador na degradação do tolueno e na formação de NO_x
- Avaliar o catalisador utilizado em relação à temperatura mínima na qual é atingido um percentual de degradação de 95 % de tolueno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluição Atmosférica

Qualquer alteração na qualidade do ar que impossibilite a manutenção da vida e o bem-estar da população é considerada poluição atmosférica (BRASIL, 1981). Apesar de ter surgido apenas na década de 1980 uma definição de poluente atmosférico no âmbito de uma legislação federal, desde 1970 a CETESB monitora a qualidade do ar no estado de São Paulo com equipamentos e técnicas sofisticadas (CETESB, 2017).

A partir da década de 1980, com o surgimento do Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR e do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE, iniciou-se a determinação de um padrão para a qualidade do ar em território brasileiro (BRASIL, 1989; BRASIL, 1990).

De uma maneira geral, as principais substâncias monitoradas desde então, devido à maior frequência de ocorrência, assim como ao risco à saúde da população, são os materiais particulados, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e NO_x (CETESB, 2017).

Dentre estes poluentes, os que são emitidos diretamente para a atmosfera são classificados como primários, ao passo que os que se formam a partir de reações e interações dos poluentes primários presentes na atmosfera são classificados como secundários (EUROPEAN SPACE AGENCY, 2014).

Observando a Tabela 1, percebe-se que as principais fontes de emissão desses poluentes atmosféricos são os processos de combustão (veículos e indústrias) e industriais, exceto para o caso do ozônio que é considerado um poluente secundário, ou seja, não é emitido diretamente para a atmosfera, mas sim um produto da reação entre NO_x e COV na presença de radiação solar.

Além disso, com exceção do monóxido de carbono, todas essas substâncias citadas e listadas nessa mesma tabela possuem algum efeito nocivo ao meio ambiente e assim é necessário controlar as suas emissões. Para isso, existem leis que determinam padrões de emissão e de qualidade do ar para cada poluente citado nesta tabela e que serão abordadas brevemente no próximo subtópico, com foco no ozônio, nos óxidos de nitrogênio e nos compostos orgânicos voláteis.

Tabela 2.1 - Principais poluentes atmosféricos - fontes e efeitos ao meio ambiente

Poluente	Fontes Principais	Efeitos Gerais ao Meio Ambiente
Partículas Inaláveis Finas	Processos de combustão, aerossol secundário como sulfato e nitrato, entre outros.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Inaláveis e Fumaça	Processos de combustão, poeira ressuspensa, aerossol secundário.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Partículas Totais em Suspensão	Processos industriais, veículos motorizados, poeira ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo e da água.
Monóxido de Carbono	Combustão incompleta em veículos automotores	-
Dióxido de Enxofre	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinarias de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa de celulose e papel, fertilizantes.	Pode levar a formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas, incinerações	Pode levar à formação de chuva ácida e ozônio, danos à vegetação e à colheita
Ozônio	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas e plantas ornamentais.

Fonte: (CETESB, 2018, adaptado)

2.1.1. Legislação e os padrões de emissão e de qualidade

Conforme abordado anteriormente, a CETESB acompanha a qualidade do ar do Estado de São Paulo diariamente por meio de estações de monitoramento instaladas em diversas regiões. A partir dos valores de concentração obtidos para cada poluente e do Padrão de Qualidade do ar, estipulado de acordo com os limites

de exposição determinados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o órgão ambiental estabelece um plano de metas a serem atingidas para cada poluente. Com isso, de acordo com cada região, são estabelecidos padrões de emissão, tanto para fontes móveis quanto para fixas.

No caso do ozônio, que é um poluente não emitido diretamente para a atmosfera, não existe um padrão de emissão determinado. Porém, o mesmo não ocorre com NO_x e COV. Nas Resoluções CONAMA nº382, de 26 de Dezembro de 2006 e nº436, de 22 de Dezembro de 2011 estão estabelecidos padrões de emissão para NO_x de acordo com cada tipo de fonte fixa instalada nos processos industriais (BRASIL, 2006; BRASIL, 2011). Nessa primeira Resolução do CONAMA apenas estão citados os COV, ao passo que na segunda não consta nenhuma informação a respeito.

Entretanto, no Estado de São Paulo, no Decreto nº52.469, de 12 de Dezembro de 2007 está estabelecido que para regiões em saturação ou em vias de saturação das concentrações para qualquer poluente atmosférico (descritos na Tabela 1) deve ser criado um Plano de Redução de Emissões Atmosféricas (PREA) (SÃO PAULO, 2007).

Assim, para toda empresa que consta no PREA, a renovação da Licença de Operação está condicionada à utilização de sistemas de controle de poluição atmosférica e à implementação de um Plano de Monitoramento de Emissões Atmosféricas (PMEA). De acordo com o documento, os empreendimentos cuja emissão seja igual ou superior a 40 t/ano de COV estão sujeitos a um critério de compensação ambiental (SÃO PAULO, 2007).

Dessa forma, a Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo publicou o Decreto nº59.113, de 23 de Abril de 2013, estabelecendo novos padrões de qualidade do ar para o estado por intermédio de metas gradativas e progressivas com base nas diretrizes estabelecidas pela OMS, e a criação do Plano de Redução de Emissão de Fontes Estacionárias (PREFE). No PREFE, através dos resultados de monitoramento por região de controle (RC) do estado, é determinado não só o padrão de emissão para cada poluente crítico a ser monitorado, como também quais os empreendimentos que estão sujeitos ao plano de monitoramento de emissões atmosféricas (SÃO PAULO, 2013; CETESB, 2014).

De acordo com o PREFE, das sete RC do estado, cinco possuem como meta a diminuição da concentração de ozônio. No entanto, como já visto

anteriormente, não é possível controlar a emissão desse poluente, mas sim dos seus precursores – NO_x e COV.

Devido, principalmente, às emissões evaporativas dos seus empreendimentos, o setor de armazenamento e comércio de combustível é o foco principal deste Plano em termos de controle de emissão de COV (CETESB, 2014).

2.2. Compostos orgânicos voláteis

Compostos orgânicos que se encontram no estado gasoso na atmosfera e que sob condição padrão (25 °C e 1 atm) são sólidos ou líquidos, são classificados como compostos orgânicos voláteis (COV) (SEINFELD, 1986).

Os COV são comumente encontrados na atmosfera ao nível do solo em centros urbanos e industriais (NAGAMATO *et al.*, 2010). Suas fontes de emissão podem ser divididas em antropogênicas e biogênicas, sendo que no primeiro caso, destacam-se os processos de combustão (por exemplo, queima de combustíveis), estocagem e transporte de combustíveis, uso de solventes, entre outros (ATKINSON, 1998).

Em relação às fontes biogênicas, a principal categoria de composto orgânico volátil emitida é a dos isoprenos (ATKINSON, 1998). Gu et al. (2017) mediram a concentração dessas substâncias na região da floresta amazônica e perceberam que além do fato de os valores serem bastante elevados, devido à alta densidade de vegetação do local, as emissões variam bastante em relação ao tipo de vegetação e também à altitude de cada uma.

No entanto, é importante ressaltar que esses COV emitidos por fontes naturais contribuem para o equilíbrio químico da atmosfera, uma vez que são capazes de liberar radicais que posteriormente reagem com outras substâncias, como gases do efeito estufa, por exemplo o metano (GU et al., 2017).

Considerando os COV presentes nos centros urbanos e industriais, pode-se dizer que possuem a capacidade de reagir fotoquimicamente, formando ozônio troposférico e outras substâncias denominadas oxidantes fotoquímicos, contribuindo também com a formação de aerossóis secundários (CETESB, 2017).

Alvim et al. (2016) investigaram quais eram os principais COV que contribuíam com a formação do ozônio troposférico na cidade de São Paulo. Os

autores citam que foram encontrados 69 compostos no local, sendo que o tolueno estava entre os 10 mais importantes na formação de ozônio troposférico.

Além de causar esses impactos negativos, alguns COV são considerados perigosos por possuírem caráter carcinogênico, teratogênico e mutagênico, ou seja, contribuem com o aumento dos casos de câncer, má formação de um feto e alterações no DNA/RNA das células (USEPA, 2016). Dentre esses compostos, destacam-se: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno, popularmente conhecidos como BTEX (ROMANO, 2016).

2.2.1. BTEX

Os compostos BTEX possuem uma característica em comum que é a presença de um anel benzênico em sua composição e por isso são conhecidos também como compostos fenólicos (MARČIULAITIENÈ et al., 2016). Essa característica confere estabilidade a essas substâncias, que são muito aplicadas em diversas atividades industriais e de serviços, tais como: produção de aço, semicondutores e detergentes; petroquímica; pinturas, entre outros (ZHOU et al., 2015).

Objeto de estudo deste trabalho, o tolueno é um líquido incolor, inflamável e com um odor forte característico (LABSYNTH, 2009). Está presente na gasolina e industrialmente é utilizado na produção do benzeno e como solvente, por exemplo (ROMANO, 2016). Também pode ser encontrado em produtos domésticos, tais como thinner, esmaltes para as unhas, tintas, adesivos e inclusive na fumaça do cigarro (USEPA, 2017).

Diferentemente do benzeno, não há evidências científicas que comprovem o caráter carcinogênico do tolueno. Entretanto, dependendo da concentração dessa substância no ambiente, pode causar disfunção do Sistema Nervoso Central, fadiga, sonolência, dor de cabeça, náusea e inclusive retardar o desenvolvimento fetal (ATSDR, 2017). A Organização Mundial da Saúde recomenda que para uma média de tempo de exposição de trinta minutos, a concentração de tolueno não ultrapasse 1 mg/m³ (WHO, 1996).

2.3. Óxidos de Nitrogênio - NO_x

A denominação NO_x para os óxidos de nitrogênio inclui o monóxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂). É possível que se encontre também algumas referências que incluam o óxido nitroso (N₂O) e o tetróxido de nitrogênio (N₂O₄), porém essas substâncias são menos comuns nas emissões dos processos industriais e veiculares. Na maioria dos casos, é emitido NO pela chaminé das indústrias e este reage com o oxigênio presente na atmosfera, formando o NO₂ (BAUKAL JR e COLANNINO, 2001). Por isso, em relatórios de monitoramento e controle de emissões, os resultados de emissões de NO_x são relativos ao NO₂ (CETESB, 2017)

Conforme visto na Tabela 1, as principais fontes de emissão dos NO_x são as fontes fixas (processos industriais, usinas térmicas, incineradores) e as fontes móveis (veículos automotores). Ueda e Tomaz (2011) avaliaram a emissão de diversos poluentes na Região Metropolitana de Campinas (RMC), para cada tipo de fonte, e obtiveram como resultado que 80 % dessas emissões são oriundas das fontes veiculares. No caso do NO_x, evidenciaram também que dentre os tipos de combustível utilizado, o diesel é o principal responsável pelas emissões desse poluente.

Os NO_x estão relacionados com a formação de chuva ácida (quando NO₂ entre em contato com a água presente na atmosfera), diminuição da camada de ozônio e, conseqüentemente, com o aquecimento global, e também contribuem com a formação do ozônio troposférico (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005; SHEN et al, 2017).

É importante ressaltar que a formação do ozônio troposférico é um processo natural, mas que na presença de radicais livres gerados pelos compostos orgânicos voláteis, ocorre um deslocamento no equilíbrio dessas reações, resultando em um acúmulo desse oxidante fotoquímico na região da troposfera (ATKINSON,1998). Essas reações fotoquímicas são relativamente complexas e podem ser resumidas através da Figura 2.1, sendo A o processo natural e B na presença de COV.

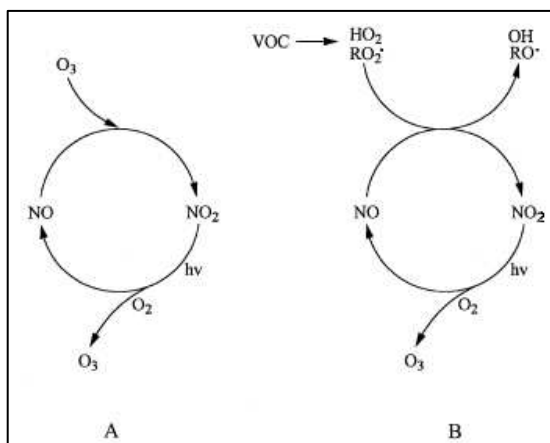


Figura 2.1 - Reações fotoquímicas entre NO_x, COV e O₃ (ATKINS,1998)

2.3.1. Os terminais de carga e a geração de NO_x

Região onde se concentram empresas com grandes tanques de armazenamento de combustíveis e outros potenciais COV, a Região de Controle 5 da CETESB, composta pelos municípios de Bertioga, Cubatão, Guarujá, Itanhaém, Mongaguá, Praia Grande, Santos e São Vicente, possui como meta do PREFE a diminuição da concentração de ozônio (CETESB, 2014).

Diferente de regiões metropolitanas, onde de 60 a 80 % das emissões de NO_x são oriundas de fontes móveis (GÓMEZ-GARCÍA; PITCHON; KIENNEMANN, 2005; SHEN et al, 2017; UEDA; TOMAZ, 2001), nessa região aproximadamente 50 % das emissões provém de fontes estacionárias. Além disso, em relação aos COV, 60 % das emissões são dessas fontes (CETESB, 2014).

A fim de evitar emissões diretas de COV para a atmosfera, essas empresas possuem um sistema de coleta de vapores em cada tanque de armazenamento, sendo que este é interligado por uma tubulação conectada ao sistema de tratamento destes vapores, que em sua maioria consiste de um incinerador térmico.

O incinerador térmico é um equipamento que utiliza como combustível auxiliar o GLP e que oxida esses vapores, COV, a CO₂ e H₂O a elevadas temperaturas (750 - 1000 °C) e devido a isso, acabam gerando subprodutos indesejados, por exemplo NO_x (BASTOS et al., 2012).

Rangel e Büchler (2005) estudaram o efeito da concentração de nitrogênio na composição do GLP a ser queimado em um incinerador térmico como combustível auxiliar e em seus experimentos mostraram que, apesar da diminuição na quantidade

de emissões com o aumento da concentração de nitrogênio no combustível, há formação de NO_x nesse tipo de tecnologia e que o principal mecanismo de formação é o térmico (associado ao excesso de ar a elevadas temperaturas).

2.3.2. Mecanismos de formação de NO_x

Existem três mecanismos de formação mais aceitos na literatura atualmente: térmico, *prompt* e via combustível (MARTINS; FERREIRA, 2010; BAUKAL JR e COLANNINO, 2001).

O mecanismo térmico ocorre através da reação de oxidação, a altas temperaturas, do nitrogênio presente no ar e foi descrito pela primeira vez em 1945 por Zeldovich por meio das seguintes equações (HAYHURST; VINCE, 1980):

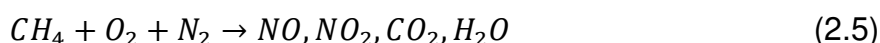


Após avaliar que a taxa de formação de NO era muito mais lenta do que as das reações de combustão, Zeldovich também deduziu uma equação que pudesse descrever a taxa de formação (ω_T) de NO_x para esse tipo de mecanismo (MARTINS; FERREIRA, 2010):

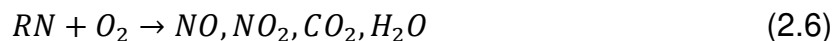
$$\omega_T = 6 \times 10^{16} T_{eq}^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{69090}{T_{eq}}\right) [O_2]_{eq}^{1/2} [N_2]_{eq} \quad (2.4)$$

Sendo T a temperatura, [] a concentração em moles/cm³ e “eq” o índice que denota as condições de equilíbrio. Por meio dessa equação, percebe-se que a concentração de NO_x cresce exponencialmente com a temperatura para o mecanismo térmico.

Já em relação ao mecanismo do tipo imediato (do inglês, *prompt*), a formação de NO_x é muito mais rápida do que no mecanismo térmico, uma vez que os tempos característicos de formação para cada um é de 0,065 ms e 148 ms, respectivamente (TURNS; LOVETT, 1989). Esse mecanismo de formação é extremamente complexo e envolve centenas de reações, mas que podem ser resumidas pela reação entre radicais de hidrocarbonetos, nitrogênio e oxigênio da seguinte forma (BAUKAL JR e COLANNINO, 2001):



O terceiro mecanismo de formação dos NO_x é o que envolve a presença de compostos organonitrogenados no combustível e por isso é importante ser considerado em processos que envolvem a queima de óleos combustíveis residuais e carvão, por exemplo. A equação que descreve simplificada esse processo é:



Atualmente, apesar de alguns autores afirmarem que a incineração catalítica não gera NO_x como subprodutos, devido às baixas temperaturas de operação (200-500 °C) (MATĚJOVÁ et al., 2012; LIOTTA,2010; KIM; SHIM, 2009; KHAN; GHOSHAL,2000), não são encontrados estudos na literatura nos quais foi realizada a medida da concentração desse poluente nos gases de exaustão do equipamento. Por isso, um dos objetivos específicos deste trabalho é a determinação da concentração de NO_x nos gases de saída, a fim de comprovar a não formação dessas substâncias e a eficiência de controle da tecnologia, minimizando as emissões de CO, não contribuindo com a formação de O₃ troposférico também pela baixa emissão de NO_x.

2.4. Controle e degradação de COV

Uma das alternativas para o controle de emissões de COV é a modificação dos processos e equipamentos que contribuem com isso, bem como o aprimoramento das suas técnicas de controle, por exemplo através da otimização da abertura de uma válvula de alívio de pressão de um tanque contendo um líquido volátil (CETESB, 2017; MORETTI, 2002).

Além disso, existem diversos processos de tratamento para COV, que podem ser subdivididos em oxidativos e recuperativos. Como o próprio nome já diz, os processos recuperativos caracterizam-se por transformar o estado físico ou imobilizar essas substâncias, a fim de recuperá-las. Por isso, essas aplicações são muito utilizadas nos casos em que a corrente de processo contém elevada concentração de um certo composto orgânico volátil e há um interesse econômico de retorná-lo ao processo, elevando a eficiência da planta, por exemplo. Os principais processos recuperativos utilizados atualmente são: absorção; adsorção, condensação e separação por membranas (MORETTI, 2002).

Os processos oxidativos são aqueles que transformam o composto em substâncias menos nocivas aos seres vivos, geralmente CO₂ e H₂O. Incineração

térmica, oxidação biológica e biofiltração são exemplos desse tipo de processo (KAZKANTZIS NETO,1995), sendo que a primeira é a mais utilizada, principalmente no caso de terminais de armazenamento de cargas líquidas. Todavia, existem técnicas mais avançadas em estudo, das quais destacam-se a fotocatalise (FUJIMOTO, 2014; ROCHETTO, 2012) e a incineração catalítica (RIBEIRO, 2017).

2.4.1. Incineração Catalítica

A incineração catalítica, quando comparada com a térmica, caracteriza-se, principalmente, pelo fato de operar a baixas temperaturas (200 °C - 600 °C), exigir uma menor quantidade de combustível auxiliar para pré-aquecer a corrente de gases a ser tratada e não formar substâncias secundárias indesejáveis no processo de oxidação (ZHOU et al., 2015; BEDIA et al., 2010; LIN; WANG; BAI, 2015; LI et al., 2014).

Dentre essas principais características, destaca-se o fato de o equipamento operar a baixas temperaturas. Isso ocorre devido à presença de um leito catalítico no conjunto operacional que exige baixas temperaturas de operação para um percentual de degradação de no mínimo 90 % (entre 150 e 300 °C, dependendo do catalisador) (LAKSHMANAN et al., 2010; ZHOU et al., 2015; SAQER; KONDARIDES; VERYKIOS, 2011).

A Figura 2.2 detalha os principais componentes de um incinerador catalítico, assim como as correntes de entrada e saída para um processo hipotético. Como pode ser visto, o equipamento é constituído basicamente por uma câmara de pré-aquecimento e o catalisador. Para que ocorra a oxidação do COV proveniente de uma fonte de emissão, é necessária a adição de um ar de combustão na entrada do pré-aquecedor e, devido às limitações do catalisador e dos materiais do equipamento, dilui-se a corrente de COV com ar. Mesmo na presença de um trocador de calor que aproveita a energia contida na corrente de saída do incinerador catalítico, é possível que uma energia auxiliar (combustível auxiliar) seja adicionada ao processo, a fim de garantir a temperatura de entrada da mistura gasosa no leito catalítico e a oxidação dos COV.

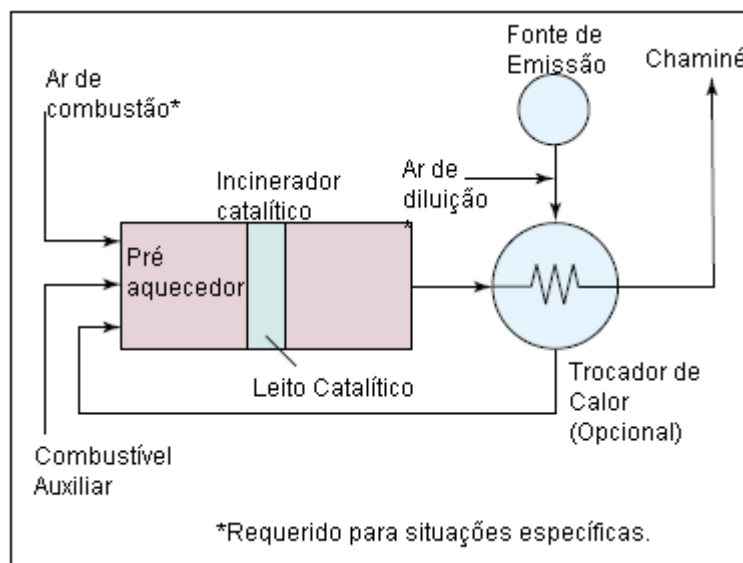


Figura 2.2 - Esquema de um Incinerador Catalítico (adaptado de MORETTI, 2002)

No Guia de Melhor Tecnologia Prática Disponível, lançado recentemente pela CETESB (CETESB, 2017), a incineração catalítica é apresentada como uma das alternativas para o controle de emissões de COV. Apesar de constar apenas nesse ano entre os documentos dessa importante agência ambiental, essa é uma tecnologia antiga e dominada por diversos países, sendo inclusive considerada por agências ambientais que são referências no mundo todo, como a *Environment Protection Agency* (EPA) dos EUA (JENNINGS et al., 1985; KOSUSKO; NUNEZ, 1990).

Acontece que a incineração catalítica é limitada pela sensibilidade do catalisador a ser utilizado no processo, pois o mesmo pode ser desativado por uma série de mecanismos (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015), e dentre eles está o envenenamento pela presença, por exemplo, de material particulado, compostos sulfonados e halogenados na corrente de COV a ser tratada (CARABINEIRO et al., 2015; CHEN et al., 2013; JOUNG et al., 2014). Outro importante mecanismo é o de degradação térmica, que limita a temperatura de operação do incinerador catalítico, por exemplo a no máximo 640°C (MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001).

Dessa forma, percebe-se que há uma grande necessidade de desenvolvimento de catalisadores que atendam a cada tipo de processo, de acordo com as limitações não apenas de custos, mas também tecnológicas dos materiais. O item seguinte abordará esses tipos de catalisadores e as características específicas para cada um deles, com o foco principal para o que foi utilizado para a realização deste trabalho.

2.4.2. Catalisadores

Conforme visto anteriormente, uma condição de processo importante para a incineração catalítica é o catalisador a ser utilizado. Apesar de a desativação do catalisador ser algo inevitável e intrínseco ao processo, existem maneiras de se prolongar a vida útil do material e, conseqüentemente, diminuir os custos com a troca do mesmo (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Para isso, é necessário conhecer os mecanismos pelos quais ocorre a desativação dos catalisadores. Bartholomew (2001) classifica-os em seis diferentes tipos: envenenamento; obstrução; degradação térmica; formação de vapor; reações vapor-sólido e sólido-sólido; atrito/quebra. Desses seis tipos de mecanismos, os de maior interesse para o trabalho em questão são os três primeiros, devido às características do processo.

O envenenamento do catalisador consiste na quimissorção de substâncias nos seus sítios ativos, impedindo que ocorram as reações desejadas nesses espaços ocupados. Outro importante mecanismo é o de obstrução que acontece quando há uma deposição de materiais indesejados na superfície e/ou nos poros do catalisador, novamente impossibilitando que toda a sua área seja aproveitada para reações que transformariam os contaminantes de uma corrente gasosa a ser tratada (BARTHOLOMEW, 2001).

Em relação ao mecanismo de degradação térmica, pode-se dizer que para o presente trabalho é o que necessita de uma maior atenção, uma vez que temperaturas elevadas podem levar ao processo de sinterização do catalisador e o mesmo ser desativado total ou parcialmente, diminuindo drasticamente a degradação dos COV. Esse processo consiste no aumento dos cristais da fase ativa ou até mesmo do suporte do catalisador, diminuindo a quantidade de sítios ativos disponíveis que contribuem com a oxidação dos COV (TRIMM, 1991). Um dos indicativos mais utilizados para avaliação da possibilidade de sinterização do catalisador é a Temperatura de Tamman (T_{Tamman}) que leva em conta a temperatura de fusão do catalisador, sendo que essa relação se dá pela seguinte equação (BARTHOLOMEW, 2001):

$$T_{Tamman} = 0,5 * T_{Fusão} \quad (2.7)$$

Para o caso do Paládio (Pd), por exemplo, cuja temperatura de fusão é de 1.828 K, a T_{Tamman} é de 914 K ou 641 °C. Já para a Alumina, cuja $T_{Fusão}$ é de 2.318 K,

a sua T_{Tamman} , de acordo com a equação acima, é de 1.159 K ou 886 °C, e por possuir essa elevada resistência térmica, é frequentemente utilizada como suporte de catalisadores em incineradores catalíticos (BETTA, 1997; MUSIALIK-PIOTROWSKA, 2007; HUANG; ZHANG; HE, 2008; VARELA-GANDÍA et al., 2013; HE et al., 2016).

Existe uma quantidade muito grande de elementos químicos e suas combinações que são utilizados como catalisadores em processos de incineração catalítica. No entanto, é possível agrupar os principais em três categorias: Óxidos Metálicos, Misturas de Óxidos Metálicos e Metais Nobres (KAMAL; RAZZAK, HOSSAIN, 2016).

Compostos como Co_3O_4 , CuO , CeO_2 , PdO e MnO são exemplos de óxidos metálicos utilizados como catalisadores que necessitam elevada temperatura de operação para atingirem conversões de COV próximas de 100%, mas que quando comparados aos metais nobres, por exemplo, são mais resistentes ao mecanismo de desativação por envenenamento (SOLSONA et al., 2008; CHEN et al., 2013; RIVAS et al., 2013; ASSEBAN et al., 2015; LIN; WANG; BAI, 2015; ROOKE et al., 2015).

Quanto às misturas de óxidos metálicos, normalmente são constituídas pela combinação de duas substâncias, sendo as mais comuns: Ce, Zr, Cu, Mn e Co. Uma importante característica dessa categoria de catalisadores é o fato de, assim como os óxidos metálicos, serem mais resistentes ao mecanismo de desativação por envenenamento em relação aos metais nobres. Além disso, devido a essa mistura de metais, é possível que seja utilizado um metal com menor custo de aquisição, favorecendo um menor investimento inicial no projeto de um incinerador catalítico. Porém, é importante ressaltar que devido à presença de mais de uma substância catalisadora, a complexidade operacional torna-se maior neste caso (HE et al., 2014; LI et al., 2014; QU et al., 2014; TANG et al., 2014; CARABINEIRO et al., 2015; TANG et al., 2015).

Os metais nobres possuem como principal vantagem as baixas temperaturas de operação necessárias para que seja atingido um percentual de degradação de COV próxima ou igual a 100 %. Os principais elementos utilizados são Au, Pd, Pt, Ir, Rh, substâncias com alto custo de aquisição, o que acaba elevando o valor do investimento inicial do equipamento (JOUNG et al., 2014; RUI et al., 2014; ALI et al., 2015; TABAKOVA et al., 2015).

Musialik-piotrowska (2007) utilizou Pd suportado em Alumina (Al_2O_3) em seu trabalho de investigação da eficiência desse catalisador em relação a alguns

COV, dentre eles o tolueno. Como resultado, obtive um percentual de degradação de 90 % a uma temperatura de 270 °C. Hosseini et al. (2017) adicionaram CeO₂ na alumina como suporte também do catalisador Pd e obtiveram um excelente resultado de 100 % de degradação a apenas 185 °C.

Esses estudos evidenciam a eficiência dos metais nobres como catalisadores para o tratamento de COV em incineradores catalíticos, operando-se com baixas temperaturas. No entanto, é importante ressaltar que não foram encontrados trabalhos que utilizassem um catalisador comercial em seus testes e, inclusive, todos eram de escala laboratorial.

3. MATERIAL E MÉTODOS

No presente capítulo encontram-se a descrição do aparato experimental utilizado neste trabalho, bem como as equações utilizadas para o cálculo dos parâmetros de processo e da concentração de NO_x . Também são apresentados os experimentos realizados para atingir os objetivos propostos.

3.1. Aparato experimental

Para a realização da pesquisa, o processo de oxidação do tolueno por incineração catalítica não consiste apenas do leito catalítico, uma vez que alguns equipamentos auxiliares são necessários, tanto para medir e determinar os valores dos parâmetros de processo, quanto para simular a situação real da geração de vapores de COV. No caso do tolueno, por exemplo, que é comercializado no estado líquido, são necessários equipamentos auxiliares que garantam a sua vaporização antes da entrada no leito catalítico, tais como bombas dosadoras e evaporador.

Um compressor foi utilizado para fornecer ar atmosférico, fonte de oxigênio necessário para a oxidação do composto orgânico volátil. A fim de se determinar a vazão mássica dos gases de exaustão, foi instalada uma placa de orifício na chaminé do equipamento.

Foi montado também um esquema para segurança do processo, constituído de uma válvula solenoide normalmente aberta e um cilindro de nitrogênio gasoso que seria acionado caso houvesse interrupção no fornecimento de energia elétrica ao sistema.

Por fim, a determinação das concentrações de entrada e saída do composto orgânico volátil foi feita através de um medidor de hidrocarbonetos totais, e para medir as concentrações de NO_x , seguiu-se Método 7 - Determinação de Emissões de NO_x de Fontes Estacionárias da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA (U.S., 1971).

Os subitens a seguir descrevem detalhadamente cada equipamento auxiliar e inclusive o composto utilizado ao longo deste trabalho. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma completo de todo o aparato experimental relatado anteriormente, e no Apêndice B pode ser vista uma foto ilustrativa do mesmo. É importante ressaltar que esta pesquisa é uma continuação do trabalho realizado por Ribeiro (2017) que utilizou os mesmos equipamentos citados acima.

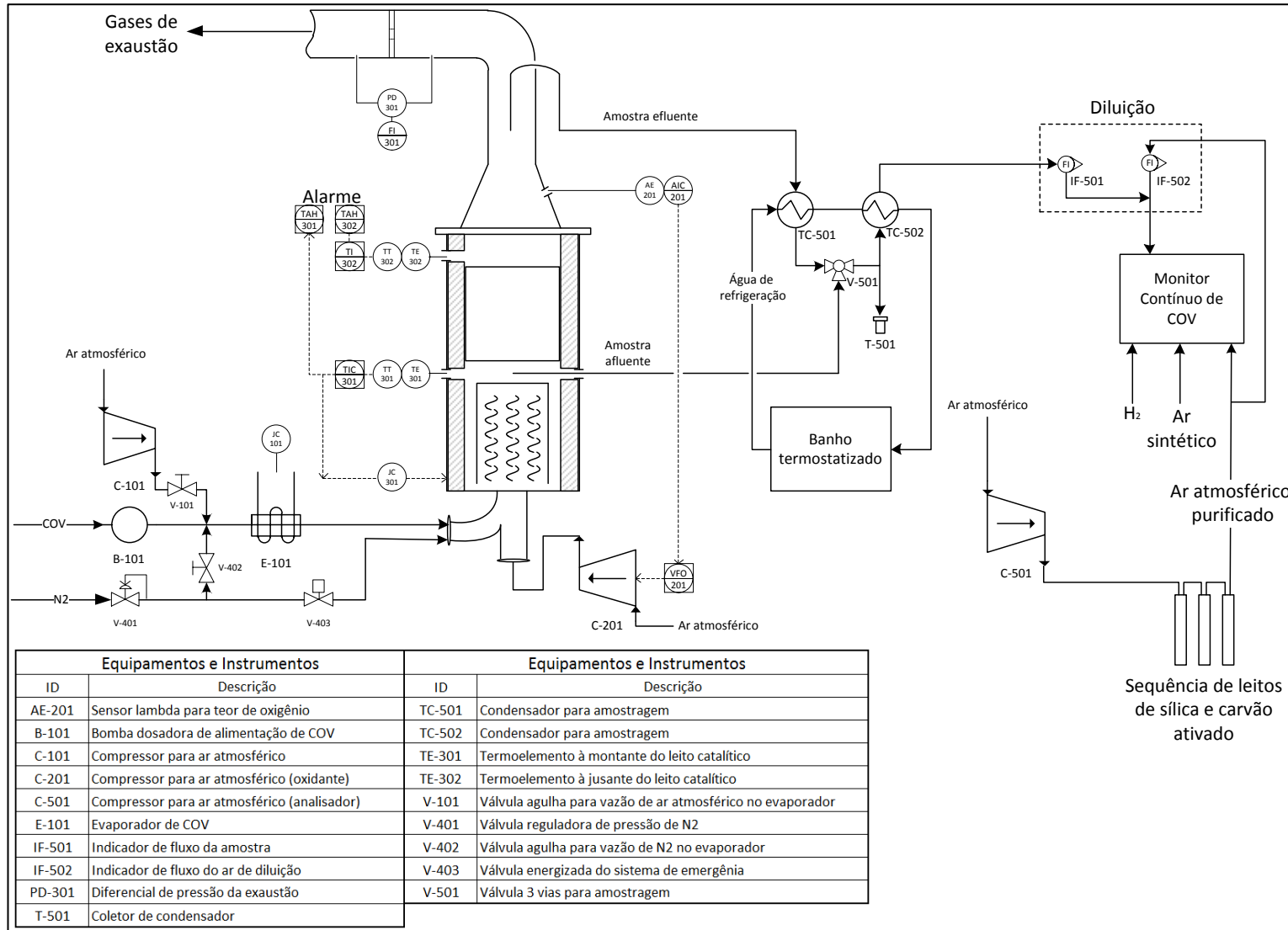


Figura 3.1 - Fluxograma do Aparato Experimental (Ribeiro, 2017)

3.1.1. Composto orgânico volátil utilizado

A fim de avaliar a eficiência de oxidação do incinerador catalítico, assim como outros parâmetros de processo do equipamento, utilizou-se tolueno (CRQ, grau de pureza mínimo de 99,5 %) como composto orgânico volátil durante os experimentos. Para que fosse possível dar continuidade no trabalho já desenvolvido por Ribeiro (2017), o mesmo composto foi mantido em todos os ensaios. Tolueno é uma substância utilizada frequentemente em diversas aplicações industriais, está presente na gasolina e em alguns produtos domésticos, e também é prejudicial à saúde. Além disso, é um composto pertencente à classe dos aromáticos, difícil de ser completamente oxidado quando comparado à outra classe, como os álcoois e os ésteres (BASTOS et al., 2012)

A Tabela 2 resume algumas propriedades importantes do tolueno, necessárias para a realização de cálculos posteriores e garantia da segurança do processo.

Tabela 3.1 - Propriedades do tolueno

Propriedade	Valor
Temperatura de ebulição a 0,1Mpa (°C) ^a	110,13
Massa molar (g/mol) ^a	92,14
Temperatura de autoignição (°C) ^b	536,5
Limite inferior de inflamabilidade (%) ^b	1,2
Limite superior de inflamabilidade (%) ^b	7,1

^a: Poling et al. (2008); ^b: Kuchta (1985)

3.1.2. Bombas (B-101) e Evaporador (E-101)

Para garantir uma vazão constante, e conseqüentemente, baixa variação na concentração de entrada do incinerador catalítico, foram utilizadas duas bombas dosadoras (Pharmacia Biotech, modelo Pump P-500) com a capacidade máxima de 499 mL/h cada uma.

Então, tolueno foi bombeado para o evaporador constituído de três resistências elétricas, com 1.500 W cada uma, alimentadas por uma tensão de 220 V, distribuídas de uma maneira excêntrica, sendo duas na parte inferior e uma na superior; esta última com a função de garantir o superaquecimento do composto e o seu estado vapor na entrada do leito catalítico.

Por questões de segurança de processo, principalmente, não havia contato direto das resistências elétricas do evaporador com o tolueno alimentado. Por esse mesmo motivo e também para assegurar a completa vaporização do tolueno, um módulo controlador de potência foi empregado, mantendo a temperatura de saída entre 200 °C e 240 °C. Esses valores foram medidos por um Termopar (Digital Instruments, modelo DM6802b, tipo K) inserido logo na saída do evaporador. A Figura 3.2 ilustra cada parte desse sistema bomba/evaporador/controlador de potência.

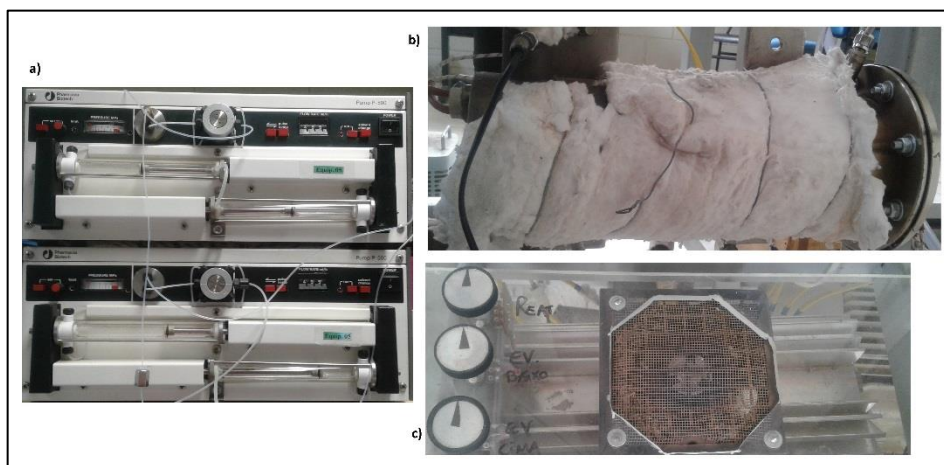


Figura 3.2 – Bombas (a), Evaporador (b) e Controladores de Potência (c)

3.1.3. Fornecimento de ar de combustão

Ar atmosférico foi fornecido ao sistema por meio de um compressor (C-201) do tipo radial (Ibram, modelo OR6), cuja rotação foi controlada por um inversor de frequência acoplado ao painel de controle do sistema (Weg, modelo CFW08). Uma sonda *lambda* (AE-201) com a capacidade de determinar a razão entre oxigênio e combustível foi instalada na saída do leito catalítico, indicando excesso de ar durante toda a coleta de dados. Para os experimentos realizados, utilizou-se apenas a informação da ocorrência desse excesso, a fim de garantir a oxidação do tolueno, e não qual era o percentual de excesso em cada ponto.

A Figura 3.3 ilustra os equipamentos descritos nesse item.

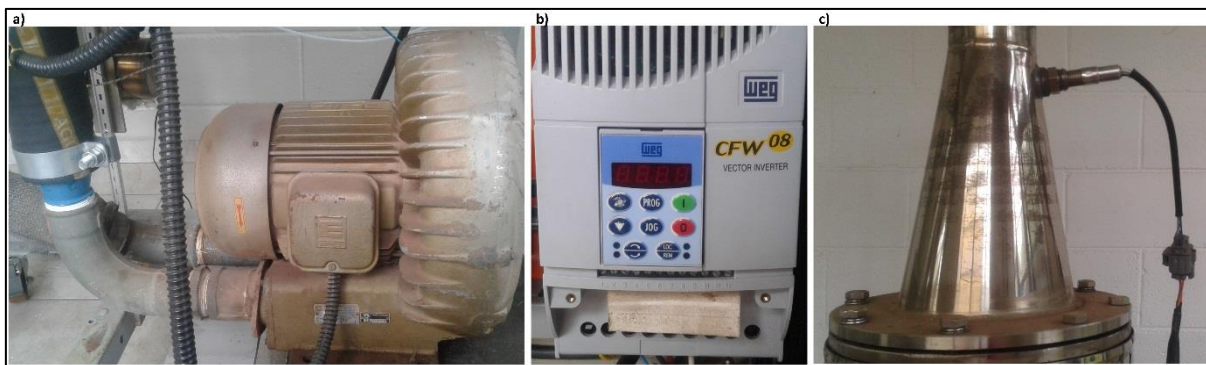


Figura 3.3 - Compressor (a), Inversor de frequência (b) e Sonda λ (c)

3.1.4. Leito Catalítico

O leito catalítico é composto por duas partes principais: o catalisador e o conjunto de resistências elétricas para aquecimento do ar de combustão. Esse conjunto constituiu-se de três resistências elétricas, cada uma com 3.000 W, que tiveram a sua potência controlada por meio de um VARIAC (Hossoni, modelo TDGC2-5 kVA), assegurando que a temperatura à montante do catalisador fosse mantida de acordo com o objetivo de cada situação experimental (entre 270 °C e 390 °C). As temperaturas à montante e à jusante foram medidas por meio de termopares (TE-301 e TE-302, respectivamente) acoplados ao painel de controle do sistema, e todo o leito foi isolado termicamente por meio de uma manta de lã de rocha.

Em relação ao catalisador, foi utilizado um modelo comercial com o formato de uma colmeia que, de acordo com o fabricante, é constituída de alumina impregnada com paládio. A grande vantagem no caso é que esse é o mesmo catalisador empregado em automóveis, ou seja, está facilmente disponível para futuras aplicações industriais do equipamento.

Ribeiro (2017) calculou o volume de vazios desse catalisador através da multiplicação do volume do suporte maciço (2,4606 L) pela razão de vazios (75,36 %), encontrando o valor de 1,8543 L. Na Figura 3.4, está ilustrada detalhadamente a colmeia, bem como as suas dimensões.

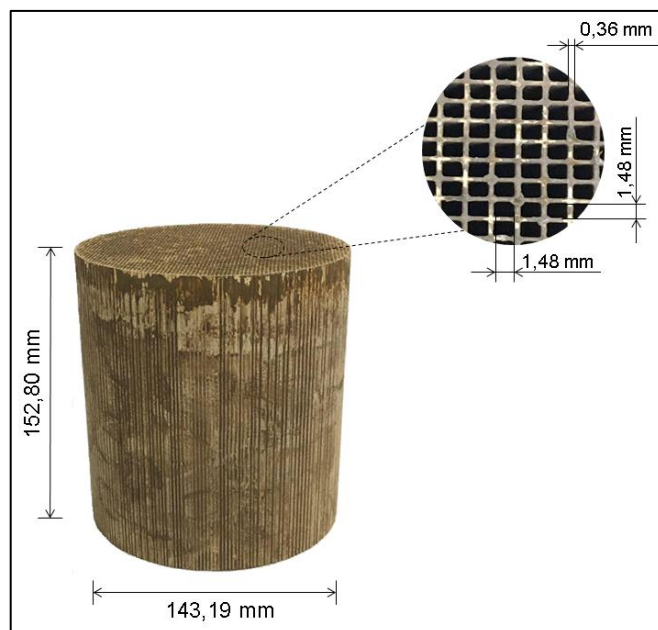


Figura 3.4 - Colmeia catalítica e suas dimensões (RIBEIRO,2017)

3.1.5. Placa de Orifício

Uma placa de orifício foi construída de acordo com a norma ABNT NBR ISO 5167-2:2003 (ABNT,2003) e instalada no interior da tubulação que constitui a chaminé do leito catalítico. O seu princípio de funcionamento é bastante simples e consiste em medir uma diferença de pressão estática entre as posições montante e jusante da placa, transformando esse valor em uma vazão mássica por meio de alguns parâmetros e equações que serão descritos posteriormente neste trabalho. Na Figura 3.5, estão ilustrados o manômetro utilizado para medição e essas tomadas de pressão na chaminé do equipamento.



Figura 3.5 - Tomadas de pressão da placa de orifício

As dimensões, bem como as características desta placa estão ilustradas na Figura 3.6.

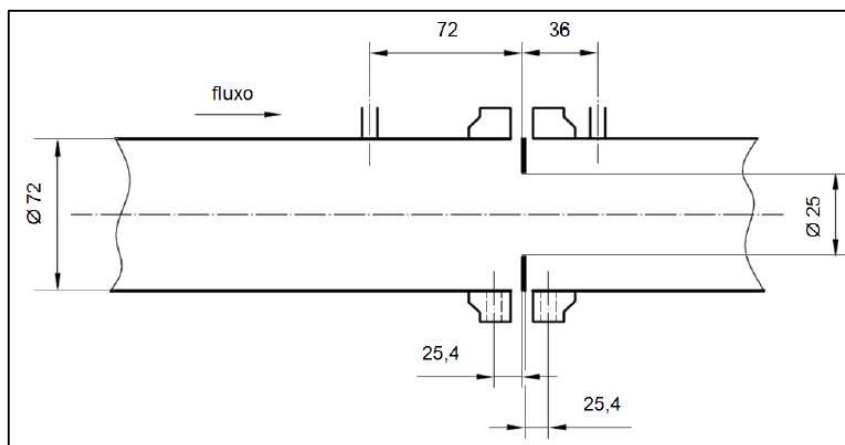


Figura 3.6 - Placa de orifício. Dimensões (em mm) e características (RIBEIRO, 2017)

3.1.6. Cálculo da vazão mássica dos gases de exaustão

Para o cálculo da vazão mássica, foram utilizadas as equações fornecidas na norma ABNT NBR ISO 5167-2:2003, iniciando-se pela principal que determina o valor da própria vazão:

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

Sendo:

q_m : vazão mássica dos gases de exaustão (kg/s)

C_d : coeficiente de descarga

β : razão entre os diâmetros da placa de orifício, no caso 0,333

ε : fator de expansão, obtido através da Tabela A.12 da norma

d : diâmetro interno da placa de orifício (m)

Δp : diferença de pressão lida no manômetro (kg/m.s²)

ρ_1 : massa específica dos gases de exaustão, aproximada para o ar, devido às baixas concentrações das outras substâncias

Como o fluido manométrico utilizado foi a água, substituindo o valor de Δp ($\rho_{\text{água}} * g * \Delta h$) na equação (3.1), obtém-se:

$$q_m = \frac{C_d}{\sqrt{1-\beta^4}} * \varepsilon * \frac{\pi}{4} * d^2 * \sqrt{2 * \rho_{\text{água}} * g * \Delta h * \rho_{\text{ar}}} \quad (3.2)$$

Sendo:

$\rho_{\text{água}}$: massa específica da água na temperatura ambiente (kg/m^3)

g : aceleração da gravidade (m/s^2)

Δh : variação da altura do fluido lida no manômetro (m)

ρ_{ar} : massa específica do ar (kg/m^3) na temperatura (T , em graus Celsius) da placa de orifício, calculada por meio da seguinte equação (ÇENGEL,2008):

$$\rho_{\text{ar}} = 0,0028 * T + 0,774 \quad (3.3)$$

Para determinar o valor do coeficiente de descarga que depende de β e do número de Reynolds (Re_D), foram utilizados os dados da Tabela A.2 da norma. Como nela não constam valores para $\beta = 0,333$, construiu-se um polinômio ($R^2 = 0,9993$) que relacionasse C_d com Re_D com base nos valores conhecidos da tabela, obtendo-se a seguinte equação:

$$C_d = -95393 * \left(\frac{1}{Re_D}\right)^2 + 73,761 * \frac{1}{Re_D} + 0,5993 \quad (3.4)$$

O número de Reynolds (Re_D) foi calculado da seguinte maneira:

$$Re_D = \frac{V * D}{\nu} \quad (3.5)$$

Sendo:

V : velocidade de escoamento dos gases de exaustão (m/s)

D : diâmetro da chaminé (m)

ν : viscosidade cinemática dos gases de exaustão (m^2/s), calculada de acordo com a temperatura (T , em graus Celsius) dos gases de exaustão na placa de orifício por meio da seguinte equação (ÇENGEL, 2008):

$$\nu = 7 * 10^{-11} * (T^2) + 1 * 10^{-7} * (T) + 1 * 10^{-5} \quad (3.6)$$

Uma vez atribuídas equações para cálculo do coeficiente de descarga e dos demais parâmetros apresentados na equação (3.2), resta apenas determinar o valor do coeficiente de expansão (ϵ). Este, depende da razão (κ) entre o calor específico dos gases de exaustão a pressão constante (c_p) e o calor específico dos gases a volume constante (c_v). Ambos foram calculados de acordo com as seguintes equações (ÇENGEL, 2008):

$$c_p = a + b * T + c * T^2 + d * T^3 \quad (3.7)$$

$$c_v = c_p - R \quad (3.8)$$

Sendo “a”, “b”, “c” e “d” os coeficientes para a substância considerada, no caso do trabalho, como os gases de exaustão foram aproximados para o ar, esses

valores são $a = 28,94$, $b = 4,147 \cdot 10^{-3}$, $c = 3,191 \cdot 10^{-6}$ e $d = -1,965 \cdot 10^{-9}$. R é a constante universal dos gases e devido às unidades tanto de c_p quanto de c_v (J/mol.K), o seu valor utilizado foi de 8,314 J/mol.K. Por esse mesmo motivo, a temperatura (T) nesse caso foi utilizada em K.

Como pode ser percebido pelas equações apresentadas anteriormente, para o cálculo da vazão mássica (q_m) é necessário determinar o valor do coeficiente de descarga (C_d) que depende de Re_D e este, por sua vez, depende do valor de q_m . Portanto, o valor de q_m pode ser obtido apenas pelo método de iteração, e para isso foi atribuído um valor inicial para a vazão mássica e utilizou-se a ferramenta Solver do programa Microsoft Office Excel 2013® para calcular o seu real valor.

3.1.7. Cálculo do tempo espacial

O tempo espacial é a razão entre o volume de vazios do catalisador e a vazão volumétrica dos gases de entrada, ou seja:

$$\tau = \frac{V_{\text{vazios}}}{q_V} * 3,6^* \quad (3.9)$$

Sendo:

τ : tempo espacial (s)

V_{vazios} : volume de vazios do catalisador, 1,8543 L (item 3.1.4)

q_V : vazão volumétrica dos gases de entrada (m^3/h)

*3,6 é o fator de transformação de unidades do volume de vazios e da vazão volumétrica para que o tempo espacial esteja em segundos.

A vazão volumétrica dos gases de entrada foi determinada através da razão entre a sua vazão mássica e a sua massa específica, sendo esta calculada através da equação (3.3) e neste caso a temperatura utilizada para o cálculo foi à montante do catalisador. No entanto, como essa equação é para o ar a 1 atm, foi necessário transformar a vazão volumétrica para a pressão atmosférica local (P_{atm} , em atm), por meio da seguinte equação:

$$q_V = \frac{q_m}{\rho_{\text{ar}}} * \frac{1}{P_{\text{atm}}} \quad (3.10)$$

Os valores de P_{atm} foram obtidos por meio da estação meteorológica Campinas-Taquaral, administrada pela CETESB e disponibilizada pelo programa QUALAR dessa agência (CETESB,2017), para o período de realização dos experimentos, ou seja, de 17/07/2017 a 22/09/2017.

3.1.8. Segurança do Processo

Pode-se perceber que um importante insumo para o processo é a energia elétrica, principalmente em relação à vaporização do tolueno, aquecimento e fornecimento do ar de combustão. Visando a segurança do processo, optou-se por montar um sistema que promovesse a inertização do leito catalítico e do evaporador em caso de interrupção do fornecimento de energia.

Esse sistema é composto por tubulações de teflon com ¼ ” de diâmetro interno, sendo uma delas com uma extremidade conectada ao cilindro de nitrogênio e a outra na entrada de uma válvula (V-403) solenoide energizada normalmente aberta (NA); e a outra tubulação conectada na saída da válvula solenoide, com uma derivação para o evaporador e outra para o leito catalítico. Uma válvula (V-401) reguladora de pressão foi utilizada para garantir que o sistema permanecesse pressurizado durante todos os experimentos.

3.1.9. Medidor de Hidrocarbonetos Totais

Um analisador de hidrocarbonetos totais composto por detector de ionização de chama (Thermo Scientific™, modelo 51-i-LT Total Hydrocarbon Analyzer/FID) foi utilizado para determinar as concentrações de tolueno à montante e à jusante do catalisador.

Acontece que para o funcionamento deste equipamento, além da corrente de amostra, é necessário fornecer ar pressurizado e hidrogênio. Para isso, um compressor (C-501) (Schulz, modelo MSV6/30) e um cilindro de hidrogênio foram empregados nesse sistema.

Outra importante peculiaridade do analisador é que deve ser evitada a presença de umidade e altas temperaturas dos gases a serem analisados no mesmo. Assim, foram construídos dois condensadores (TC-501 e TC-502) para que ambas as amostragens (montante e jusante) tivessem a sua umidade removida antes de seguirem ao equipamento. Da mesma forma, para o ar do compressor foram instalados quatro filtros, sendo o primeiro e o quarto constituídos por sílica gel; o segundo e o terceiro por carvão ativado. Mesmo com esses controles, na entrada do equipamento também havia um leito de cloreto de cálcio, utilizado como um indicativo de umidade.

Devido à baixa vazão das amostras, ocasionada pela alta perda de carga no condensador, foi necessário instalar uma derivação do ar fornecido pelo compressor para complementar a vazão da linha de amostragem conectada ao analisador.

Para critérios de cálculos, instalou-se um rotâmetro (IF-502) (TopTrac, modelo 822-13-OV1-PV1-V1) na linha de ar e outro (IF-501) na linha de amostragem antes da junção das mesmas, sendo que ambos foram devidamente calibrados por meio de um medidor primário de fluxo gasoso denominado *Drycall* (Bios Int. Corp., modelo DC-Lite).

A Figura 3.7 ilustra todo esse sistema montado para analisar as correntes de entrada e saída de gases do catalisador. Sendo A: Analisador; B: Filtros de ar; C: Condensadores; D: Rotômetros.

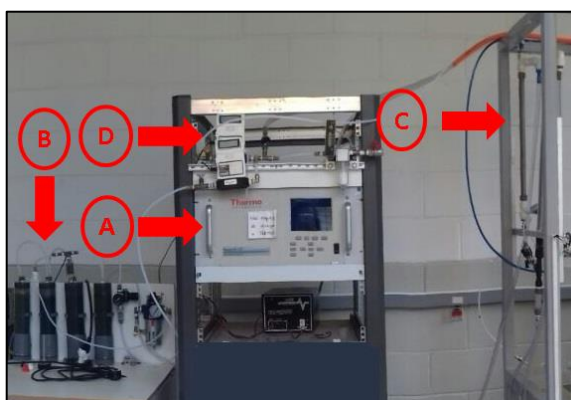


Figura 3.7 - Analisador de Hidrocarbonetos Totais

3.1.10. Cálculo do percentual de degradação

Para o cálculo do percentual de degradação do tolueno, equação (3.11), foram utilizadas as concentrações do composto à montante e à jusante do leito catalítico, medidas através do sistema de amostragem especificado no item anterior.

$$X = \left(\frac{C_m - C_j}{C_m} \right) * 100 \quad (3.11)$$

Sendo:

X: percentual de degradação do tolueno (%)

C_m : Concentração de tolueno à montante (ppm base volumétrica)

C_j : Concentração de tolueno à jusante (ppm base volumétrica)

Entretanto, o analisador de hidrocarbonetos totais fornece o valor da concentração de carbono na amostra e por isso foi necessário corrigir o valor para as condições do tolueno. Devido também à necessidade de se utilizar um ar de diluição no sistema de amostragem, aplicou-se um fator de diluição para cada leitura feita. Dessa forma, as concentrações à montante e à jusante do leito catalítico podem ser escritas como:

$$C_m = \frac{C_{mFID}}{7} * \frac{1}{f_0} \quad (3.12)$$

$$C_j = \frac{C_{jFID}}{7} * \frac{1}{f_0} \quad (3.13)$$

$$f_0 = \frac{\dot{V}_{AM}}{(\dot{V}_{AM} + \dot{V}_{AR})} \quad (3.14)$$

Sendo:

C_{mFID} : concentração de hidrocarbonetos à montante, lida no analisador (ppm base volumétrica)

C_{jFID} : concentração de hidrocarbonetos à jusante, lida no analisador (ppm base volumétrica)

f_0 : fator de diluição

\dot{V}_{AM} : vazão volumétrica da amostra lida no rotâmetro 1 (L/min)

\dot{V}_{AR} : vazão volumétrica de ar de diluição lida no rotâmetro 2 (L/min)

3.1.11. Amostragem de NO_x

A metodologia utilizada para amostragem de NO_x foi o Método 7 - Determinação de Emissões de NO_x em Fontes Estacionárias da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA (U.S., 1971), um método do tipo primário, cuja concentração de NO_x é determinada colorimetricamente, através de um espectrofotômetro UV/Vis.

Esse método pode ser dividido em 4 principais etapas sequenciais:

- Preparo da solução absorvente
- Construção da curva de calibração
- Amostragem no processo
- Preparo e análise da amostra

Nos subtópicos a seguir, encontra-se um resumo de cada etapa principal, descrito de acordo com os subitens do método citado anteriormente.

3.1.11.1. Preparo da solução Absorvente

Para o preparo da solução absorvente, foram adicionados 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado em um balão volumétrico de 1 L contendo água destilada e deionizada, o conteúdo agitado e em seguida adicionados 6 mL de solução de peróxido de hidrogênio (3% em massa) no balão, completando o seu volume com água destilada e deionizada.

Vale ressaltar que, devido às características desta solução, foi necessário prepara-la uma vez por semana e mantê-la protegida da luz e do calor.

3.1.11.2. Construção da curva de calibração

A curva de calibração foi construída com base em cinco amostras contendo massas conhecidas de NO_2 (0 μg , 100 μg , 200 μg , 300 μg e 400 μg). Essas amostras foram preparadas com uma solução padrão de KNO_3 (1 mL da solução equivale a 100 μg de NO_2) e a solução absorvente descrita anteriormente. Dessa forma, percebe-se que foi necessário construir uma curva de calibração a cada semana de experimentos.

Antes de medir a absorbância de cada amostra preparada, foi determinado o comprimento de onda adequado para a leitura. Para isso, no espectrofotômetro de feixe duplo (marca Shimadzu, modelo UV-1800), obteve-se um espectro entre 400 e 415 nm, com uma solução padrão de KNO_3 , contendo 200 μg de NO_2 , na célula de amostra e uma em branco na de referência. O comprimento de onda no qual a maior absorbância foi obtida na varredura, foi o utilizado para as demais leituras, tanto das amostras contendo massas conhecidas de NO_2 , quanto para as coletadas no processo.

Com os valores da absorbância de cada amostra contendo massas conhecidas de NO_2 , foi possível construir uma curva de calibração composta pela absorbância no eixo das abcissas e a massa de NO_2 no eixo das ordenadas através do método dos mínimos quadrados.

3.1.11.3. Amostragem

Uma vez preparada a solução absorvente e calibrado o espectrofotômetro, o próximo passo é realizar a amostragem no processo para cada ponto experimental trabalhado. Para tal, precisou-se montar todo o trem de amostragem, conforme ilustra a Figura 3.8.

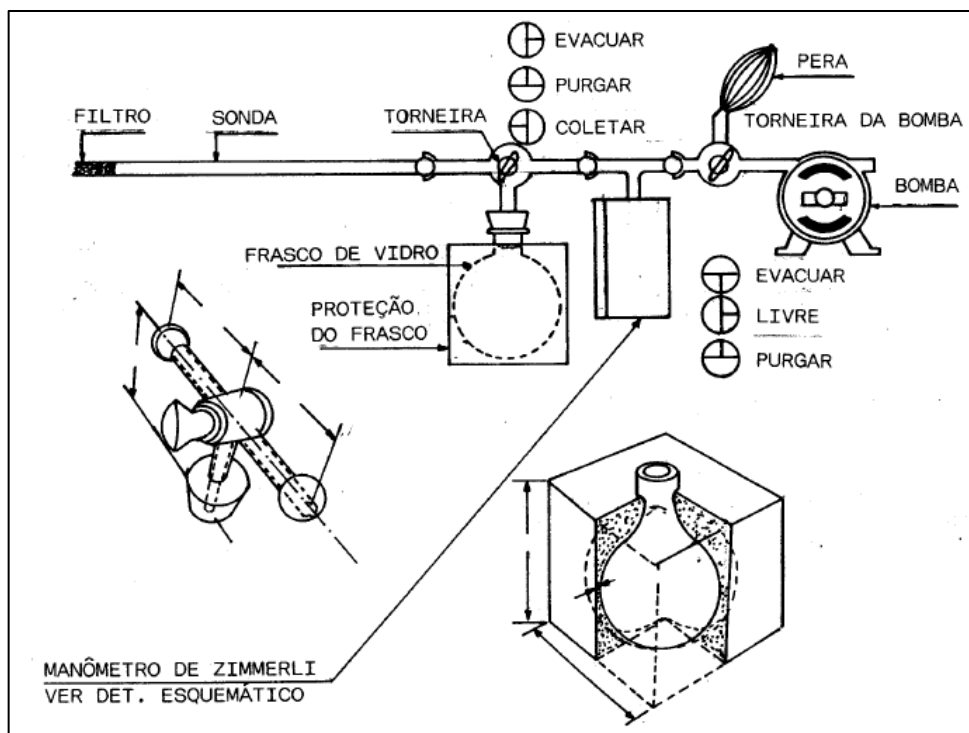


Figura 3.8 - Trem de amostragem (U.S., 1971; CETESB, 1992)

Como o processo em questão não emite material particulado, optou-se por não instalar o filtro na extremidade da sonda. Além disso, para o procedimento de purga da sonda, a pera foi substituída pela própria bomba de vácuo, acelerando esse processo. As demais partes do trem de amostragem foram utilizadas tais como constam no esquema apresentado acima, sendo elas: duas válvulas do tipo três vias; uma sonda de teflon com a extremidade de aço inox, ambos com diâmetro interno de 1/4"; um balão volumétrico (frasco de vidro) de 2L com uma proteção; uma bomba de vácuo (EOS Value, modelo VE245ND, capacidade de $3 \cdot 10^{-1}$ Pa) capaz de produzir um vácuo de no mínimo 75 mmHg; um manômetro de Zimmerli.

Em relação ao manômetro, devido à dificuldade de encontrar fornecedores que o comercializassem, o mesmo foi construído no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais da UNICAMP pelo autor deste trabalho e o seu orientador, e para isso, utilizou-se a própria patente de Adolph Zimmerli

(ZIMMERLI, 1937) e mercúrio como fluido interno do equipamento. Vale ressaltar que esse manômetro fornece uma medida direta do vácuo feito no balão volumétrico de 2 L com uma precisão de 1 mmHg. Uma ilustração da patente, bem como do manômetro construído encontram-se no Anexo 1 e no Apêndice A.

Após montar todo este aparato, foram feitas as amostragens, seguindo orientação da norma que para cada situação de processo são necessárias três coletas, com um intervalo de quinze minutos entre cada uma. Além disso, para cada coleta anotou-se os valores da temperatura de saída e a vazão mássica dos gases de exaustão, bem como a temperatura ambiente para efeito de futuros cálculos da concentração de NO_x na corrente de saída da chaminé.

A amostragem consistiu em primeiramente realizar vácuo de no mínimo 75 mmHg no balão contendo 25 mL da solução absorvente, alinhando as válvulas três vias na posição “Evacuar”. Uma vez garantido o vácuo mínimo no balão, observado pelo manômetro de Zimmerli, anotou-se esse valor e purgou-se a sonda de amostragem já devidamente posicionada na saída da chaminé do equipamento, alinhando ambas as válvulas três vias para a posição “Purgar”. Através do aumento de temperatura percebido na parede de toda a sonda, garantiu-se que toda ela estivesse contaminada com os gases de exaustão. Por fim, a válvula três vias do balão foi alinhada para a posição “Coletar” e a amostra foi coletada, aguardando o tempo de vinte segundos para que a pressão interna do balão fosse equalizada com a atmosférica.

Após a coleta, o balão foi desconectado do trem de amostragem - com a sua válvula alinhada para a posição purgar - e agitado por cinco minutos, sendo depois mantido em repouso por no mínimo 16 horas até que fosse iniciada a etapa de preparo e análise dessa amostra.

3.1.11.4. Preparo e Análise da Amostra

Passado o tempo de repouso determinado pelo método, iniciou-se o preparo das amostras coletadas. Depois de agitar o balão por dois minutos, foi medida a sua pressão interna por meio de um manômetro de mercúrio e a temperatura ambiente através de um termômetro de mercúrio. Então, o conteúdo do balão foi transferido para outro com a capacidade de 50 mL, e a fim de garantir que toda a amostra teria sido retirada do balão, o mesmo foi lavado com água destilada e

deionizada, essa água adicionada ao balão de 50 mL e o seu volume foi completado também com água destilada e deionizada.

Proseguiu-se o procedimento de preparo, elevando o pH da solução para um valor entre 9 e 12 por meio da adição de NaOH 1N, previamente preparada em laboratório. Então, com o auxílio de uma pipeta, foram adicionados 25 mL da solução em um béquer, deixando-o em banho-maria até que todo o seu conteúdo líquido fosse evaporado.

Uma vez terminado esse procedimento, foram adicionados 4 mL de ácido fenoldissulfônico ao conteúdo seco, triturando-o com um bastão de vidro até que não fosse percebida a presença de sólidos, adicionando, após isso, 1 mL de água destilada e deionizada e quatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. O béquer voltou ao banho-maria por mais três minutos e então adicionou-se 20 mL de água destilada e deionizada. Por fim, o pH da solução foi novamente elevado, porém desta vez com hidróxido de amônio concentrado e para um valor de 10. Todo o conteúdo foi transferido para um balão de 100mL e o mesmo foi completado com água destilada e deionizada.

Assim, cada amostra foi analisada no espectrofotômetro com o mesmo procedimento utilizado para a elaboração da curva de calibração.

3.1.12. Cálculo da concentração de NO_x

De posse dos dados coletados em cada amostragem de NO_x, tais como: temperatura ambiente; temperatura e vazão dos gases de exaustão; pressão absoluta final e inicial do balão; temperatura absoluta inicial e final do balão, foram feitos os cálculos necessários para determinar a concentração de NO_x para cada situação de processo.

Inicialmente, é necessário padronizar o volume da amostra para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), base seca, de acordo com a seguinte equação:

$$V_{an} = \frac{T*(V_f - V_a)}{P} * \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right) \quad (3.15)$$

Sendo:

V_{an}: volume da amostra nas CNTP, base seca (NmL)

T: temperatura absoluta, 273 K

P: pressão absoluta padrão, 760 mmHg

V_f: volume do frasco de coleta (mL)

V_a: volume da solução absorvente, 25 mL

P_f: pressão absoluta final do balão de coleta (mmHg)

P_i: pressão absoluta inicial do balão de coleta (mmHg)

T_f: temperatura absoluta final do balão de coleta (K)

T_i: temperatura absoluta inicial do balão de coleta (K)

Para determinar a massa de NO_x, foi utilizada a equação obtida através da curva de calibração construída para cada solução absorvente preparada, conforme já detalhado no item 3.1.11.2. De uma maneira geral, essa equação pode ser representada por:

$$m = a * Abs \quad (3.16)$$

Sendo:

m: massa de NO_x obtida pela curva de calibração (μg)

a: coeficiente angular da reta obtida na curva de calibração (μg)

Abs: absorvância medida por meio do espectrofotômetro UV-Vis

No entanto, como descrito anteriormente no item 3.1.11.4, durante o preparo da amostra para posterior análise no espectrofotômetro UV-Vis, apenas metade da quantidade coletada na amostragem é utilizada na análise. Por isso, é necessário corrigir o valor através da seguinte equação:

$$m_{NOx} = 2 * m \quad (3.17)$$

Sendo:

m_{NOx}: massa total de NO_x contida na amostra dos gases de exaustão (μg)

Uma vez padronizado o volume de amostra e calculada a massa de NO_x contida na mesma, calcula-se a concentração por meio da equação (3.18):

$$C_{NOx} = 1000 * \frac{m_{NOx}}{V_{an}} \quad (3.18)$$

Sendo:

C_{NOx}: concentração de NO_x nas CNTP, base seca (mg/Nm³).

3.2. Experimentos

Ribeiro (2017) avaliou o desempenho do incinerador catalítico em questão para temperaturas à montante do catalisador de 270 °C, 300 °C, 330 °C e 360 °C, e

concentrações de tolueno de 800 ppm (base volumétrica), 1600 ppm (base volumétrica), 2400 ppm (base volumétrica), e percebeu que uma das peculiaridades do equipamento é o fato de que para baixas concentrações, é necessário se operar com altas temperaturas à montante do catalisador para atingir um percentual de degradação próximo de 100 % com tempos espaciais reduzidos.

Por isso, neste trabalho optou-se por avaliar o comportamento do equipamento, operando com baixas concentrações de tolueno (220, 430 e 640 ppm, base volumétrica), com diferentes temperaturas à montante do catalisador (390, 360, 330, 300 e 270 °C), variando o tempo espacial, de acordo com as conversões obtidas, e determinando a concentração de NO_x dos gases de exaustão, para cada conjunto de experimento.

Na tabela 3 estão mostrados todos os conjuntos de experimentos realizados para avaliação dos parâmetros de processo e da concentração de NO_x. É importante ressaltar que os mesmos estão em ordem cronológica de realização e que para cada conjunto foram obtidos no mínimo quatro pontos.

Tabela 3.2 - Conjunto de experimentos realizados

Experimento	T_{montante} (°C)	C_m (ppm, base volumétrica)	Amostragem de NO_x (n° amostras)
1	390	640	2
2	390	220	2
3	390	430	2
4	360	220	2
5	360	430	2
6	360	640	2
7	330	430	2
8	330	220	2
9	330	640	2
10	270	640	0*
11	300	640	0*
12	300	430	0*
13	300	220	0*
14	270	220	0*
15	270	430	0*

* Devido aos baixos valores de concentração de NO_x encontrados para os experimentos anteriores a esses, optou-se por não medir esse parâmetro para as temperaturas de 270 °C e 300 °C.

Além dessa série de experimentos, outros dois específicos foram realizados com o intuito de investigar a temperatura na qual o percentual de

degradação de tolueno seria no mínimo 95 %, assim como o comportamento da concentração de NO_x em relação à temperatura à jusante (T_j) do leito, a fim de entender o efeito da temperatura na formação de NO_x nesse tipo de processo.

Para o primeiro caso, foram fixados os parâmetros tempos espacial e concentração de tolueno, em 0,052 s e 430 ppm (base volumétrica) respectivamente. A temperatura à montante do catalisador variou de 130 °C a 330 °C, iniciando-se do menor para o maior valor, a fim de garantir que não houvesse nenhum ponto na colmeia catalítica com temperatura maior do que a pretendida. Para as temperaturas de 270 e 330 °C optou-se por utilizar os mesmos valores obtidos no experimento 15 e 7, respectivamente, de acordo com a Tabela 3 e, portanto, os mesmos não foram repetidos.

Em relação à análise do comportamento da concentração de NO_x quanto à T_j, foram avaliados seis pontos, mantendo-se constante a temperatura à montante do catalisador (T_m), em 330 °C, o tempo espacial, em 0,050 s, e variando a T_j de 300 a 550 °C através da elevação da vazão de entrada de tolueno no sistema. A Tabela 4 resume esse conjunto de experimentos feitos.

Tabela 3.3 - Parâmetros para Experimento de NO_x

Experimento	T _m (°C)	τ (s)	T _j (°C)
1			300
2			350
3	330	0,050	400
4			450
5			500
6			550

3.3. Procedimento Experimental

Para a realização de cada ponto experimental especificado no item anterior, foi necessário seguir uma série de etapas para o correto funcionamento do incinerador catalítico.

Primeiramente, o compressor C-201 e as resistências do leito catalítico foram ligadas, ajustando-se a corrente de cada uma por meio do VARIAC JC-301, acompanhando o valor da temperatura à montante do catalisador por meio do

termopar TE-301. Em seguida, o compressor C-101 e as resistências do evaporador foram ligadas, as suas correntes ajustadas por meio do módulo regulador de potência JC-101.

Enquanto as temperaturas não eram atingidas, ligou-se o monitor contínuo de hidrocarbonetos totais para que o mesmo se estabilizasse e estivesse pronto para medir a concentração à montante do catalisador a partir do momento em que fosse injetado o tolueno.

Uma vez atingida a temperatura de 200 °C na saída do evaporador e à montante do catalisador e com o monitor contínuo de COV estabilizado, iniciou-se a injeção de tolueno por meio da bomba B-101 com uma vazão específica para o ponto a ser trabalhado, ajustando-a até que fosse atingida a concentração desejada à montante do catalisador.

Assim que fosse atingido o estado estacionário para os valores de concentração, temperatura e tempo espacial desejados, inverteu-se a posição da válvula V-501 a fim de amostrar o efluente do leito catalítico.

Por fim, após a estabilização do valor de concentração fornecido pelo monitor contínuo de COV, retornou-se a posição da válvula V-501 para amostragem do afluente e garantia de que o valor da concentração à montante do catalisador era o mesmo daquele ponto experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados encontrados após a realização dos experimentos, iniciando-se pela determinação da temperatura para uma degradação mínima de 95 % do tolueno, seguida da avaliação das variáveis de processo e da emissão de tolueno para cada concentração à montante do catalisador trabalhada. Por fim, encontram-se os resultados das concentrações de NO_x medidas em todos os pontos experimentais e no estudo da sua relação com a temperatura à jusante do catalisador.

4.1. Temperatura para um mínimo de 95 % de degradação de tolueno

Para determinação da temperatura mínima na qual houvesse uma degradação de tolueno de pelo menos 95 %, foram utilizados doze pontos ao todo, iniciando-se com uma temperatura à montante de 130 °C, variando-a inicialmente em um intervalo de 20 °C até que fosse percebida uma tendência de elevação brusca do percentual de degradação, para que então esse intervalo fosse diminuído para aproximadamente 10 °C (pontos 7 e 8) e 5 °C (pontos 9 e 10). Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.

Tabela 4.1 - Resultados experimentais para determinação da temperatura de degradação mínima

Ponto	C_m (ppm, base vol.)	τ (s)	T_m (°C)	X (%)
1	432	0,051	130,3	5,85
2	438	0,052	149,6	6,85
3	435	0,052	170,7	8,08
4	434	0,051	190,1	8,36
5	431	0,052	210,3	9,31
6	427	0,052	230,2	10,17
7	438	0,052	250,3	16,44
8	427	0,052	259,5	21,81
9	425	0,052	265,2	28,91
10	434	0,052	270,0	96,63
11	434	0,050	300,1	97,86
12	438	0,051	330,5	98,94

Ao longo de todos os experimentos, procurou-se manter constante a concentração de tolueno à montante do catalisador e o tempo espacial, em 430 ppm (base volumétrica) e 0,052 s, respectivamente.

O cálculo do tempo espacial foi feito por meio da equação 3.9 e os parâmetros envolvidos, bem como os seus valores estão representados na Tabela C1 do Apêndice C.

De posse desses resultados apresentados acima, foi possível obter a curva característica do catalisador, que está representada na Figura 4.1, para avaliar a sua temperatura mínima de operação para um percentual de degradação de tolueno acima de 95 %.

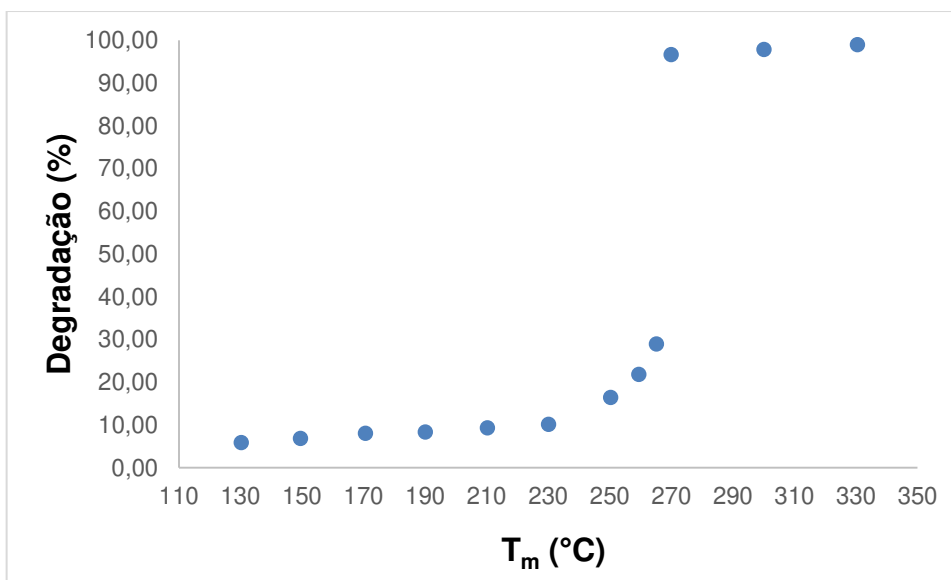


Figura 4.1 - Gráfico para determinação da temperatura na qual o percentual de degradação é de no mínimo 95%

Percebe-se, através dos pontos 9 e 10 da Tabela 5 (temperaturas de 265,2 °C e 270,0 °C, e conversões de 28,91 % e 96,63 %, respectivamente) e suas representações no gráfico acima, que a temperatura na qual atinge-se um percentual de degradação de tolueno de no mínimo 95 %, obtida experimentalmente para o catalisador utilizado no processo, é de 270 °C. Esse valor, assim como o comportamento da curva apresentado acima condizem com outros estudos encontrados na literatura para esse tipo de catalisador e composto orgânico volátil (TIDAHY et al., 2007; KIM; SHIM, 2009; OJALA et al., 2011).

Quando o equipamento opera com altas concentrações (acima de 2000 ppm, base volumétrica) de tolueno, as temperaturas à jusante do catalisador se

elevam muito, a ponto de se aproximarem da sua T_{Tamman} (641 °C), podendo desativá-lo (RIBEIRO, 2017).

Esse valor de temperatura encontrado neste trabalho é fundamental para o estabelecimento dos parâmetros de processo, uma vez que, nessas condições, é necessário que o processo opere com baixas temperaturas à montante do catalisador. No entanto, esse valor deve ser de no mínimo 270 °C para que seja garantido um percentual de degradação de 95 % do tolueno.

Vale ressaltar que Ribeiro (2017) demonstrou em seus resultados que para altas concentrações de tolueno é possível se trabalhar com uma T_m de 270 °C e obter resultados de percentual de degradação próximos de 100 % com um tempo espacial consideravelmente baixo (0,074 s).

4.2. Degradação do tolueno

4.2.1. Variáveis de Processo

Uma vez determinada a temperatura na qual o catalisador atinge um percentual de degradação de no mínimo 95 %, foi necessário analisar a influência da temperatura à montante na degradação de tolueno, para diferentes concentrações do composto orgânico volátil e tempos espaciais de operação.

Os resultados obtidos com a concentração de tolueno de 640 ppm (base volumétrica), bem como os parâmetros utilizados para cálculo do tempo espacial, encontram-se disponíveis nas Tabelas D1 A D10 do Apêndice D deste trabalho.

No gráfico apresentado na Figura 4.2, são resumidos esses resultados apresentados nestas tabelas. É possível perceber que para 640 ppm (base volumétrica) o comportamento das curvas de 270 °C, 300 °C e 330 °C são semelhantes quanto ao decaimento brusco da degradação a partir de um determinado tempo espacial. Contudo, para 360 °C e 390 °C não se percebe isso, pois mesmo operando com um tempo espacial de 0,038 s, o que corresponde a uma vazão de 175,40 m³/h (360,1 °C e 929,5 hPa) e 170,81 m³/h (388,6 °C e 939,8 hPa) de ar, respectivamente, foram obtidos percentuais de degradação de tolueno acima de 98 %.

Além disso, nesse mesmo gráfico é possível notar que para a menor temperatura possível de operação, de acordo com a temperatura de degradação

mínima de 95 % (270 °C), foi alcançado um elevado valor de degradação de tolueno com um tempo espacial de 0,056 s, equivalente a uma vazão de 120,09 m³/h (270,2 °C e 939,9 hPa) de ar.

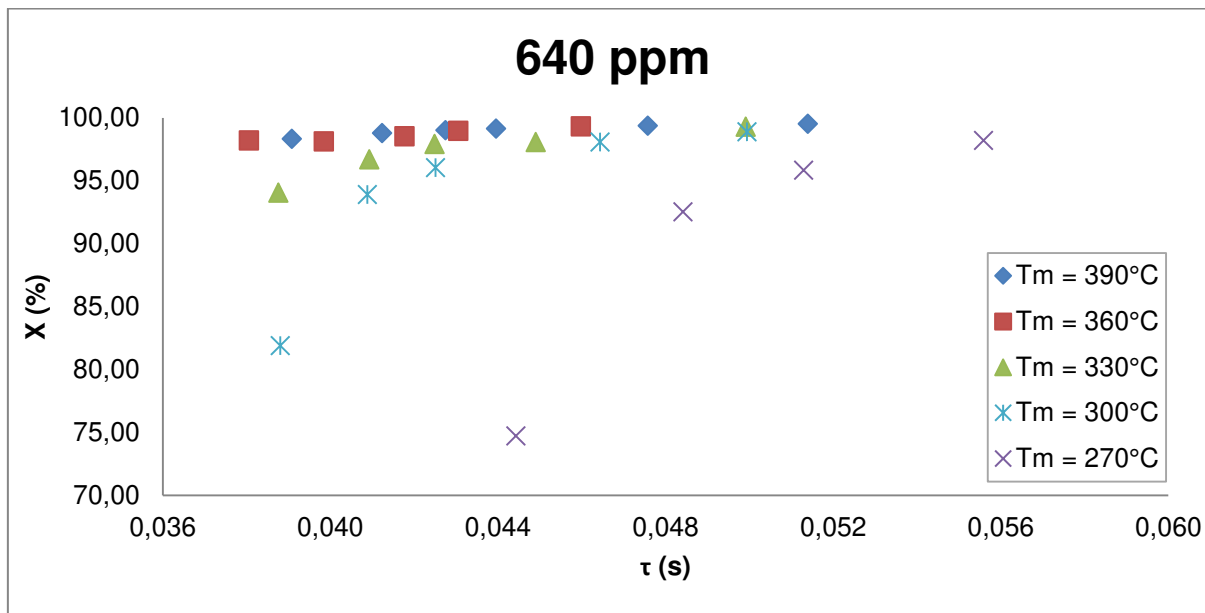


Figura 4.2 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 640ppm (base volumétrica)

No gráfico da Figura 4.3, é ilustrado um resumo dos resultados obtidos para a concentração de 430 ppm (base volumétrica). Todos esses valores e os parâmetros utilizados para cálculo do tempo espacial encontram-se nas Tabelas D11 a D20.

Semelhante ao gráfico anterior apresentado, para essa concentração não foi possível observar uma queda no percentual de degradação de tolueno para as temperaturas de 360 °C e 390 °C, ainda que o equipamento estivesse operando com tempos espaciais baixos como 0,039 s. Dessa mesma forma, percebe-se uma queda repentina no percentual de degradação, a partir de um certo valor de tempo espacial, para as temperaturas de 270 °C, 300 °C e 330 °C.

Ainda assim, com um tempo espacial de 0,060 s e uma vazão de ar de 110,8 m³/h (270,7 °C e 938,4 hPa), foi atingido um percentual de degradação de 98,78 % para uma temperatura à montante do catalisador igual a 270 °C, ou seja, o valor mínimo a ser operado. No entanto, é importante observar que nessa concentração foram necessários maiores tempos espaciais em relação à anterior para que se atingisse um percentual de degradação acima de 98 %.

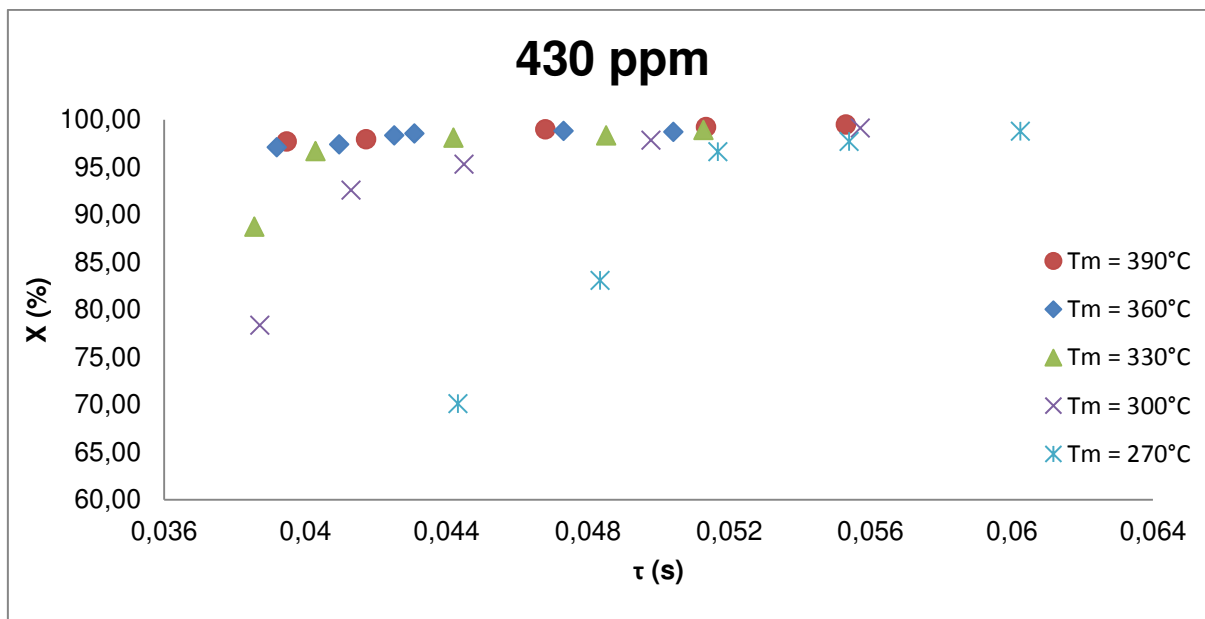


Figura 4.3 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 430ppm (base volumétrica)

Em relação à concentração de 220 ppm (base volumétrica), ao observar o gráfico da Figura 4.4 que sintetiza os resultados obtidos, constata-se que o comportamento das curvas não é o mesmo do que as de 640 e 430 ppm (base volumétrica), uma vez que em todas as temperaturas trabalhadas houve uma queda acentuada da degradação a partir de um certo valor de tempo espacial. Ademais, exceto para a temperatura de 270 °C, os percentuais de degradação atingidos ao longo de cada tempo espacial ficaram muito próximos para as temperaturas com as quais se operou nos experimentos.

Mesmo para altas temperaturas (390 °C e 360 °C), um percentual de degradação próximo de 98 % foi alcançada apenas a partir de um tempo espacial igual a 0,048 s, equivalente a 138,00 m³/h (390,2 °C e 941,3 hPa; 359,4 °C e 936,6 hPa), valor bastante inferior ao de 170 m³/h obtido com as demais concentrações. Todavia, nota-se que apesar da necessidade de se operar com valores mais altos de tempo espacial, elevados valores de percentual de degradação são atingidos inclusive para baixas concentrações de tolueno, como 220 ppm (base volumétrica).

Todos os resultados desta condição experimental, bem como os parâmetros utilizados para o cálculo do tempo espacial estão representados nas Tabelas D21 a D30 do Apêndice D.

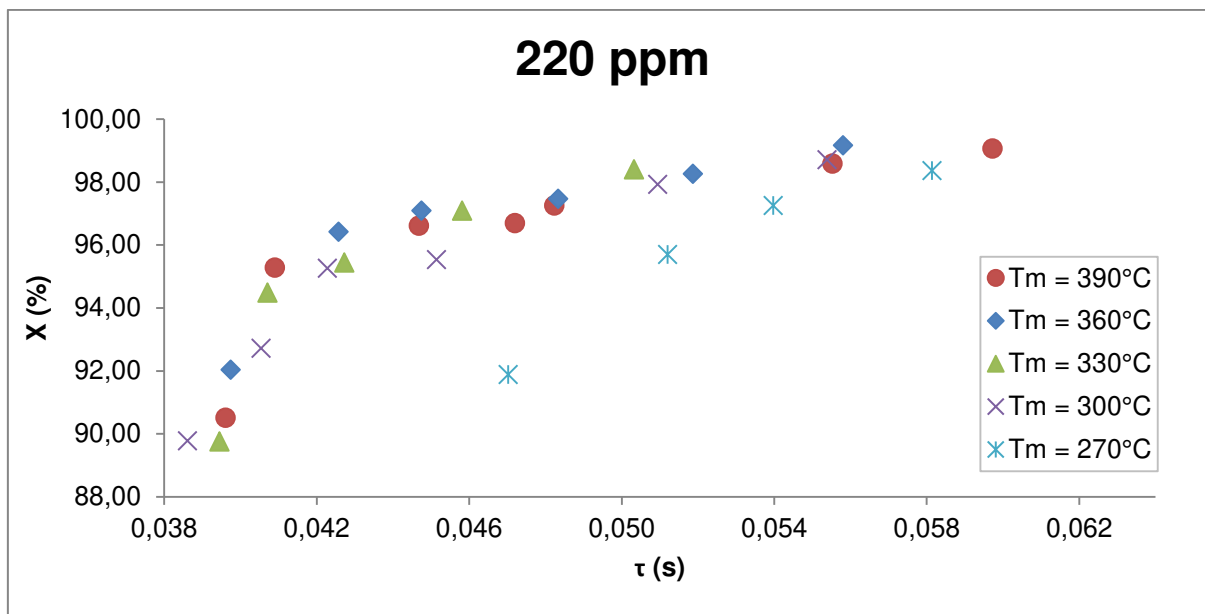


Figura 4.4 – Percentual de degradação de tolueno versus tempo espacial para diferentes temperaturas a 220 ppm (base volumétrica)

Através destes gráficos apresentados anteriormente, percebe-se que quanto maior for a vazão de gás com poluentes, e conseqüentemente menor o tempo espacial em operação, ocorre um decaimento do percentual de degradação, independente da temperatura e concentração trabalhadas. Outra importante característica é que, para quase todas as combinações dos parâmetros de processo, existe um tempo espacial no qual o valor do percentual de degradação diminui de tal forma que o equipamento não atende aos requisitos legais de controle de poluição.

Esse valor de tempo espacial foi definido por Ribeiro (2017) como tempo espacial crítico ($\tau_{\text{crítico}}$) e devido à sua grande importância na avaliação do incinerador catalítico, foi determinado para cada conjunto de experimentos realizados neste trabalho. Os resultados podem ser vistos na Tabela E1 do Apêndice E e estão representados graficamente na Figura 4.5. Neste trabalho, o $\tau_{\text{crítico}}$ é o tempo espacial no qual o percentual de degradação do tolueno é de 98 %.

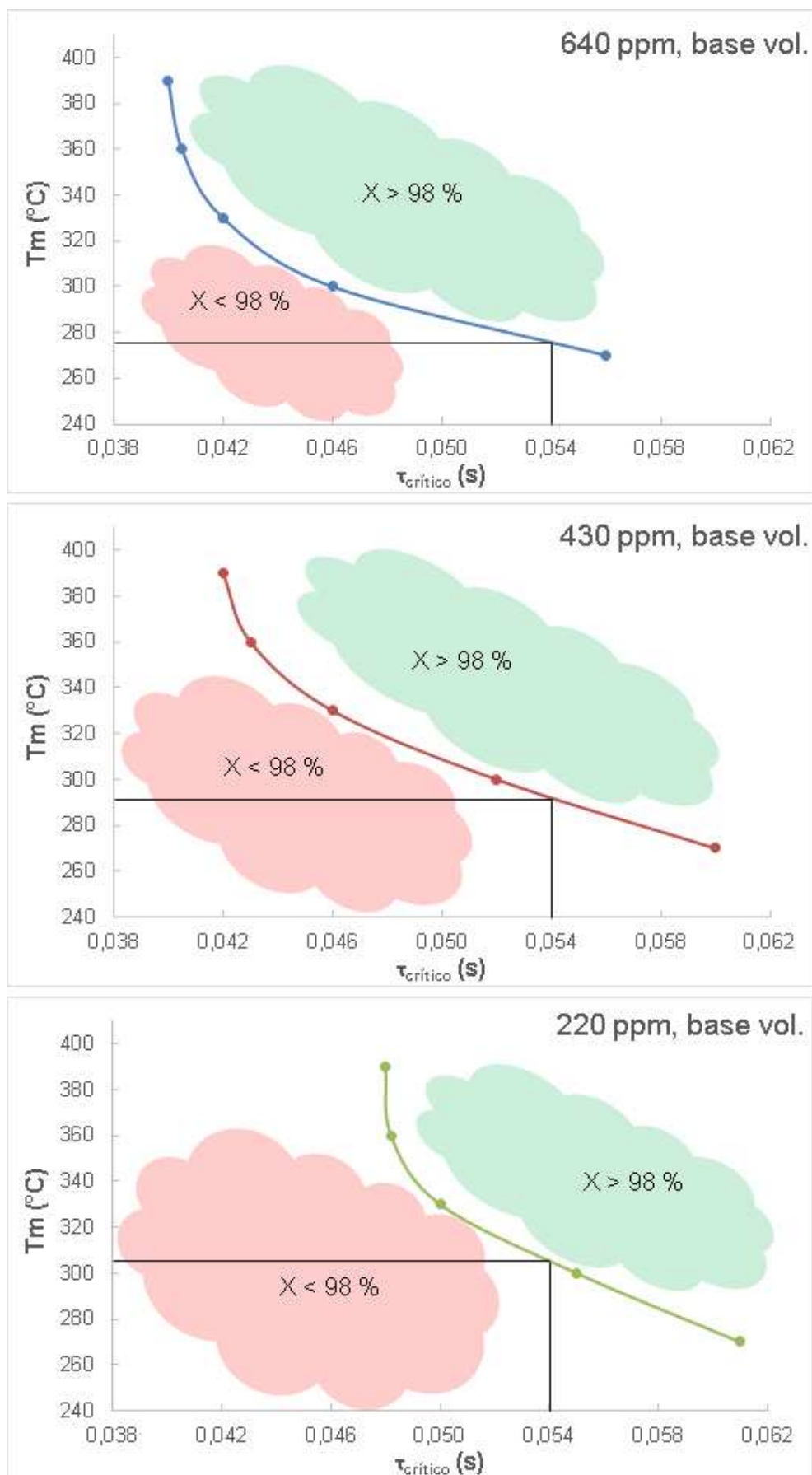


Figura 4.5 – $\tau_{\text{crítico}}$ em relação à T_m para cada C_m utilizada

Como esperado, o comportamento das curvas de $\tau_{\text{crítico}}$ é semelhante para as três concentrações trabalhadas. Nota-se que há um decaimento exponencial desse valor de acordo com a temperatura de operação, à montante do catalisador, demonstrando a alta dependência do processo em relação a esse parâmetro.

Essa dependência ocorre devido ao fato de que uma maior temperatura à montante do catalisador implica em maior taxa de reação e, conseqüentemente, eleva-se o percentual de degradação de tolueno (KAMAL; RAZZAK, HOSSAIN, 2016). Porém, como pode ser visto nos gráficos da Figura 4.5, existe um certo ponto na combinação de $\tau_{\text{crítico}}$ e temperatura à montante do catalisador que uma elevação desta não implica em uma significativa alteração no valor daquele parâmetro, isso para as três concentrações utilizadas.

Em ambos os gráficos estão destacadas as regiões abaixo e acima da curva de $\tau_{\text{crítico}}$ para cada concentração, sendo que abaixo desta estão os pontos cujos percentuais de degradação são menores do que 98 % e acima as que são maiores do que esse valor. Além disso, percebe-se que para um mesmo valor de tempo espacial crítico, a temperatura à montante do catalisador que garante um percentual de degradação de no mínimo 98 % é diferente para cada concentração, sendo menor para 640 ppm (base volumétrica) e consideravelmente maior para a menor concentração trabalhada (220 ppm, base volumétrica).

Dessa forma, como industrialmente o que acontece é uma variação constante da concentração de COV à montante do catalisador, se faz necessária uma lógica de controle para o equipamento, envolvendo não só as temperaturas à montante e à jusante do catalisador, como também a vazão de ar. Isso levaria o processo a um ponto ótimo de operação, minimizando os custos com energia necessária para manter os valores de temperatura à montante do catalisador e mantendo elevados valores de percentual de degradação, de acordo com cada concentração de entrada.

4.2.2. Taxa de emissão de tolueno

Quando se trata de equipamentos utilizados para controle ambiental, como é o caso do incinerador catalítico em questão, é importante que além de uma avaliação do percentual de degradação, seja feita uma análise do valor da taxa de emissão do poluente tratado.

Conforme apresentado no item anterior, para condições de processo com uma concentração de 220 ppm (base volumétrica) de tolueno a montante do catalisador, foram obtidos os menores valores de percentual de degradação. Assim, optou-se por realizar uma análise das taxas de emissão de tolueno para todas as condições de processo trabalhadas e avaliar possíveis diferenças de valores entre as concentrações.

Dessa forma, através dos resultados experimentais obtidos, foram calculados esses valores para cada temperatura e concentração à montante do catalisador utilizadas nos experimentos, analisando-os em relação ao tempo espacial.

Os parâmetros utilizados para o cálculo da taxa de emissão de tolueno, assim como os resultados obtidos para cada condição de processo encontram-se nas Tabelas F1 a F15 do Apêndice F. Nos gráficos das Figuras 4.6 a 4.10, esses resultados são ilustrados.

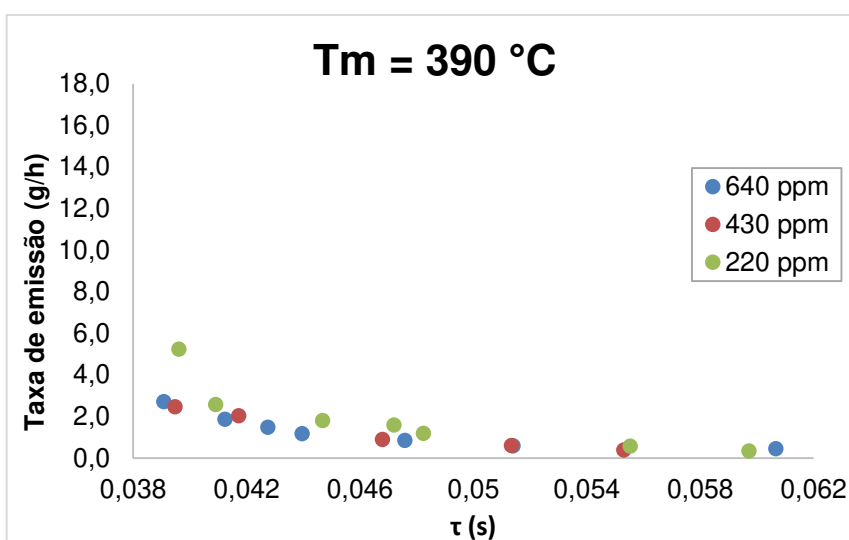


Figura 4.6 - Taxa de emissão de tolueno para Tm = 390°C

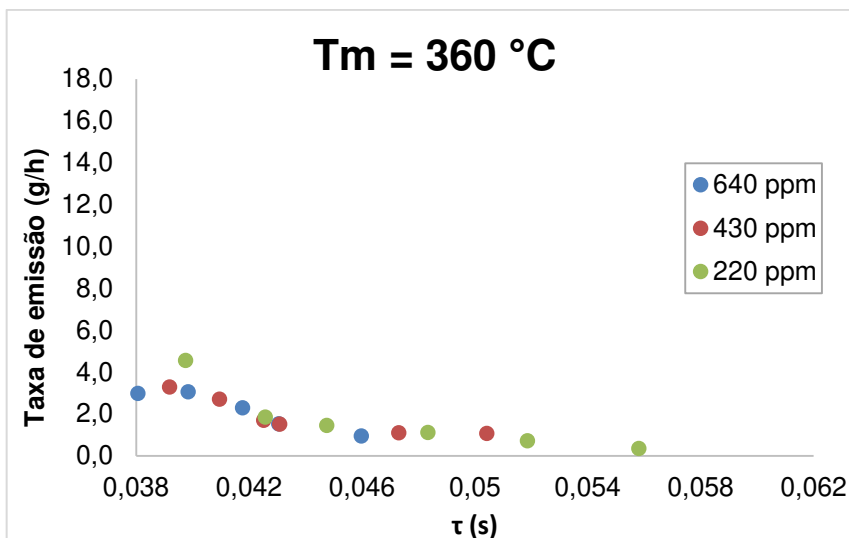


Figura 4.7 - Taxa de emissão de tolueno para Tm = 360°C

Analisando os dois gráficos apresentados acima, percebe-se que para as temperaturas de 390 °C e 360 °C a montante do catalisador as taxas de emissão de tolueno são semelhantes para todas as concentrações e tempos espaciais utilizados nos experimentos. Isso ocorre devido aos elevados valores de temperatura que possibilitam uma maior taxa de reação e conversões próximas a 100 %, ou seja, quase que completa oxidação do tolueno para toda a faixa de tempo espacial trabalhada.

A partir de uma temperatura de 330 °C a montante do catalisador, já é possível perceber uma certa diferença na taxa de emissão de cada concentração para tempos espaciais menores (entre 0,038 s e 0,042 s), como consequência de menores conversões obtidas nessa faixa de operação.

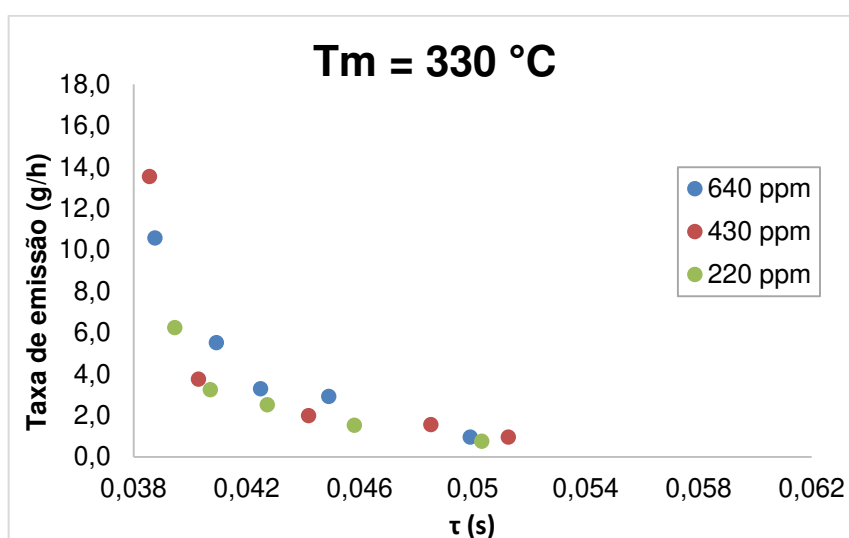


Figura 4.8 - Taxa de emissão de tolueno para Tm = 330°C

Para as temperaturas de 300 °C e 270 °C nota-se uma elevada diferença na taxa de emissão de tolueno praticamente em toda a faixa de tempo espacial utilizada nos experimentos. Nessas condições de processo, o valor do percentual de degradação diminui de maneira brusca a partir de um determinado tempo espacial e devido às diferenças de concentrações de tolueno a montante do catalisador, ocorre essa variação na taxa de emissão do composto.

É importante ressaltar que no gráfico de 270 °C a montante do catalisador não aparecem os resultados obtidos para tempos espaciais menores que 0,047 s, pois os mesmos extrapolam o limite da escala gráfica (0 a 18 g/h), fixada para todos os gráficos para uma melhor visualização e comparação do comportamento das curvas das diversas temperaturas.

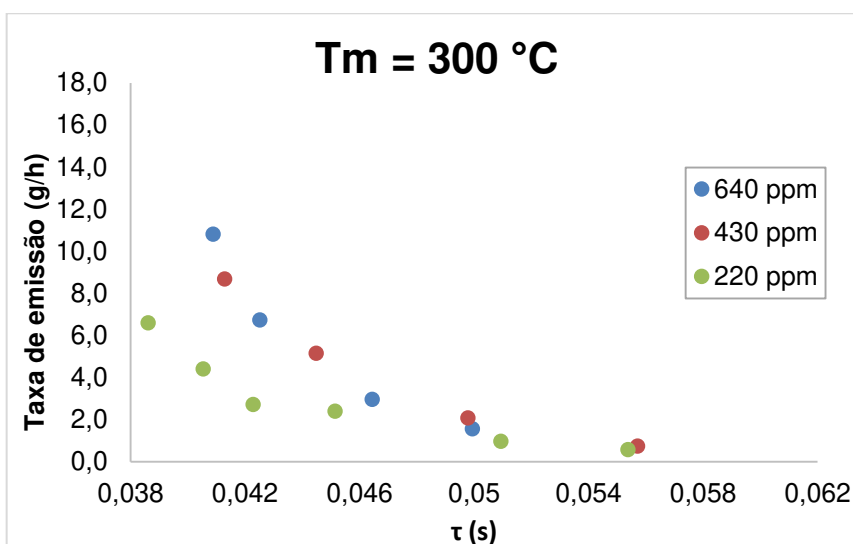


Figura 4.9 - Taxa de emissão de tolueno para Tm = 300°C

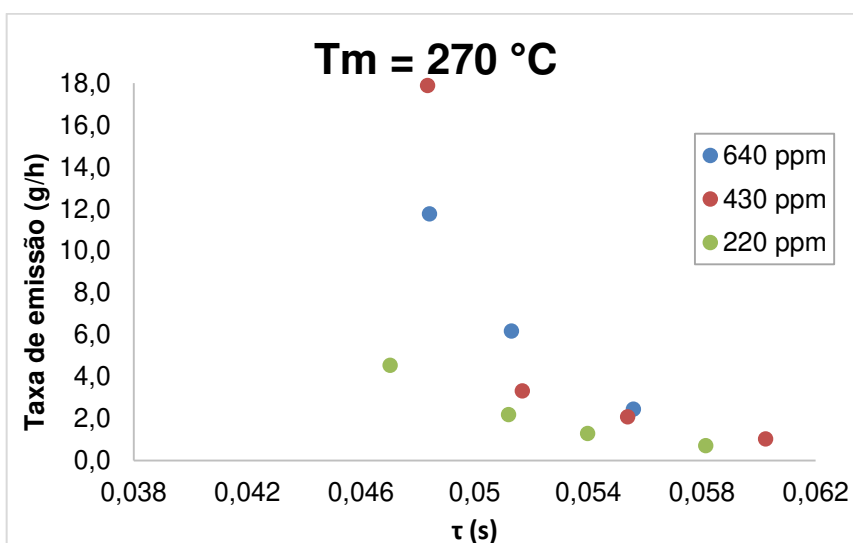


Figura 4.10 - Taxa de emissão de tolueno para Tm = 270°C

Os valores de taxa de emissão de tolueno obtidos para todas as condições de processo são relativamente baixas. O maior resultado obtido dentre todos os pontos com percentual de degradação de tolueno acima de 95 % foi o de 6,737 g/h (0,059 t/ano) para uma concentração e temperatura a montante do catalisador de 640 ppm (base volumétrica) e 300°C, respectivamente, um tempo espacial de 0,043 s e uma degradação de 96,04%.

Para efeito de comparação, conforme exposto no item 2.1.1 deste trabalho, no Estado de São Paulo, o Decreto nº52.469, de 12 de Dezembro de 2007 determina que estabelecimentos que possuem uma taxa de emissão de COV igual ou superior a 40 t/ano estão sujeitos a critérios de compensação ambiental (SÃO PAULO,2007).

No entanto, cabe ressaltar que este é um valor aplicado a todas as emissões da empresa e não apenas relativa ao equipamento de controle de emissão de COV.

Nos Estados Unidos, a legislação ambiental – utilizada como modelo para criação de muitas leis no Brasil – não determina também um valor fixo de limite de emissão para COV em geral, mas o atribui individualmente, de acordo com cada tipo de processo e substância a ser tratada. Porém, dentre os diversos limites determinados pela legislação, o mais restritivo encontrado foi de 10 t/ano (USA,2007).

4.2.3. Concentração de NO_x

Os resultados das concentrações de NO_x para cada conjunto de parâmetros de processo estão representados na Tabela 6. Devido à importância do fator temperatura quanto à formação de NO_x em processos de oxidação, optou-se por incluir a temperatura à jusante do catalisador na análise, uma vez que este parâmetro de processo está diretamente relacionado com a temperatura dos gases de exaustão, utilizada no cálculo de cada concentração do poluente.

Tabela 4.2 – Resultados da amostragem de NO_x para os conjuntos experimentais

C_m (ppm, base vol.)	T_m (°C)	T_j (°C)	τ (s)	[NO_x] (mg/Nm³)
640	390,5	401,8	0,044	4,940
640	392,4	370,3	0,111	<2*
640	360,1	378,2	0,038	7,442
640	360,5	372,4	0,046	<2*
640	329,2	344,0	0,041	10,16
640	330,5	349,0	0,050	8,430
430	390,9	377,6	0,039	2,245
430	390,6	386,2	0,055	<2*
430	359,2	353,9	0,043	5,859
430	360,3	357,3	0,047	3,899
430	330,3	318,2	0,040	<2*
430	330,5	328,4	0,051	<2*
220	390,0	353,0	0,041	4,083
220	388,1	352,8	0,045	4,398
220	360,4	320,8	0,043	3,787
220	360,0	331,3	0,056	2,719
220	330,1	294,4	0,041	6,149
220	329,4	298,9	0,050	<2*

*Valores abaixo do limite inferior de detecção do método (2 mg/Nm³)

Acontece que os valores obtidos para a concentração de NO_x foram muito baixos, inclusive para alguns pontos ficaram abaixo do limite inferior de detecção do método (2 mg/Nm³) utilizado neste trabalho. Além disso, não é possível notar nenhuma tendência de formação de óxidos de nitrogênio em relação à concentração de tolueno utilizada ou ao tempo espacial e até mesmo à temperatura à jusante do catalisador. Importante ressaltar que esses resultados foram obtidos, mesmo trabalhando com excesso de ar em todos os pontos experimentais.

Comparando esses resultados com a Resolução CONAMA n°382, de 26 de Dezembro de 2006 que define limites de emissão de alguns poluentes, dentre eles os NO_x, para processos de geração de calor a partir da combustão externa de gás natural, o valor mais restrito encontrado é de 200 mg/Nm³ (BRASIL,2006). Sendo assim, percebe-se que o processo de incineração catalítica de COV, para as condições trabalhadas neste trabalho, apresenta resultados com baixa concentração de NO_x.

Este é um importante resultado encontrado para a tecnologia de incineração catalítica, uma vez que aliado às altas conversões de tolueno alcançadas

para diversas condições de processo experimentadas neste trabalho, torna-a uma alternativa ao tratamento de COV.

4.3. Concentração de NO_x em relação à T_j

Os resultados alcançados para as concentrações de NO_x, descritos anteriormente, ocorreram para condições de processo nas quais foram utilizadas baixas concentrações de tolueno à montante do catalisador e, conseqüentemente, com baixos valores de temperatura à jusante do mesmo.

Por isso, optou-se por realizar um teste composto por diversas T_j, até valores próximos à T_{Tammen}, para verificar se haveria alguma emissão de NO_x nessas condições de processo e analisar a relação deste parâmetro com a concentração do poluente.

Os resultados dos experimentos encontram-se na Tabela 7 e os parâmetros utilizados para o cálculo do tempo espacial estão na Tabela G1 do Apêndice G.

Tabela 4.3 - Resultados para concentração de NO_x e relação à T_j

Ponto	C _m (ppm, base vol.)	τ (s)	T _m (°C)	T _j (°C)	[Nox] (mg/Nm ³)
A	221	0,050	329,4	298,9	<2
B	634	0,050	330,5	349,0	8,427
C	1147	0,050	330,5	401,7	6,087
D	1614	0,050	330,1	452,4	12,65
E	2040	0,050	330,2	500,7	6,164
F	2670	0,050	330,8	560,3	<2

Apesar dos altos valores de T_j, alcançados por meio de elevadas concentrações como 2670 ppm (base volumétrica), todas as concentrações de NO_x obtidas apresentaram valores muito baixos, da mesma forma como ocorreu para todos os conjuntos experimentais realizados para a avaliação do percentual de degradação de tolueno.

Como era de se esperar, o mecanismo de formação de NO_x térmico não se destaca nesse tipo de processo, uma vez que até mesmo para altos valores de concentração não foram atingidos valores de temperatura à jusante que se aproximassem daqueles necessários para a ocorrência deste tipo de mecanismo

(BAUKAL JR e COLANNINO, 2001). Da mesma forma, os mecanismos do tipo *prompt* e do combustível não se justificariam devido ao fato de não conter compostos organonitrogenados no tolueno; já o primeiro é possível que seja o principal responsável pela formação, ainda que baixa, de óxidos de nitrogênio no processo de incineração catalítica.

5. CONCLUSÕES

O incinerador catalítico utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente quanto à degradação do tolueno em todas as concentrações avaliadas nos experimentos, sendo obtidos valores de degradação acima de 98%, trabalhando-se com tempos espaciais inferiores a 0,060s. Ainda em relação ao percentual de degradação de tolueno, percebe-se que a temperatura à montante do catalisador é uma importante variável de processo, uma vez que interfere diretamente na eficiência do equipamento.

Quanto ao tempo espacial, nota-se que quanto menor o seu valor, maior a dificuldade de se manter elevados valores de percentual de degradação de tolueno, para todas as concentrações utilizadas. Além disso, foi possível determinar diversos valores de tempo espacial crítico para cada concentração trabalhada, notando-se que, para um mesmo valor de tempo espacial, quanto menor for a concentração de tolueno, maior será a temperatura à montante do catalisador necessária para se manter um percentual de degradação mínimo de 98%.

Outro resultado fundamental obtido neste trabalho foi a determinação da temperatura mínima de operação à montante do catalisador (270°C) para que seja garantido um percentual de degradação de no mínimo 95%.

Para critérios de estratégia de controle de processo a ser adotada, essas informações obtidas são essenciais e deverão ser consideradas nesse próximo passo de desenvolvimento da tecnologia.

Em termos de emissões resultantes do processo de oxidação do tolueno, conclui-se que, para as condições de processo utilizadas ao longo dos experimentos, a geração de óxidos de nitrogênio (NO_x) e a emissão de compostos orgânicos voláteis na chaminé do equipamento são desprezíveis quando comparadas a parâmetros estabelecidos na legislação brasileira e internacional.

Este estudo possibilitou a investigação e determinação dos valores das variáveis de processo a serem considerados para diversas condições de processo, com o objetivo de se atingir o valor mínimo de 95% de degradação de tolueno.

Tendo em vista tais colocações, é possível afirmar que a incineração catalítica é uma promissora alternativa às tecnologias de controle de emissões de COV de fontes industriais utilizadas atualmente. Além disso, vale ressaltar que o catalisador utilizado no equipamento é o mesmo empregado em automóveis, ou seja, está facilmente disponível para futuras aplicações industriais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de tornar essa tecnologia aplicável industrialmente, propõe-se que sejam investigados outros pontos relevantes ao processo, tais como:

- Avaliar a possibilidade de ocorrência de sinterização do catalisador mesmo em processos com temperaturas à montante e à jusante inferiores à T_{Tamman} ;
- Avaliar a eficiência de oxidação do incinerador catalítico para outras classes de COV e suas misturas;
- Avaliar diferentes arranjos para a disposição do catalisador no leito catalítico, visando uma possível recuperação de calor;
- Implementar um processo de recuperação de calor dos gases de exaustão;
- Construir uma malha de controle, considerando as variáveis de processo estudadas neste trabalho e operando o processo em malha fechada;
- Determinar as concentrações dos COV nos processos industriais;
- Avaliar a eficiência de oxidação de COV por outros catalisadores comerciais e em desenvolvimento, visando uma possível diminuição de custo;
- Determinar o motivo pelo qual a partir de um determinado valor de $\tau_{\text{crítico}}$, a T_m não possui influência nesse parâmetro;
- Avaliar o tempo de campanha do catalisador e a possibilidade de recuperação do metal após a sua exaustão.

7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 5167-2:2003**: Medição de vazão de fluidos por dispositivos de pressão diferencial inseridos em condutos forçados de seção transversal circular - Parte 2: Placas de orifício. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

Adolph Zimmerli. **Manometer**. US nº US6335636A, 11 fev. 1936, 30 mar. 1937.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY'S (Eua). **Toxicological profile for toluene**. Atlanta: Atsdr, 2017. 496 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp56.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

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

ALI, Arshid M. *et al.* Strong synergism between gold and manganese in an Au–Mn/triple-oxide-support (TOS) oxidation catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 489, p.24-31, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.006>.

ALVIM, Débora Souza *et al.* Main ozone-forming VOCs in the city of Sao Paulo: observations, modelling and impacts. **Air Quality, Atmosphere & Health**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.421-435, 22 ago. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11869-016-0429-9>.

ARGYLE, Morris; BARTHOLOMEW, Calvin. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.145-269, 26 fev. 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal5010145>.

ASSEBBAN, Mhamed *et al.* Catalytic complete oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapor deposited cobalt oxide. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 262, p.1252-1259, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.093>.

ATKINSON, Roger. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, Riverside, USA, v. 34, p.2063-2101, 01 ago. 1998.

BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 212, n. 1-2, p.17-60, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00843-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00843-7).

BASTOS, S.s.t. et al. Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 180, n. 1, p.148-154, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.049>.

BAUKAL JR, C. E.; COLANNINO, J. Pollutant Emissions. In: BAUKAL JR, C. E.; SCHWARTZ, E. R. **The John Zink Combustion Handbook**. Tulsa, Oklahoma: CRC Press, 2001. Cap. 6, p. 800.

BEDIA, J. et al. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 94, n. 1-2, p.8-18, 1 fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.015>.

BETTA, Ralph A. dalla. Catalytic combustion gas turbine systems: the preferred technology for low emissions electric power production and co-generation. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 35, n. 1-2, p.129-135, mar. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00139-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00139-3).

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, B., et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 1^a. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2002. Cap. 1, p. 2-6.

BRASIL. **Lei nº 6938, 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, 31 ago. 1981.

BRASIL. Resolução Conama nº 005, de 15 de junho de 1989. **Dispõe Sobre O Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar - Pronar**: Complementada pelas Resoluções nº 03, de 1990, nº 08, de 1990, e nº 436, de 2011. Brasília, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em: 10 out. 2017.

BRASIL. Resolução Conama nº 003, de 28 de junho de 1990. **Dispõe Sobre Padrões de Qualidade do Ar, Previstos no Pronar**: · Complementa a Resolução no 5/89. Brasília, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 10 out. 2017.

BRASIL. Resolução Conama nº 382, de 26 de dezembro de 2006. **Estabelece Os Limites Máximos de Emissão de Poluentes Atmosféricos Para Fontes Fixas.:** Complementada pela Resolução nº 436, de 2011.. Brasília, 02 jan. 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>. Acesso em: 11 out. 2017.

BRASIL. Resolução Conama nº 436, de 22 de dezembro de 2011. **Estabelece Os Limites Máximos de Emissão de Poluentes Atmosféricos Para Fontes Fixas Instaladas Ou Com Pedido de Licença de Instalação Anteriores A 02 de Janeiro de 2007.:** Complementa as Resoluções nº 05/1989 e nº 382/2006.. Brasília, 26 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>>. Acesso em: 11 out. 2017.

CARABINEIRO, S.A.C. et al. Catalytic oxidation of toluene on Ce–Co and La–Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 244, p.161-171, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.018>.

CERULLO, HERCULES; SATO, MAURO KAZUO; SOGABE, MILTON NORIO. Plano de redução de emissão de fontes estacionárias: PREFE 2014 / CETESB. CETESB. São Paulo, p. 202. 2014. (ISBN 978-85-61405-80-9).

CHEN, X. et al. Exotemplated copper, cobalt, iron, lanthanum and nickel oxides for catalytic oxidation of ethyl acetate. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 1, n. 4, p.795-804, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.019>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **L9.229**: Dutos e chaminés de fontes estacionárias - determinação de óxidos de nitrogênio: método de ensaio. 1 ed. São Paulo, 1992. 10 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Plano de redução de emissão de fontes estacionárias [recurso eletrônico] : PREFE. CETESB**. São Paulo, p. 202. 2014. (ISBN 978-85-61405-80-9).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Guia de melhor Tecnologia Prática Disponível**. CETESB. São Paulo, p. 198. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2017**. CETESB. São Paulo, p. 198. 2018. (ISBN 978-85-9467-047-2). Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 16 mai. 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do Ar: QUALAR**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/>>. Acesso em: 03 nov. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2016**. CETESB. São Paulo, p. 198. 2017. (ISBN 978-85-9467-013-7). Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>. Acesso em: 03 nov. 2017.

ÇENGEL, Y. A.. **Introduction of Thermodynamics and Heat Transfer**. New York: Mcgraw-hill, 2008.

EUROPEAN SPACE AGENCY. Eduspace. **Definição de poluição atmosférica**, 2014. Disponível em:

<https://www.esa.int/SPECIALS/Eduspace_Global_PT/SEM1DEMJ74G_0.html>.

Acesso em: 10 Outubro 2017.

FUJIMOTO, T. M. **Oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ e TiO₂/Pd**. Unicamp. Campinas. 2014.

GÓMEZ-GARCÍA, M.a.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A.. Pollution by nitrogen oxides: An approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.445-467, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.006>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004001503>>. Acesso em: 16 out. 2017.

GU, Dasa et al. Airborne observations reveal elevational gradient in tropical forest isoprene emissions. **Nature Communications**, [s.l.], v. 8, p.15541-15548, 23 maio 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15541>.

HAYHURST, A.n.; VINCE, I.m.. Nitric oxide formation from N₂ in flames: The importance of “prompt” NO. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.35-51, jan. 1980. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285\(80\)90014-3](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(80)90014-3).

HE, Chi et al. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeO_x catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 147, p.156-166, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.039>.

HE, By Jun-jun et al. Thermally Induced Deactivation and the Corresponding Strategies for Improving Durability in Automotive Three-Way Catalysts. **Johnson Matthey Technology Review**, [s.l.], v. 60, n. 3, p.196-203, 1 jul. 2016. Johnson Matthey. <http://dx.doi.org/10.1595/205651316x691960>.

HOSSEINI, Maryam et al. Comparative sonochemically synthesis of CeO₂-doped Pd/clinoptilolite and Pd/Al₂O₃ nanocatalysts used in total oxidation of toluene at low temperatures for polluted air treatment. **Process Safety And Environmental**

Protection, [s.l.], v. 106, p.309-318, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.030>.

HUANG, Shaoyong; ZHANG, Changbin; HE, Hong. Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 139, n. 1-2, p.15-23, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.020>.

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.

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

JOUNG, Hea-jung et al. Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 290, p.267-273, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.066>.

KAMAL, Muhammad Shahzad; RAZZAK, Shaikh A.; HOSSAIN, Mohammad M.. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 140, p.117-134, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>.

KHAN, Faisal I.; GHOSHAL, Alope Kr.. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal Of Loss Prevention In The Process Industries**, Usa, v. 1, n. 13, p.527-545, jan. 2000.

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

KOSUSKO, Michael; NUNEZ, Carlos M.. Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation. **Journal Of The Air & Waste Management Association**. New York, p. 254-259. Fev. 1990.

KUCHTA, Joseph M.. **Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries - A Manual**. Washington: Bulletin/us Dept. Of The Interior, Bureau Of Mines, 1985. 68 p.

LABSYNTH. Ficha de Informação de Produtos Químicos. **FISPQ's UNICAMP**, 2009. Disponível em: <<https://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20Toluol.pdf>>. Acesso em: 12 Outubro 2017.

LAKSHMANAN, Pandian et al. Total oxidation of propene over Au/xCeO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the CeO₂ loading and the activation treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 96, n. 1-2, p.117-125, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.009>.

LI, Jia Wei et al. Removal of formaldehyde over Mn_xCe_{1-x}O₂ catalysts: Thermal catalytic oxidation versus ozone catalytic oxidation. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 26, n. 12, p.2546-2553, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.030>.

LIN, Liang-yi; WANG, Chenyeh; BAI, Hsunling. A comparative investigation on the low-temperature catalytic oxidation of acetone over porous aluminosilicate-supported cerium oxides. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 264, p.835-844, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.042>.

LIOTTA, L.f.. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 100, n. 3-4, p.403-412, 20 out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023>.

MATĚJOVÁ, Lenka et al. Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 443-444, p.40-49, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.018>.

MARTINS, Cristiane Aparecida; FERREIRA, Marco Aurélio. CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE NO_x NA COMBUSTÃO. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6., 2010, Campina Grande. **Anais**. Rio de Janeiro: Abcm, 2010. p. 1 - 11.

MARČIULAITIENÈ, E. et al. The characteristics of BTEX concentration in various types of environment in the Baltic Sea Region, Lithuania. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.4162-4173, 9 dez. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-8204-x>. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11356-016-8204-x.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2017.

MMA. **Poluentes Atmosféricos**, 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos#Hidrocarbonetos>>. Acesso em: 28 Setembro 2017.

MORETTI, Edward C. Reduce VOC and HAP Emissions. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 1, n. 1, p.30-40, jun. 2002. Mensal.

MOULIJN, J.a; VAN DIEPEN, A.e; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable?. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 212, n. 1-2, p.3-16, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x\(00\)00842-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-860x(00)00842-5).

MUSIALIK-PIOTROWSKA, Anna. Destruction of trichloroethylene (TCE) and trichloromethane (TCM) in the presence of selected VOCs over Pt-Pd-based catalyst. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 119, n. 1-4, p.301-304, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.059>.

NAGAMATO, R. et al. Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis pela Técnica da Incineração Catalítica. **Revista Eletrônica Multidisciplinar Pindorama do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA**, Eunápolis, v. I, n. 01, Agosto 2010.

OJALA, Satu et al. Catalysis in VOC Abatement. **Topics In Catalysis**, [s.l.], v. 54, n. 16-18, p.1224-1256, 8 set. 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11244-011-9747-1>.

POLING, Bruce E. et al. Physical and Chemical Data. In: GREEN, Don W.; PERRY, Robert H.. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 8. ed. New York: Mcgraw-hill, 2008. Cap. 2. p. 103-411.

QU, Zhenping et al. Low-temperature catalytic oxidation of toluene over nanocrystal-like Mn–Co oxides prepared by two-step hydrothermal method. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 52, p.31-35, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.03.035>.

RANGEL, Leonardo Paes; BÜCHLER, Pedro Maurício. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 6, p.957-963, 08 set. 2005.

RIBEIRO, Bárbara Maria Borges. **Desenvolvimento de incinerador catalítico para redução de emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

RIVAS, B. de et al. Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 129, p.225-235, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.026>.

ROCHETTO, U. L. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO₂/UV**. Unicamp. Campinas. 2012.

ROMANO, J. **Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros - Município de São Paulo - SP 2013-2014**. Setor de Amostragem e Análise da Qualidade do Ar - CETESB. São Paulo, p. 19. 2016.

ROOKE, Joanna C. et al. Hierarchically nanostructured porous group V b metal oxides from alkoxide precursors and their role in the catalytic remediation of VOCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 162, p.300-309, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.056>.

RUI, Zebao et al. Anodic Alumina Supported Pt Catalyst for Total Oxidation of Trace Toluene. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 22, n. 8, p.882-887, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2014.06.011>.

SÃO PAULO. Decreto nº 52.469, de 12 de dezembro de 2007. **Altera A Redação de Dispositivos do Regulamento Aprovado Pelo Decreto Nº 8.468, de 8 de Setembro de 1976, Que Dispõe Sobre O Controle da Poluição do Meio Ambiente, Confere Nova Redação Ao Artigo 6º do Decreto Nº 50.753, de 28 de Abril de 2006, e Dá Providências Correlatas.** São Paulo, Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2007/decreto-52469-12.12.2007.html>>. Acesso em: 11 out. 2017.

SÃO PAULO. Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013. **Estabelece Novos Padrões de Qualidade do Ar e Dá Providências Correlatas.** São Paulo, Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>>. Acesso em: 11 out. 2017.

SAQER, Saleh M.; KONDARIDES, Dimitris I.; VERYKIOS, Xenophon E.. Catalytic oxidation of toluene over binary mixtures of copper, manganese and cerium oxides supported on γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 103, n. 3-4, p.275-286, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.001>.

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

SHEN, Qun et al. Hollow MnO_x-CeO₂ mixed oxides as highly efficient catalysts in NO oxidation. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 322, p.46-55, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.148>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717303285>>. Acesso em: 16 out. 2017.

SILLMAN, Sanford. **OVERVIEW: TROPOSPHERIC OZONE, SMOG AND OZONE-NO_x-VOC SENSITIVITY.** Disponível em: <<http://www-personal.umich.edu/~sillman/Sillman-webOZONE.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

SZWARC, A. et al. **Redução da emissão evaporativa do veículo em movimento e no reabastecimento de combustível.** XXII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. São Paulo: Blucher Engineering Proceedings. 2014. p. 835-849.

TABAKOVA, T. et al. Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au–Pd catalysts supported on Fe-modified ceria. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 260, p.133-141, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.099>.

TANG, Wenxiang et al. Porous Mn–Co mixed oxide nanorod as a novel catalyst with enhanced catalytic activity for removal of VOCs. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 56, p.134-138, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.023>.

TANG, Wenxiang et al. Preparation of hierarchical layer-stacking Mn-Ce composite oxide for catalytic total oxidation of VOCs. **Journal Of Rare Earths**, [s.l.], v. 33, n. 1, p.62-69, jan. 2015. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60384-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60384-7).

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

TRIMM, D.I.. Thermal Stability of Catalyst Supports. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.29-51, 1991. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)62619-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(08)62619-1).

UEDA, Ana Cláudia; TOMAZ, Edson. Inventário de emissão de fontes veiculares da Região Metropolitana de Campinas, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p.1496-1500, 17 jun. 2011. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2011/vol34n9/02-AR10710.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

U.S. National Archives and Records Administration. **Code of Federal Regulations**. Title 40, part 60, Appendix A-4 (1971). Test Method 7.

USA. U.S. Environmental Protection Agency. Office Of Air Quality Planning And Standards. Guidance for Estimating VOC and NO_x Emission Changes from MACT Rules: EPA-457/B-07-001. 2007. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/aqmguid/collection/cp2/20070511_harnett_changes_mact_rules.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2018.

USEPA. The original list of hazardous air pollutants as follows. **Technology Transfer Network - Air Toxics Web Site**, 2016. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>>. Acesso em: 05 Outubro 2017.

USEPA. Toluene. **Hazardous Air Pollutants**, 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf>>. Acesso em: 12 Outubro 2017.

VARELA-GANDÍA, Francisco J. et al. Total oxidation of naphthalene using palladium nanoparticles supported on BETA, ZSM-5, SAPO-5 and alumina powders. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 129, p.98-105, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.041>.

WHO WORKING GROUP ON VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (Dinamarca) (Org.). **Updating and revision of the air quality guidelines for Europe: report on a WHO Working Group on Volatile Organic Compounds, Brussels, Belgium, 2-6 October 1995**. Copenhagen, 1996. 24 p. Disponível em: <<http://www.who.int/iris/handle/10665/107551>>. Acesso em: 12 out. 2017.

WHO. **Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012, 2014**. Disponível em: <http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/AAP_BoD_results_March2014.pdf?ua=1>. Acesso em: 26 Julho 2016.

ZHANG, Xueyang et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 338, p.102-123, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>.

ZHENG, Chenghang et al. Atmospheric Emission Characteristics and Control Policies of Anthropogenic VOCs from Industrial Sources in Yangtze River Delta Region, China. **Aerosol And Air Quality Research**, [s.l.], v. 17, n. 9, p.2263-2275, 2017. Taiwan Association for Aerosol Research. <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2016.06.0234>.

ZHOU, Guilin et al. Phenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide catalyst. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 21, p.932-941, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.035>.

ANEXO 1

Patente de Adolph Zimmerli

March 30, 1937.

A. ZIMMERLI

2,075,326

MANOMETER

Filed Feb. 11, 1936

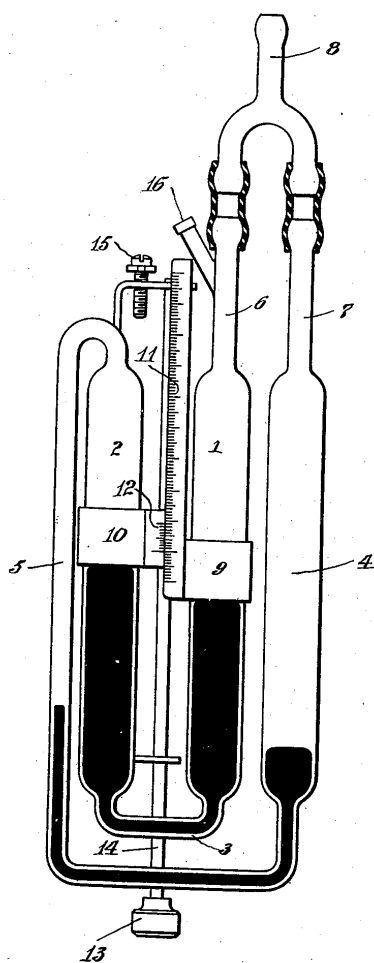
*Adolph Zimmerli*
INVENTORBY *J. H. Ebert*
ATTORNEY

Figura A 1 - Patente do Manômetro de Zimmerli (ZIMMERLI, 1937)

APÊNDICE A

Manômetro de Zimmerli construído



Figura AA 1 - Manômetro de Zimmerli construído

APÊNDICE B

Ilustração do Aparato Experimental



Figura AB 1 - Aparato Experimental utilizado

APÊNDICE C

Parâmetros utilizados no cálculo do tempo espacial nos experimentos de determinação da temperatura de degradação mínima de 95% para o catalisador utilizado

Tabela C 1 - Parâmetros utilizados no cálculo do tempo espacial

Ponto	ρ_{ar} (kg/m³)	P_{atm} (hPa)	P_{atm} (atm)	q_{m} (kg/h)	q_{v} (m³/h)
1	0,8781	933,4	0,9214	105,3	130,1
2	0,8383	935,7	0,9237	99,6	128,6
3	0,7987	934,6	0,9226	95,4	129,5
4	0,7655	934,8	0,9228	91,7	129,8
5	0,7338	938,3	0,9263	87,8	129,2
6	0,7049	938,8	0,9268	84,0	128,6
7	0,6780	938,8	0,9268	80,4	127,9
8	0,6664	937,5	0,9255	79,0	128,1
9	0,6594	936,3	0,9243	78,3	128,5
10	0,6536	933,5	0,9215	77,8	129,2
11	0,6195	935,4	0,9234	76,7	134,1
12	0,5884	933,4	0,9214	70,6	130,2

APÊNDICE D

Parâmetros obtidos e utilizados no cálculo do tempo espacial e do percentual de degradação de tolueno

Tabela D 1 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
1	392,0	0,5343	940,9	54,60	110,0
2	388,4	0,5372	942,3	64,90	129,9
3	390,5	0,5355	942,4	69,90	140,3
4	390,5	0,5355	940,4	75,50	151,9
5	388,0	0,5375	940,1	77,90	156,2
6	390,4	0,5356	940,4	80,50	161,9
7	388,6	0,5370	939,8	85,10	170,8

Tabela D 2 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
1	392,0	380,2	623,5	2,783	99,55	0,061
2	388,4	394,7	649,1	2,995	99,54	0,051
3	390,5	399,6	666,3	4,084	99,39	0,048
4	390,5	401,8	621,3	5,217	99,16	0,044
5	388,0	402,2	665,2	6,446	99,03	0,043
6	390,4	405,8	645,9	7,811	98,79	0,041
7	388,6	404,3	651,3	10,81	98,34	0,039

Tabela D 3 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
8	359,6	0,5615	935,7	82,90	159,8
9	361,4	0,5599	934,0	86,50	167,5
10	360,8	0,5605	932,5	80,00	155,1
11	360,1	0,5611	929,5	90,30	175,4
12	360,5	0,5607	932,0	74,90	145,2

Tabela D 4 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
8	359,6	377,9	644,9	9,409	98,54	0,042
9	361,4	380,8	644,0	12,06	98,13	0,040
10	360,8	380,4	643,8	6,572	98,98	0,043
11	360,1	378,2	634,2	11,36	98,21	0,038
12	360,5	372,4	635,2	4,313	99,32	0,046

Tabela D 5 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
13	329,8	0,5891	941,4	94,30	172,2
14	330,3	0,5886	931,0	85,00	157,1
15	330,9	0,5881	936,2	80,80	148,7
16	329,2	0,5897	935,3	88,80	163,1
17	330,5	0,5884	933,2	72,50	133,7

Tabela D 6 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
13	329,8	341,0	639,0	37,97	94,06	0,039
14	330,3	345,8	642,0	13,29	97,93	0,042
15	330,9	346,3	641,0	12,30	98,08	0,045
16	329,2	344,0	644,0	21,17	96,71	0,041
17	330,5	349,0	634,0	4,491	99,29	0,050

Tabela D 7 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
18	299,6	0,6200	939,3	98,90	172,0
19	299,4	0,6202	940,3	94,00	163,3
20	300,6	0,6189	938,1	90,00	157,0
21	299,7	0,6199	936,7	82,40	143,8
22	299,9	0,6197	935,6	76,50	133,7

Tabela D 8 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
18	299,6	313,9	644,0	116,6	81,90	0,039
19	299,4	317,4	640,0	39,04	93,90	0,041
20	300,6	318,1	643,0	25,46	96,04	0,043
21	299,7	320,6	642,0	12,30	98,08	0,046
22	299,9	325,5	642,0	7,016	98,91	0,050

Tabela D 9 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 640 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
23	269,0	0,6548	938,3	107,6	177,4
24	269,0	0,6548	938,7	98,40	162,2
25	270,8	0,6526	937,0	90,70	150,2
26	270,7	0,6528	942,1	79,00	130,1
27	269,6	0,6541	942,4	83,90	137,9
28	270,2	0,6534	939,9	72,80	120,1

Tabela D 10 - Resultados para 640 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 640 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
23	269,0	266,7	647,0	392,6	39,32	0,038
24	269,0	281,8	645,0	224,6	65,18	0,041
25	270,8	286,0	641,0	162,0	74,73	0,044
26	270,7	295,2	638,0	26,53	95,84	0,051
27	269,6	293,6	638,0	47,53	92,55	0,048
28	270,2	300,4	641,0	11,44	98,21	0,056

Tabela D 11 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
29	390,9	0,5352	935,4	70,50	142,7
30	390,8	0,5353	942,7	79,70	160,0
31	390,9	0,5352	942,4	84,20	169,1
32	388,0	0,5375	937,9	64,70	130,0
33	390,6	0,5354	937,3	59,80	120,7

Tabela D 12 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
29	390,9	367,4	426,7	4,295	98,99	0,047
30	390,8	374,9	423,5	8,642	97,96	0,042
31	390,9	377,6	435,3	9,871	97,73	0,039
32	388,0	378,3	417,1	3,175	99,24	0,051
33	390,6	386,2	438,5	2,202	99,50	0,055

Tabela D 13 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
34	360,4	0,5608	935,3	84,40	163,0
35	360,1	0,5611	936,9	88,40	170,4
36	360,3	0,5609	933,8	80,10	154,9
37	360,4	0,5608	931,8	68,30	132,4
38	360,3	0,5609	931,8	72,80	141,1
39	359,2	0,5619	931,3	81,10	157,0

Tabela D 14 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
34	360,4	352,8	423,2	10,92	97,42	0,041
35	360,1	351,4	437,0	12,67	97,10	0,039
36	360,3	353,5	443,8	6,430	98,55	0,043
37	360,4	351,0	424,6	5,360	98,74	0,050
38	360,3	357,3	447,0	5,177	98,84	0,047
39	359,2	353,9	436,3	7,205	98,35	0,043

Tabela D 15 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
40	330,3	0,5886	936,4	94,20	173,1
41	330,3	0,5886	934,8	90,00	165,7
42	330,5	0,5884	933,4	70,60	130,2
43	330,7	0,5882	934,8	82,00	151,1
44	329,6	0,5893	935,7	74,90	137,6

Tabela D 16 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
40	330,3	313,6	435,0	48,99	88,74	0,039
41	330,3	318,6	432,0	14,23	96,71	0,040
42	330,5	328,4	438,0	4,646	98,94	0,051
43	330,7	323,6	438,0	8,284	98,11	0,044
44	329,6	325,2	428,0	7,046	98,35	0,049

Tabela D 17 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
45	299,5	0,6201	938,7	99,10	172,5
46	300,2	0,6194	938,8	92,80	161,7
47	300,2	0,6194	937,4	86,00	150,1
48	300,1	0,6195	935,4	76,70	134,1
49	300,5	0,6190	938,2	68,70	119,8

Tabela D 18 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
45	299,5	293,4	432,0	93,43	78,37	0,039
46	300,2	296,1	430,0	31,84	92,59	0,041
47	300,2	296,1	437,0	20,40	95,33	0,044
48	300,1	300,5	434,0	9,300	97,86	0,050
49	300,5	305,3	428,0	3,694	99,14	0,056

Tabela D 19 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 430 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
50	269,1	0,6547	935,9	91,10	150,6
51	270,5	0,6530	934,7	83,20	138,1
52	270,0	0,6536	933,5	77,80	129,2
53	270,5	0,6530	938,4	72,90	120,5
54	270,7	0,6528	938,4	67,00	110,8

Tabela D 20 - Resultados para 430 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 430 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
50	269,1	257,8	436,0	130,3	70,12	0,044
51	270,5	268,5	434,0	73,46	83,07	0,048
52	270,0	270,9	434,0	14,61	96,63	0,052
53	270,5	274,3	431,0	9,771	97,73	0,055
54	270,7	278,4	435,0	5,276	98,79	0,060

Tabela D 21 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
55	390,2	0,5357	941,3	68,90	138,4
56	390,3	0,5357	941,4	70,40	141,4
57	388,1	0,5374	941,2	74,60	149,4
58	390,0	0,5359	940,5	81,20	163,2
59	389,3	0,5365	944,6	84,30	168,5
60	390,3	0,5357	943,9	60,00	120,2
61	390,8	0,5353	941,4	55,60	111,8

Tabela D 22 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 390 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 390 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
55	390,2	352,4	213,1	5,844	97,26	0,048
56	390,3	354,0	231,0	7,632	96,70	0,047
57	388,1	352,8	240,6	8,137	96,62	0,045
58	390,0	353,0	226,7	10,70	95,28	0,041
59	389,3	350,9	221,1	20,98	90,51	0,040
60	390,3	358,5	222,4	3,150	98,58	0,056
61	390,8	360,0	217,1	2,023	99,07	0,060

Tabela D 23 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
62	359,0	0,5621	936,9	87,30	167,9
63	360,3	0,5609	932,2	77,00	149,2
64	359,4	0,5617	936,3	71,70	138,1
65	359,6	0,5615	936,3	66,80	128,7
66	360,0	0,5612	932,6	61,80	119,6
67	360,4	0,5608	937,8	81,40	156,8

Tabela D 24 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 360 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 360 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
62	359,0	320,2	223,0	17,76	92,04	0,040
63	360,3	324,3	222,4	6,477	97,09	0,045
64	359,4	321,2	210,1	5,330	97,46	0,048
65	359,6	327,3	213,3	3,698	98,27	0,052
66	360,0	331,3	237,1	1,971	99,17	0,056
67	360,4	320,8	217,1	7,765	96,42	0,043

Tabela D 25 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
68	329,9	0,5890	941,2	92,60	169,2
69	330,5	0,5884	942,1	85,50	156,2
70	330,5	0,5884	942,8	79,80	145,7
71	330,1	0,5888	940,1	89,60	164,0
72	329,4	0,5895	936,5	72,30	132,7

Tabela D 26 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 330 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 330 °C					
	T _m (°C)	T _i (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _i (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
68	329,9	292,0	223,0	22,84	89,76	0,039
69	330,5	295,3	219,0	9,986	95,44	0,043
70	330,5	296,4	223,0	6,476	97,10	0,046
71	330,1	294,4	223,0	12,30	94,48	0,041
72	329,4	298,9	221,0	3,519	98,41	0,050

Tabela D 27 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
73	300,6	0,6189	935,4	98,80	172,9
74	300,1	0,6195	934,5	94,10	164,7
75	300,5	0,6190	933,9	90,10	157,9
76	300,5	0,6190	936,2	84,60	147,9
77	300,4	0,6191	936,4	75,00	131,0
78	299,5	0,6201	933,8	68,90	120,5

Tabela D 28 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 300 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 300 °C					
	T _m (°C)	T _i (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _i (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
73	300,6	270,0	223,0	22,80	89,78	0,039
74	300,1	270,1	220,0	16,03	92,71	0,041
75	300,5	270,0	218,0	10,33	95,26	0,042
76	300,5	268,5	218,0	9,729	95,54	0,045
77	300,4	272,9	216,0	4,474	97,93	0,051
78	299,5	276,1	223,0	2,871	98,71	0,055

Tabela D 29 - Parâmetros para cálculo do tempo espacial – 220 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C				
	T _m (°C)	ρ _{ar} (kg/m ³)	P _{atm} (hPa)	q _m (kg/h)	q _v (m ³ /h)
79	270,2	0,6534	935,9	78,70	130,4
80	270,1	0,6535	934,7	85,60	142,0
81	270,6	0,6529	933,4	74,40	123,7
82	269,6	0,6541	933,4	69,20	114,8

Tabela D 30 - Resultados para 220 ppm (base vol.) e 270 °C

Ponto	C_m = 220 ppm (base volumétrica) e T_m = 270 °C					
	T _m (°C)	T _j (°C)	C _m (ppm, base vol.)	C _j (ppm, base vol.)	X (%)	τ (s)
79	270,2	247,1	221,0	9,514	95,69	0,051
80	270,1	247,1	224,0	18,17	91,89	0,047
81	270,6	249,5	218,0	5,983	97,26	0,054
82	269,6	251,3	219,0	3,574	98,37	0,058

APÊNDICE E

Valores de tempo espacial crítico para cada conjunto experimental realizado

Tabela E 1 - Valor de tempo espacial crítico para cada conjunto experimental

T_m (°C)	C_m (ppm, base volumétrica)	T_{crítico} (s)
390	640	0,040*
360	640	0,041*
330	640	0,042
300	640	0,046
270	640	0,056
390	430	0,042
360	430	0,043
330	430	0,046*
300	430	0,052*
270	430	0,060
390	220	0,048
360	220	0,048
330	220	0,050
300	220	0,055
270	220	0,061*

*Valores obtidos por meio de observação do gráfico correspondente

APÊNDICE F

Parâmetros utilizados para o cálculo da taxa de emissão e resultados obtidos.

Tabela F 1 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 390°C e Cm = 640ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,55	0,061	2,783	17,0	0,9288	1,217	25,621	92,00	8,21	54,60	0,4484	0,0039
99,54	0,051	2,995	18,0	0,9302	1,213	25,671	92,00	8,85	64,90	0,5743	0,0050
99,39	0,048	4,084	18,0	0,9303	1,213	25,668	92,00	12,07	69,90	0,8434	0,0074
99,16	0,044	5,217	21,0	0,9283	1,201	25,988	92,00	15,38	75,50	1,1612	0,0102
99,03	0,043	6,446	22,0	0,9280	1,197	26,085	92,00	19,00	77,90	1,4800	0,0130
98,79	0,041	7,811	23,0	0,9283	1,193	26,165	92,00	23,03	80,50	1,8537	0,0162
98,34	0,039	10,81	24,0	0,9277	1,189	26,270	92,00	31,83	85,10	2,7091	0,0237

Tabela F 2 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 390°C e Cm = 430ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,50	0,055	2,202	23,0	0,9253	1,193	26,251	92,00	6,47	59,80	0,3869	0,0034
99,24	0,051	3,175	23,0	0,9259	1,193	26,235	92,00	9,33	64,70	0,6039	0,0053
98,99	0,047	4,295	26,0	0,9234	1,181	26,571	92,00	12,59	70,50	0,8877	0,0078
97,96	0,042	8,642	20,0	0,9306	1,205	25,837	92,00	25,54	79,70	2,0356	0,0178
97,73	0,039	9,871	24,0	0,9303	1,189	26,198	92,00	29,16	84,20	2,4552	0,0215

Tabela F 3 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 390°C e Cm = 220ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,07	0,060	2,023	23,0	0,9293	1,193	26,137	92,00	5,97	55,60	0,3319	0,0029
98,58	0,056	3,150	22,0	0,9318	1,197	25,980	92,00	9,32	60,00	0,5592	0,0049
97,26	0,048	5,844	24,0	0,9292	1,189	26,228	92,00	17,24	68,90	1,1880	0,0104
96,70	0,047	7,632	24,0	0,9293	1,189	26,225	92,00	22,52	70,40	1,5856	0,0139
96,62	0,045	8,137	24,0	0,9291	1,189	26,231	92,00	24,01	74,60	1,7910	0,0157
95,28	0,041	10,70	24,0	0,9284	1,189	26,251	92,00	31,55	81,20	2,5619	0,0224
90,51	0,040	20,98	22,0	0,9325	1,197	25,961	92,00	62,13	84,30	5,2376	0,0459

Tabela F 4 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 360°C e Cm = 640ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,32	0,046	4,313	25,0	0,9200	1,185	26,579	92,00	12,60	74,90	0,9438	0,0083
98,98	0,043	6,572	25,0	0,9205	1,185	26,565	92,00	19,21	80,00	1,5368	0,0135
98,54	0,042	9,409	21,0	0,9237	1,201	26,119	92,00	27,60	82,90	2,2880	0,0200
98,13	0,040	12,06	24,0	0,9220	1,189	26,433	92,00	35,32	86,50	3,0552	0,0268
98,21	0,038	11,36	28,0	0,9176	1,173	26,919	92,00	33,09	90,30	2,9881	0,0262

Tabela F 5 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 360°C e Cm = 430ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,74	0,050	5,360	24,0	0,9198	1,189	26,496	92,00	15,66	68,30	1,0694	0,0094
98,84	0,047	5,177	25,0	0,9198	1,185	26,585	92,00	15,12	72,80	1,1008	0,0096
98,55	0,043	6,430	24,0	0,9218	1,189	26,439	92,00	18,82	80,10	1,5077	0,0132
98,35	0,043	7,205	27,0	0,9193	1,177	26,778	92,00	21,03	81,10	1,7056	0,0149
97,42	0,041	10,92	23,0	0,9233	1,193	26,308	92,00	32,03	84,40	2,7032	0,0237
97,10	0,039	12,67	21,0	0,9249	1,201	26,085	92,00	37,22	88,40	3,2906	0,0288

Tabela F 6 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para Tm = 360°C e Cm = 220ppm (base vol.)

X (%)	τ (s)	C _i (ppm, base vol.)	T _{amb} (°C)	P _{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m ³)	v _{tol} (L/mol)	MM _{tolueno} (g/mol)	C _i (ppm, base máss.)	q _m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,17	0,056	1,971	24,0	0,9206	1,189	26,473	92,00	5,76	61,80	0,3562	0,0031
98,27	0,052	3,698	22,0	0,9243	1,197	26,191	92,00	10,86	66,80	0,7251	0,0064
97,46	0,048	5,330	22,0	0,9243	1,197	26,191	92,00	15,65	71,70	1,1218	0,0098
97,09	0,045	6,477	22,0	0,9202	1,197	26,306	92,00	18,93	77,00	1,4576	0,0128
96,42	0,043	7,765	24,0	0,9258	1,189	26,326	92,00	22,83	81,40	1,8580	0,0163
92,04	0,040	17,76	28,0	0,9249	1,173	26,706	92,00	52,15	87,30	4,5527	0,0399

Tabela F 7 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,29	0,050	4,491	27,0	0,9212	1,177	26,723	92,00	13,14	72,50	0,9524	0,0083
98,08	0,045	12,30	26,0	0,9242	1,181	26,549	92,00	36,09	80,80	2,9164	0,0255
97,93	0,042	13,29	27,0	0,9191	1,177	26,786	92,00	38,77	85,00	3,2953	0,0289
96,71	0,041	21,17	24,0	0,9233	1,189	26,397	92,00	62,07	88,80	5,5119	0,0483
94,06	0,039	37,97	21,0	0,9293	1,201	25,961	92,00	112,07	94,30	10,5678	0,0926

Tabela F 8 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,94	0,051	4,646	21,0	0,9214	1,201	26,183	92,00	13,59	70,60	0,9598	0,0084
98,35	0,049	7,046	21,0	0,9237	1,201	26,119	92,00	20,67	74,90	1,5480	0,0136
98,11	0,044	8,284	21,0	0,9228	1,201	26,144	92,00	24,28	82,00	1,9908	0,0174
96,71	0,040	14,23	23,0	0,9228	1,193	26,322	92,00	41,70	90,00	3,7526	0,0329
88,74	0,039	48,99	20,0	0,9244	1,205	26,010	92,00	143,81	94,20	13,546	0,1187

Tabela F 9 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 330^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,41	0,050	3,519	25,0	0,9245	1,185	26,451	92,00	10,33	72,30	0,7468	0,0065
97,10	0,046	6,476	20,0	0,9307	1,205	25,834	92,00	19,14	79,80	1,5275	0,0134
95,44	0,043	9,986	19,0	0,9300	1,209	25,765	92,00	29,50	85,50	2,5218	0,0221
94,48	0,041	12,30	25,0	0,9280	1,185	26,350	92,00	36,25	89,60	3,2476	0,0284
89,76	0,039	22,84	19,0	0,9291	1,209	25,789	92,00	67,41	92,60	6,2419	0,0547

Tabela F 10 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,91	0,050	7,016	27,0	0,9236	1,177	26,655	92,00	20,57	76,50	1,5739	0,0138
98,08	0,046	12,30	27,0	0,9247	1,177	26,623	92,00	36,11	82,40	2,9756	0,0261
96,04	0,043	25,46	26,0	0,9261	1,181	26,495	92,00	74,85	90,00	6,7369	0,0590
93,90	0,041	39,04	25,0	0,9282	1,185	26,345	92,00	115,08	94,00	10,8171	0,0948
81,90	0,039	116,6	27,0	0,9272	1,177	26,550	92,00	343,19	98,90	33,9416	0,2973

Tabela F 11 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
99,14	0,056	3,694	25,0	0,9262	1,185	26,404	92,00	10,86	68,70	0,7464	0,0065
97,86	0,050	9,300	27,0	0,9234	1,177	26,660	92,00	27,27	76,70	2,0913	0,0183
95,33	0,044	20,40	26,0	0,9254	1,181	26,515	92,00	59,94	86,00	5,1548	0,0452
92,59	0,041	31,84	25,0	0,9268	1,185	26,387	92,00	93,70	92,80	8,6957	0,0762
78,37	0,039	93,43	23,0	0,9267	1,193	26,212	92,00	274,92	99,10	27,2450	0,2387

Tabela F 12 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 300^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_j (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_j (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,71	0,055	2,871	29,0	0,9218	1,169	26,884	92,00	8,40	68,90	0,5790	0,0051
97,93	0,051	4,474	28,0	0,9244	1,173	26,721	92,00	13,13	75,00	0,9849	0,0086
95,54	0,045	9,729	28,0	0,9242	1,173	26,726	92,00	28,55	84,60	2,4150	0,0212
95,26	0,042	10,33	28,0	0,9219	1,173	26,792	92,00	30,23	90,10	2,7239	0,0239
92,71	0,041	16,03	28,0	0,9225	1,173	26,775	92,00	46,95	94,10	4,4176	0,0387
89,78	0,039	22,80	28,0	0,9234	1,173	26,749	92,00	66,84	98,80	6,6041	0,0579

Tabela F 13 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 640\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_i (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_i (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,21	0,056	11,44	26,0	0,9278	1,181	26,444	92,00	33,71	72,80	2,4542	0,0215
95,84	0,051	26,53	23,0	0,9300	1,193	26,118	92,00	78,35	79,00	6,1893	0,0542
92,55	0,048	47,53	25,0	0,9303	1,185	26,286	92,00	140,40	83,90	11,7795	0,1032
74,73	0,044	162,0	25,0	0,9250	1,185	26,437	92,00	475,80	90,70	43,1554	0,3780
65,18	0,041	224,6	25,0	0,9267	1,185	26,389	92,00	660,78	98,40	65,0204	0,5696
39,32	0,038	392,6	24,0	0,9263	1,189	26,312	92,00	1154,65	107,6	124,2403	1,0883

Tabela F 14 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 430\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_i (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_i (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,79	0,060	5,276	27,0	0,9264	1,177	26,575	92,00	15,52	67,00	1,0396	0,0091
97,73	0,055	9,771	26,0	0,9264	1,181	26,486	92,00	28,74	72,90	2,0952	0,0184
96,63	0,052	14,61	30,0	0,9215	1,166	26,982	92,00	42,75	77,80	3,3263	0,0291
83,07	0,048	73,46	29,0	0,9227	1,169	26,858	92,00	215,19	83,20	17,9035	0,1568
70,12	0,044	130,3	29,0	0,9239	1,169	26,824	92,00	382,15	91,10	34,8139	0,3050

Tabela F 15 - Parâmetros utilizados e Resultados obtidos para $T_m = 270^\circ\text{C}$ e $C_m = 220\text{ppm}$ (base vol.)

X (%)	τ (s)	C_i (ppm, base vol.)	T_{amb} ($^\circ\text{C}$)	P_{amb} (atm)	ρ_{ar} (kg/m^3)	v_{tol} (L/mol)	$MM_{tolueno}$ (g/mol)	C_i (ppm, base máss.)	q_m (kg/h)	Tx Emissão Tol. (g/h)	Tx Emissão Tol. (t/ano)
98,37	0,058	3,574	31,0	0,9214	1,162	27,074	92,00	10,46	69,20	0,7235	0,0063
97,26	0,054	5,983	29,0	0,9214	1,169	26,896	92,00	17,50	74,40	1,3021	0,0114
95,69	0,051	9,514	28,0	0,9239	1,173	26,735	92,00	27,91	78,70	2,1964	0,0192
91,89	0,047	18,17	29,0	0,9227	1,169	26,858	92,00	53,23	85,60	4,5566	0,0399

APÊNDICE G

Resultados dos parâmetros utilizados para cálculo do tempo espacial

Tabela G 1 - Parâmetros utilizados no cálculo do tempo espacial

Ponto	T_m (°C)	ρ_{ar} (kg/m ³)	P_{atm} (hPa)	q_m (kg/h)	q_v (m ³ /h)
A	329,4	0,5882	933,9	72,7	134,1
B	330,5	0,5887	938,7	73,0	133,8
C	330,5	0,5888	936,5	72,5	133,2
D	330,1	0,5884	934,4	72,7	133,9
E	330,2	0,5884	933,2	72,5	133,7
F	330,8	0,5895	936,5	72,3	132,7