

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NO TRATAMENTO DE GÁS TOLUENO

* Suéllen Tonatto Ferrazzo¹
Lucimara Bragagnolo²
Eduardo Pavan Korf³

TECHNOLOGICAL TRENDS IN TOLUENE GAS TREATMENT

Recibido el 8 de abril de 2020; Aceptado el 13 de enero de 2021

Abstract

Volatile organic carbons are the main air pollutant produced in industrial processes and commonly detected in urban areas. Among them, toluene is a significant pollutant with highly toxic and mutagenic potential, which must be strictly controlled. The methodological procedure involved the selection and analysis of studies published in the last 5 years, as well as the most cited articles prior to that period. From this assessment, it was found that the main methods of toluene gas treatment include biodegradation, absorption, adsorption and catalytic and photocatalytic oxidation, as well as association of these techniques. This paper discusses recent researches for toluene gas treatment, indicating trends and applicability. It was verified that the main advances are related to the use of low cost materials and high availability or high performance materials, as well in hybrid systems, especially the adsorption associated with catalytic and photocatalytic oxidation. This review provides an overview of materials, techniques and systems that correspond to technological advances in toluene gas treatment and identifies trends and gaps in the knowledge of this process.

Keywords: biofiltration, catalytic oxidation, adsorption, absorption, volatile organic carbons, air pollution, gas treatment systems.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Campus Centro, Avenida Osvaldo Aranha, 99, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Universidade de Passo Fundo. Campus 1, km 171, BR 285, CEP: 99001-970 Passo Fundo, Rio Grande do Sul, Brasil.

³ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, Universidade Federal da Fronteira Sul. Campus Erechim, Brasil.

*Autor Correspondente: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Campus Centro, Avenida Osvaldo Aranha, 99, Porto Alegre, RS, Brasil. Email: suellenferrazzo@hotmail.com

Resumo

Produzidos em processos industriais e comumente detectados em áreas urbanas, os carbonos orgânicos voláteis são os principais poluentes atmosféricos. Entre eles, o tolueno é um poluente significativo, com potencial altamente tóxico e mutagênico, que deve ter sua emissão rigorosamente controlada. O procedimento metodológico envolveu a seleção e análise de estudos publicados nos últimos 5 anos, bem como os artigos mais citados anteriores a esse período. A partir dessa avaliação, constatou-se que os principais métodos de tratamento de gás tolueno incluem a biodegradação, absorção, adsorção e oxidação catalítica e fotocatalítica, bem como pela associação destas técnicas. Este trabalho discute os recentes desenvolvimentos em pesquisas para tratamento do gás tolueno, assinalando tendências e aplicabilidade. Verificou-se que os principais avanços se relacionam ao uso de materiais de baixo custo e alta disponibilidade ou materiais de alto desempenho, bem como em sistemas híbridos de tratamento de tolueno, com destaque para a adsorção associada a oxidação catalítica e fotocatalítica. Esta revisão fornece um panorama de materiais, técnicas e sistemas que correspondem a avanços tecnológicos no tratamento de gás tolueno e identifica tendências e lacunas do conhecimento deste processo.

Palavras chave: biofiltração, oxidação catalítica, adsorção, absorção, carbonos orgânicos voláteis, poluição do ar, sistemas de tratamento de gases.

Introdução

Os carbonos orgânicos voláteis (COVs) são os principais poluentes atmosféricos encontrados em áreas urbanas e industriais e são precursores de O₃, contribuindo para a poluição fotoquímica (Li *et al.*, 2011; Ling e Guo, 2014; Park *et al.*, 2017). Entre os COVs, o tolueno é um dos poluentes atmosféricos hidrofóbicos mais comuns de serem gerados no setor industrial, representando em torno de 10.3% (Mo *et al.*, 2015; Rajamanickam e Baskaran, 2017; Wei *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2013). A exposição ao tolueno pode provocar danos ao sistema nervoso central, apresentar elevada toxicidade e potencial mutagênico (Gallastegui *et al.*, 2011; Han e Naeher, 2006; Hariz *et al.*, 2017; Moro *et al.*, 2012; Oliva *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2016). Para o tratamento do poluente, os métodos mais utilizados são: biofiltração, absorção, adsorção, oxidação catalítica e fotocatalítica (Yamaguchi *et al.*, 2018).

O tolueno tem sido utilizado como substrato em biofiltros, os quais são eficientes para o tratamento com altas taxas de fluxo e em concentração inferior a 1000 ppm. A biofiltração é uma tecnologia que apresenta custos atrativos em relação aos demais métodos de tratamento (Esquivel-Gonzalez *et al.*, 2017; Oliva *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2016), entretanto, é um processo mais lento (Son *et al.*, 2018) e quando os biofiltros são operados em condições com alta variabilidade, podem gerar poluição secundária (Esquivel-Gonzalez *et al.*, 2017). As torres de absorção são utilizadas para tratar gases com altas concentrações de COVs e sua eficiência e operação estão associadas a queda de pressão e ao consumo de energia. Para gases hidrofílicos, utiliza-se água como absorvente e para os gases hidrofóbicos como o tolueno, utiliza-se óleo. Neste caso, o tratamento de tolueno requer o uso de um solvente de alta viscosidade, tornando o absorvedor mais susceptível a entupimentos e o gasto energético pode inviabilizar o tratamento por esta técnica (Hariz *et al.*, 2017). O tratamento por adsorção possibilita maiores remoções, em baixas concentrações de tolueno, mas depende da

regeneração do adsorvente (Blach *et al.*, 2008; Tatin *et al.*, 2015) e pode apresentar baixa estabilidade térmica (Liu *et al.*, 2018b). Já a combustão apresenta custos de implantação e operação atrativos, porém, requer temperaturas acima de 1100 °C (Khan e Ghoshal, 2000). Uma tecnologia promissora para o tratamento de tolueno é a oxidação catalítica ou fotocatalítica que demonstra poderosa atividade de catalisação, convertendo contaminantes em CO₂ e H₂O e, pelas condições operacionais mais brandas, possibilita evitar a formação de NO_x e economizar energia (Tasbihi *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018). Neste tratamento, a eficiência de remoção do gás depende do tempo de contato e da concentração de tolueno na superfície do catalisador (Tasbihi *et al.*, 2017). A oxidação fotocatalítica apresenta bom desempenho para oxidação de COVs em baixas concentrações e com baixo custo, mas enfrenta limitações pela formação de O₃ na superfície dos fotocatalisadores (Xia *et al.*, 2018).

Para minimizar as limitações dos métodos de tratamento supracitados, tem-se realizado: a utilização de diferentes materiais para suporte em biofiltros e consórcio de microrganismos (Morales *et al.*, 2017; Oliva *et al.*, 2019; Rajamanickam e Baskaran, 2017; Zhu *et al.*, 2016); melhoramento da combustão catalítica pela aplicação de nanopartículas de metais catalisadores, aplicação de plasma ou adição de ácido à solução aquosa dos catalisadores metálicos (Li *et al.*, 2011; Qin *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017b); uso de líquido iônico para elevar a solubilidade do tolueno e melhorar a oxidação fotocatalítica, ou pela aplicação de UV a vácuo para reduzir a formação de O₃ (Peng *et al.*, 2017; Rokicinska *et al.*, 2017; Xia *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017).

Considerando que há diversos materiais e metodologias que visam suprir deficiências no tratamento do poluente atmosférico supracitado, identifica-se a necessidade de levantar informações acerca de limitações e tendências destes processos. Para avançar no preenchimento desta lacuna do conhecimento, esta revisão fornece um panorama de materiais, técnicas e sistemas que correspondem a avanços tecnológicos no tratamento de gás tolueno, abordando suas características, limitações e aplicabilidade. Estas informações são de relevante importância para pesquisadores e profissionais que trabalham com a otimização do tratamento do poluente, sob o ponto de vista técnico e ambiental, bem como para despertar perspectivas de pesquisas futuras.

Metodologia de pesquisa

A consulta à literatura foi realizada pela pesquisa por documentos nos bancos de dados *Elsevier*, *Scopus*, *Web of Science* e *Springer*. Foram selecionados principalmente estudos publicados nos últimos 5 anos, e artigos considerados mais importantes (mais citados). Foram descartados estudos que abordavam o tratamento de tolueno associado a outros BTX (benzeno-tolueno-xileno), pois inviabiliza a comparação com sistemas que tratam somente tolueno.

Nos artigos, buscou-se identificar: características dos métodos de tratamento de tolueno por biofiltração, absorção, adsorção e oxidação catalítica ou fotocatalítica; tecnologias

desenvolvidas que visam minimizar ou superar limitações destes métodos; características destas tecnologias e sua influência no tratamento de gás tolueno, incluindo eficiência de degradação do poluente e o seu comportamento perante variações nas condições operacionais.

Resultados

Esta seção apresenta os avanços em tecnologias para o tratamento do gás tolueno, considerando as técnicas de: biofiltração; absorção; adsorção, oxidação catalítica e fotocatalítica, e pela associação destes processos. Para tanto, são apresentados estudos com os mais recentes materiais e sistemas desenvolvidos para otimização do tratamento do referido poluente, traçando comparativos com parâmetros operacionais, bem como assinalando as principais tendências tecnológicas e a aplicabilidade.

Biofiltração

A biofiltração essencialmente ocorre em um sistema trifásico (gás-líquido-sólido) em que, pela absorção do poluente gasoso na superfície de um biofilme através de uma fina camada líquida, o contaminante difunde-se para dentro deste meio, onde é degradado por microrganismos que utilizam as moléculas orgânicas como fonte de energia (Rene *et al.*, 2018). Dentre as tecnologias de tratamento biológico de poluentes atmosféricos, a biofiltração é considerada uma técnica adequada para o controle de COVs, em baixas concentrações, uma vez que é capaz de atingir remoções acima de 90% (Gallastegui *et al.*, 2011), e apresenta simplicidade operacional e baixo custo em relação aos métodos físico-químicos (Luengas *et al.*, 2015; Morales *et al.*, 2017). Entretanto, é um processo lento e que requer uma cultura mista de microrganismos para decompor compostos orgânicos específicos (Son *et al.*, 2018). Além disso, o elevado teor de água contido nos biofiltros, para manutenção de uma atividade microbiana eficiente, e a baixa área superficial dos biofilmes, são fatores que podem reduzir a taxa de transferência de COVs (Morales *et al.*, 2017). Também, biofiltros quando operados em condições instáveis de temperatura, carga orgânica, índice de umidade e tempo de residência, podem gerar bioaerossóis (Esquivel-Gonzalez *et al.*, 2017).

Os biofiltros foram desenvolvidos inicialmente para o tratamento de gases odoríferos em processos produtivos de alimentos, processamento agrícola e tratamento de efluentes. Posteriormente, essas técnicas passaram a ser aplicadas como um método econômico para o tratamento de diversos COVs. O meio filtrante geralmente é constituído por materiais comuns e acessíveis, como solo, produtos de compostagem, cascas de madeira cascas de palmeira e espuma de poliuretano, podendo ou não necessitar de complementação nutrientes e outros microrganismos. Exemplos de insumos são apresentados no Quadro 1. Os materiais de composição do biofiltro precisam ter elevada área superficial e porosidade, densa população microbiana e pH adequado (Natarajan *et al.*, 2017; Singh *et al.*, 2010; Zhu *et al.*, 2016).

Singh, Rai e Upadhyay (2010) realizaram o tratamento de tolueno, utilizando um biofiltro com suporte de espuma de poliuretano. Este biofiltro apresentou capacidade de remoção entre

10.85 a 90.48 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, eficiência de remoção entre 68.2 a 99.9 % e a queda de pressão variou de 45.8 a 76.3 Pa. Outros tipos de suportes inertes podem ser aplicados, como no trabalho de Zhu *et al.* (2016), em que foi desenvolvido um biofiltro com material de suporte constituído por uma mistura de cimento, perlite, CaCO_3 , fibras vegetais e silicato de sódio, como adesivo para o tratamento de gás tolueno. A capacidade máxima de eliminação do poluente foi de 36.0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, operando a uma taxa de carga de entrada de 45.9 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ e a uma baixa queda de pressão, inferior a 84.9 $\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$.

Além da utilização de diferentes materiais como suporte de biofiltros, tem-se avaliado a biodegradação de contaminantes por microrganismos provenientes de outras fontes, além de solo e material lignocelulósico. Rajamanickam e Baskaran (2017) estudaram a biodegradação de gás tolueno, em concentrações de 0.29 a 3.8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, realizada por meio de um biofiltro contendo um consórcio de microrganismos, provenientes do dejetos de gado leiteiro, fixados em um suporte de cerâmica. Neste estudo, obteve-se uma eficiência máxima de remoção de 97 % com uma carga de entrada de 60.55 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ e tempo de residência de 1.45 min.

Com vistas à eficiência energética, o estudo desenvolvido por Wu *et al.* (2018) com biofiltros com capacidade condutora demonstrou a capacidade de geração de energia a partir dos processos de degradação dos microrganismos, convertendo parte da energia química dos poluentes em energia elétrica. Além disso, a utilização dessa metodologia resultou em uma maior eficiência de remoção quando comparada com a de um biofiltro sem a indução de eletricidade.

Todavia, o desempenho de um biofiltro pode ser afetado pelo excesso de biomassa oriundo da atividade microbiana. Neste contexto, diferentes mecanismos estão sendo desenvolvidos para minimizar este problema (Han *et al.*, 2018; Yamaguchi *et al.*, 2018). Han *et al.* (2018) avaliaram distintas tecnologias para reduzir o acúmulo de biomassa em biofiltros para tratamento de gás tolueno. Foram testados aspersão de ar, mistura mecânica (haste de vidro) e lavagem com água em diferentes temperaturas. A lavagem da embalagem com água a temperatura entre 20 a 50 °C apresentou o melhor desempenho com eficiência de remoção de 40% de biomassa, considerando uma densidade superior a 3 kg de massa seca/ m^3 de leito. Contudo, é necessário atentar para a aplicação do fluido em temperaturas mais elevadas pode provocar a redução da atividade microbiana.

No trabalho de Yamaguchi *et al.* (2018) foi utilizado pela primeira vez um reator de esponja suspensa para tratamento de tolueno gasoso. Este tipo de suporte possibilita a manutenção de elevada concentração de microrganismos com baixa produção de lodo, o que contribui para evitar a obstrução do biofilme por biomassa microbiana. Sob condições otimizadas de velocidade espacial (gás) e razão gás/líquido, obteve-se uma taxa de remoção de tolueno acima de 80%. Neste sistema foi identificada a presença de bactérias que degradam tolueno, tais como *Pseudoxanthomonas spadix* e *Pseudomonas sp.*

Oliva *et al.* (2019) realizaram uma avaliação comparativa entre um filtro biotrickling e um fotobiorreator tubular (com microalgas e bactérias) para remoção de tolueno gasoso. Ambos sistemas atingiram taxas de remoção do poluente de 96%. Entretanto, o filtro biotrickling demonstrou maior sensibilidade à acumulação de metabólitos secundários. Neste aspecto, a suplementação de O₂ e o consumo de CO₂ por microalgas (reduz acidificação do meio) são fatores que contribuem para a estabilidade do processo no fotobiorreator. Outros trabalhos que utilizaram biofiltros para o tratamento de gases contendo tolueno são sumarizados no Quadro 1, sequencializados por inóculo e suporte semelhantes.

Quadro 1. Comparação do desempenho de biofiltros para remoção de gás tolueno.

| Inóculo | Suporte | CE (gm ⁻³)/ TE ² (gm ⁻³ h ⁻¹) | TRLV (s) | ER (%) | CE _{máx} (gm ⁻³ h ⁻¹) | Referência |
|---|---|--|------------|-----------------|---|----------------------------------|
| Cultura mista de bactérias de uma Unidade de aeração de ETE | Espuma de poliuretano | 0.04-2.81 | 1.13-1.88 | 68.2-99.9 | 10.85-90.48 | Singh <i>et al.</i> (2010) |
| Lodo ativado fresco de ETE | Coluna de vidro orgânico e suporte suspenso de revestido com esponjas | 2.5-289.0 ² | 0.7-2.9 | 90.2 | 113.6 | Chen <i>et al.</i> (2015) |
| Lodo ativado de ETE | Esponja de poliuretano suspensa | 10-70 ² | - | > 80 | 13 | Yamaguchi <i>et al.</i> (2018) |
| Lodo ativado de ETE | Material de empacotamento condutor ¹ | 0.136-2.412 | 41.0-61.5 | > 80 | 112.3 | Wu <i>et al.</i> (2018) |
| Lodo ativado de ETE | Coluna de PVC embalada com anéis de plástico (Biotrickling) | 4.5 | 120 | 96 | 23 | Oliva <i>et al.</i> (2019) |
| Lodo ativado aeróbico de ETE | Esterco de suíno compostado e serragem, fabricado por compressão mecânica sem adição química. | 6.0-221.0 ² | 89-229 | 61.0-87.5 | 138 ³ | Gallastegui <i>et al.</i> (2013) |
| Consórcio de microrganismos obtidos de ETE | Resíduos de jardim e contas de cerâmica | 0.14-1.48 | - | 36.9-81.1 | 2.88-76.47 | Rene <i>et al.</i> (2015) |
| Lodo ativado de ETE | Cascas de palmeiras, produzidas a partir da árvore <i>Phoenix dactylifera</i> | 25.0-408.0 ² | 70.8-282.6 | 78 ² | 63.2 ³ | Natarajan <i>et al.</i> (2017b) |
| Consórcio de microrganismos obtidos de ETE | Resíduos de jardim e contas de cerâmica | 0.1-1.5 | 48.6-147 | 61.2-88.7 | 29.2 | Rene <i>et al.</i> (2018) |
| Lodo ativado fresco de ETE | Composto de cimento, perlita, CaCO ₃ , fibra vegetal, etc. Silicato de sódio como adesivo. | 5.0-61.1 ² | 49.4-74.2 | 40-89 | 45.9 | Zhu <i>et al.</i> (2016) |
| Lodo ativado de ETE | Tubos para o crescimento de algas e bactérias (Fotobiorreator tubular) | 4.95 | 120 | 96 | 23 | Oliva <i>et al.</i> (2019) |
| Composto de estrume bovino | Contas de cerâmica | 0.052-3.810 | 72 -120 | 97 ² | 93 ³ | Rajamanickam e Baskaran (2017) |

CE: concentração de entrada; TE: taxa de entrada; TRLV: tempo de residência para o leito vazio; ER: eficiência de remoção; CE_{máx}: capacidade de eliminação máxima. ¹Composto por Grafite, Diatomita, Argila, Fe₂O₃, MnO₂, TiO₂, areia, cimento Portland e água. ²Valor máximo

De modo geral, a biofiltração demonstra ser eficiente para tratar baixas concentrações de tolueno e com pouca oscilação das variáveis operacionais. Além disso, as diferentes constituições dos biofiltros correspondem a alternativas atrativas pela sua alta disponibilidade e baixo custo, e por dispor de nutrientes e carga microbiana com maior especificidade.

A partir do levantamento da literatura, também se verificou que grande parte dos estudos utilizam inóculos provenientes de lodos ativados oriundos de estações de tratamento de esgoto (ETE) ou de compostos orgânicos, como dejetos de animais. Bactérias dos gêneros *Acidovorax*, *Hydrogenophaga*, *Brevundimonas*, *Devosia*, *Rhizobium*, e *Pseudomonas*, oriundas de inóculos de lodos de ETEs foram detectadas em biofilmes de biofiltros de tratamento de gás tolueno (Wu *et al.*, 2018). Parâmetros operacionais também apresentam diferenças entre as pesquisas, sendo eles dependentes da estrutura e configuração final do biofiltro. Por conta disso, embora tais resultados possam servir como valores de referência, deve-se realizar uma investigação detalhada para cada tipo de sistema desenvolvido.

Absorção

A absorção é um dos métodos de tratamento de gases em que a remoção do poluente do fluxo gasoso ocorre pela transferência das moléculas de gás solúvel para um líquido (solvente). Dependendo do tipo de molécula, o solvente utilizado pode ser água ou hidrocarbonetos de baixa volatilidade. O equipamento para implementação desta técnica consiste em uma torre de absorção, capaz de tratar uma concentração de COV entre 500 a 5000 ppm (Hariz *et al.*, 2017). Nas indústrias, o tratamento de COVs pelo processo de absorção pode compensar os custos quando há a recuperação de produto de valor agregado. Entretanto, nas torres de absorção há a necessidade de manutenção rigorosa e um pré tratamento destes poluentes (Son *et al.*, 2018). Para tratar gases hidrofóbicos como o tolueno, utilizam-se óleos como solventes de elevada viscosidade, o que aumenta a susceptibilidade à entupimentos da torre de absorção e, conseqüentemente, um maior consumo de energia (Hariz *et al.*, 2017).

Quanto às substâncias utilizadas para esse processo, os bons compostos absorvedores de COVs devem apresentar elevada solubilidade do soluto, boa seletividade, alta estabilidade, baixa volatilidade e facilidade de regeneração (Wang *et al.*, 2001). Conforme a regra da semelhança, substâncias oleosas, como óleo diesel, de lavagem ou outros óleos minerais, são mais aplicáveis no tratamento de COVs. Porém, a maioria desses óleos possuem características de inflamabilidade e volatilidade. Dessa forma, a utilização dessas substâncias para o tratamento de gases por absorção representam certos riscos (Qi *et al.*, 2016).

Assim, uma das alternativas estudada para o melhoramento do processo de absorção, no tratamento de gás tolueno, é o uso de óleos vegetais como solventes orgânicos que apresentam boa capacidade de absorção, estabilidade química e térmica, além de baixo custo e menor impacto ambiental (Hariz *et al.*, 2017). No estudo desenvolvido por Hariz *et al.* (2017) foram realizados experimentos e modelagem do tratamento de gás tolueno por absorção, utilizando dois tipos de óleo: óleo de girassol comercial (30.2% ácido oleico) e óleo de alto teor de ácido oleico (86.3%). O processo de absorção de tolueno por uma emulsão de

óleo/água a 5% em volume (v/v), permitiram eficiências de remoção de 20 a 50%. Verificou-se que a eficiência do processo reduz com o aumento da taxa de fluxo e da temperatura do gás. O uso destes óleos foi considerado uma boa opção para o tratamento do poluente, além de serem resistentes à altas temperaturas, o que possibilita a regeneração térmica. Neste estudo, a regeneração ocorreu pela separação gravitacional do óleo e posterior permanência em um reator, sob agitação mecânica, por 2 h, a 120 °C com fluxo de nitrogênio a seco. Os autores recomendam mais estudos para avaliar a melhor proporção óleo-água para melhorar a transferência de moléculas e para confirmar a capacidade de regeneração do óleo em um número maior de etapas de regeneração.

No tratamento de tolueno por absorção, além de óleos vegetais, tem-se avaliado a aplicação de óleos de silicone (Guillerm *et al.*, 2016, 2017; Tatin *et al.*, 2015). Guillerm *et al.* (2016) avaliaram os efeitos da viscosidade do solvente na hidrodinâmica e na transferência de massa do tratamento de gás tolueno por absorção de óleos de silicone (polidimetilsiloxano). Foram testados três tipos de embalagem de leito (anéis de Raschig, IMPT e Flexipac), em uma torre de fluxo contracorrente, e óleos de silicone de diferentes viscosidades (5 e 50 mPa.s). Os resultados hidrodinâmicos revelaram que o óleo de viscosidade de 50 mPa.s pode ser utilizado com os materiais de embalagem IMPT e Flexipac, mas que a segunda opção de preenchimento de leito possibilitou uma queda de pressão de 288 Pa.m⁻¹, correspondente à um valor aceitável para operação em escala industrial. Já o uso dos anéis de Raschig implicaram em quedas de pressão superiores. Na avaliação da transferência de massa, verificou-se que, usando o óleo absorvente de 50 mPa.s e a embalagem Flexipac, obtém-se uma eficiência de 100% de remoção de tolueno, e com a IMPT, obtém-se 88%.

A degradação de tolueno também pode ser realizada associando a absorção com o tratamento biológico, através do uso de biorreatores de partição em duas fases. Este reator abrange duas fases líquidas imiscíveis: um líquido não aquoso capaz de solubilizar o poluente e uma fase aquosa contendo nutrientes e microrganismos. Antes de entrar no biorreator, os COVs são removidos do fluxo gasoso em uma coluna de absorção (Guillerm *et al.*, 2017; Nguyen *et al.*, 2017). Neste sistema, o solvente pode ser regenerado e o seu uso prévio a etapa da degradação microbiana, evita a toxicidade aos microrganismos. Entretanto, não há uma definição de design destes biorreatores para uso em escala industrial, pois os resultados de escala laboratorial, não se reproduziram na indústria de forma satisfatória (Guillerm *et al.*, 2017).

Visando contribuir para minimizar esta limitação, Guillerm *et al.* (2017) avaliaram o tratamento do referido poluente por absorção em uma mistura de água-óleo de silicone, em um biorreator de partição em duas fases agitado de 10 L, em escala laboratorial avaliado sob fluxo semi contínuo e contínuo. A fase líquida foi composta por água e óleo de silicone (viscosidade de 50 mPa.s), na proporção volumétrica de 75 %/25%. Referente ao tratamento biológico, utilizou-se lodo ativado de uma estação de tratamento de águas residuárias, a uma concentração de 0.5 g de peso seco.L⁻¹ de mistura. Os melhores resultados foram obtidos, sob operação do sistema com fluxo contínuo, onde as taxas de biodegradação do tolueno

alcançaram $104 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, com 100% de eficiência de remoção. Os autores recomendam mais estudos para avaliar a possível formação de metabólitos inibitórios, oriunda do metabolismo dos microrganismos, e o desempenho destes biorreatores sob condições operacionais encontradas nas indústrias.

Nestes biorreatores, a fase não aquosa também pode ser constituída por líquidos iônicos hidrofóbicos (LI). Os LI são considerados seguros pela baixa pressão de vapor e baixa inflamabilidade (Castillo *et al.*, 2016), podem ser reciclados (Nguyen *et al.*, 2017) e podem ter suas propriedades facilmente ajustadas (Castillo *et al.*, 2016), porém apresentam custos mais elevados em comparação aos óleos (Nguyen *et al.*, 2017). Nguyen *et al.* (2017) estudaram a degradação de tolueno em um biorreator de partição em duas fases de 12 L, sob aeração de 0.2 L.min^{-1} , utilizando 0.4 L de LI bis (trifluorometilsulfonil) imida de 1-octilisoquinolínio e 0.5 g.L^{-1} de lodo ativado de uma estação de tratamento de efluentes. Este sistema permitiu remover totalmente o tolueno, em concentrações de 0.55 a 1.13 g.L^{-1} . Em taxas superiores de concentração do poluente, a biodegradação pode ser reduzida pela limitação de oxigênio aos microrganismos. Contudo, fazem-se necessários estudos para determinar a melhor proporção de LI e água e a relação entre as taxas de aeração e degradação microbiana.

O Quadro 2 apresenta uma síntese comparativa dos estudos supracitados, considerando tipo de absorvedor/sistema, parâmetros operacionais e contribuições. Cabe destacar que, na escolha do óleo para o processo de absorção deve-se atentar para importância de estudar as suas propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade, tensão superficial, dentre outras), para assim, prever seu comportamento sob condições experimentais (Hariz *et al.*, 2017).

Quadro 2. Comparação do desempenho de sistemas de tratamento por absorção.

| Absorvedor | Parâmetros operacionais | CE (gm^{-3}) | ER (%) | CE _{máx} ($\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$) | Observações | Referência |
|--|---|-------------------------|--------|---|---|----------------------------|
| Óleo de girassol comercial e óleo de alto teor de ácido oleico | - Coluna de polímero PMMA - Fluxo contracorrente - Emulsão de óleo/água a 5% em volume (v/v) - Sem uso de surfactante para estabilizar emulsão - Óleo girassol (30.2% ácido oleico) e óleo de alto teor de ácido oleico (86.3%) | 14-23 ² | 20-50 | - | - Absorvedor com resistência térmica - Regeneração por separação gravitacional do óleo e agitação mecânica. por 2 h. a 120 °C com fluxo de nitrogênio a seco - Necessita de mais estudos para avaliar a melhor proporção óleo-água para melhorar a transferência de moléculas | Hariz <i>et al.</i> (2017) |

| Absorvedor | Parâmetros operacionais | CE (gm ⁻³) | ER (%) | CE _{máx} (gm ⁻³ h ⁻¹) | Observações | Referência |
|--|--|--|--------|---|---|-------------------------------|
| Óleo de silicone | <ul style="list-style-type: none"> - Três tipos de embalagem de leito: anéis de Raschig, IMPT e Flexipac - Torre de fluxo contracorrente - Óleo de silicone de diferentes viscosidades: 5 e 50 mPa.s | 0.067-0.227 | 88-100 | | <ul style="list-style-type: none"> - Óleo de viscosidade de 50 mPa.s pode ser utilizado com os materiais IMPT e Flexipac - Com Flexipac ocorreu uma queda de pressão de 288 Pa.m⁻¹ (aceitável para uso industrial) - Com anéis de Raschig há quedas de pressão superiores - Óleo de 50 mPa.s e embalagem Flexipac: eficiência de 100% de remoção de tolueno. e com a IMPT. 88% | Guillerm <i>et al.</i> (2016) |
| Água-óleo de silicone em biorreator de partição em duas fases | <ul style="list-style-type: none"> - Biorreator de 10 L com agitação - Fluxo semi contínuo e contínuo - Água e óleo de silicone (50 mPa.s). na proporção volumétrica de 75 %/25% - Lodo ativado de ETE: 0.5 g.L⁻¹ | Sequencia I: 10 mL/d Contínuo: 0.2-1.2 mL/h | 100 | 104 | <ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de mais estudos para avaliar: possível formação de metabólitos inibitórios e desempenho de biorreatores sob condições operacionais industriais | Guillerm <i>et al.</i> (2017) |
| LI bis (trifluoro-metilsulfonil) imida de 1-octilisoquinolínio em biorreator de partição em duas fases | <ul style="list-style-type: none"> - Biorreator de 12 L com aeração de 0.2 L.min⁻¹ - 0.4 L de LI - Lodo ativado de ETE: 0.5 g.L⁻¹ | 1.60 | 100 | - | <ul style="list-style-type: none"> - Em taxas superiores a biodegradação é reduzida pela limitação de oxigênio aos microrganismos - Necessidade de mais estudos para determinar a melhor proporção de LI/água e a relação taxa de aeração/degradação microbiana | Nguyen <i>et al.</i> (2017) |

CE: concentração de entrada; TE: taxa de entrada; ER: eficiência de remoção; CE_{máx}: capacidade de eliminação máxima.

Já a associação do processo de absorção de tolueno a biorreatores para degradação microbiológica, permite obter taxas de 100% de degradação, entretanto apresenta restrições relacionadas a concentrações de tolueno e relação taxa de aeração/degradação microbiana. Além disso, requer mais estudos para determinar possível formação de subprodutos inibitórios, melhor proporção LI/água e desempenho de biorreatores sob condições operacionais utilizadas em escala industrial. A absorção permite o tratamento de gás tolueno em uma ampla faixa de concentração, com o uso de óleos de baixo custo ou LI com boa capacidade de regeneração. Entretanto, ainda há a necessidade de tratamento deste poluente na fase líquida, que pode ser realizado por um processo de oxidação ou em biorreator, porém,

este último ainda requer estudos sobre a relação entre parâmetros operacionais e melhor design.

Adsorção

A adsorção é uma das tecnologias mais utilizadas para remoção de COVs, em que os carvões ativados têm demonstrado alta eficiência em função da sua estrutura microporosa, elevada área superficial e boa estabilidade química. No tratamento de poluentes atmosféricos de origem orgânica, os leitos de adsorção convencionais, compostos por carvões ativados granulares, apresentam algumas desvantagens, como alta queda de pressão no leito, formação de caminhos preferenciais e arraste de partículas. Estas limitações podem ser minimizadas com o uso de carvões ativados monolíticos, com forma semelhante a um favo de mel, que são produzidos a partir da extrusão de átomo de carvão em pó associado a aglutinantes e enchimentos. Entretanto, estes adsorventes apresentam baixa resistência mecânica e os aglutinantes/enchimentos como silicato, alumina e titânio podem reduzir a condutividade térmica e, conseqüentemente, favorecer o acúmulo de calor no meio adsorvente e aumentar o risco de ignição dos COVs (Hu *et al.*, 2017; Son *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2015).

Em função da alta disponibilidade e da capacidade de renovação, para preparação do adsorvente de carvão ativado geralmente utilizam-se fontes de biomassa como madeira, bagaço de cana de açúcar, casca de coco, casca de arroz, resíduos de café e chás, dentre outros resíduos agrícolas e florestais (Hu *et al.*, 2017; Karimnezhad *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Mohammed *et al.*, 2015). Os talos de algodão são outros resíduos agrícolas que foram carbonizados para aplicação como material adsorvente na remoção de contaminantes presentes no ar.

Na pesquisa desenvolvida por Hu *et al.* (2017), carvão ativado monolítico tubular foi preparado por meio de talos de algodão com ativação química por H_3PO_3 ou $ZnCl_2$. O adsorvente com ativação por ácido fosforoso apresentou uma área superficial específica de $1256 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto que, a do carvão ativado por $ZnCl_2$ era de $795 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Com operação do sistema de adsorção a uma taxa de fluxo de $150 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$ e uma concentração de tolueno de 1000 ppm, em condições de ambiente seco, o carvão ativado/ H_3PO_3 apresentou uma capacidade de adsorção (CA) de $328 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ devido à elevada área superficial, porém, em condições úmidas (80% da umidade relativa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) houve uma redução expressiva da sua CA, chegando a $94 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ devido ao material ser hidrofílico. Por ser altamente hidrofóbico, o carvão ativado/ $ZnCl_2$ não apresentou alterações significativas da CA, em relação a diferentes umidades relativas do ar, onde em condições secas apresentou CA de $258 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ e $221 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ em condições úmidas.

Com a finalidade de aumentar a CA e conseqüente remoção de COVs, há o relato do primeiro tratamento de tolueno por adsorção por meio de um adsorvente à base de grafeno, com poros microscópicos. Este adsorvente foi desenvolvido a partir da irradiação do grafeno pristino por micro-ondas e tratamento térmico ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) sob ativação KOH, permitindo o aumento da área

superficial específica do grafeno. Neste estudo, o adsorvente de grafeno pristino apresentou uma CA de $3.510 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e possibilitou a remoção de 98% de tolueno devido as interações π - π entre a superfície do grafeno e as moléculas de tolueno (Kim *et al.*, 2018). Também, no tratamento de tolueno por adsorção tem-se estudado o uso de materiais adsorventes de sílica mesoporosos (MCM-41, SBA-15 e KIT-6) devido às propriedades como elevada área superficial, tamanho de poros e estabilidade térmica.

Além disso, há estudos que concentram-se na melhoria da capacidade de adsorção e da propriedade hidrofóbica destes materiais (Liu *et al.*, 2018b). Visando aumentar as propriedades de adsorção do KIT-6, Liu *et al.* (2018b) sintetizaram este material adsorvente com fenil, através do método de co-condensação, e estudaram o seu desempenho para a remoção de tolueno. Os resultados demonstraram que, em condições úmidas, o KIT-6 modificado com fenil demonstrou uma maior seletividade de adsorção e maior hidrofobia, do que o KIT-6 puro, sendo estas melhorias, decorrentes do efeito sinérgico de adsorção entre a área superficial do adsorvente e o fenil. De acordo com os autores, a excelente propriedade hidrofóbica observada deve-se as interações π - π entre os anéis aromáticos do fenil e as moléculas de tolueno. Além disso, a formação de feniltrietoxissilano minimizou a competitividade de adsorção entre as moléculas de água e tolueno.

O Quadro 3 apresenta uma síntese dos estudos supracitados acerca de adsorventes para remoção de tolueno, em que permite observar diferenças entre tipos de adsorventes e respectivos parâmetros operacionais dos sistemas e desempenhos. Nos diferentes estudos, os sistemas de adsorção de tolueno são operados em temperatura em torno de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, porém, seus desempenhos são avaliados em diferentes condições de concentração de tolueno, taxa de fluxo e umidade (seca e úmida). Neste aspecto, é importante avaliar que a escolha do adsorvente mais adequado pode não se justificar somente por elevadas ASE (área superficial específica) e CA, mas deve considerar fundamentalmente o custo da produção do material e seu desempenho perante oscilações nos parâmetros operacionais do sistema.

Quadro 3. Comparação do desempenho de adsorventes para remoção de gás tolueno

| Adsorvente | Material | ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Fluxo ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$) | CE (ppm) | CA ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) | ER (%) | Referência |
|-----------------------------------|---|---|---|----------|---|--------|----------------------------|
| Carvão ativado monolítico tubular | Talcos de algodão com ativação química por H_3PO_3 ou ZnCl_2 | 1256 (ativação H_3PO_3) 795 (Ativação ZnCl_2) | 150 | 1000 | Carvão/ H_3PO_3 : 328 (condição úmida: 94) Carvão/ ZnCl_2 : 258 (condição seca e úmida) | 86 | Hu <i>et al.</i> (2017) |
| Grafeno com poros microscópicos | Grafeno pristino irradiado por micro-ondas e tratamento térmico ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) sob ativação KOH | 491 | 500 | 30 | 3.510 (umidade 0%) | 98 | Kim <i>et al.</i> , (2018) |
| KIT-6 | Material de sílica mesoporoso com fenil | 761.4 | 100 | 1000 | 2.01 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (condição úmida) | 78 | Liu <i>et al.</i> (2018b) |

O tratamento de tolueno pela adsorção pode ser realizado por materiais de elevada porosidade que diferem-se por custos, capacidade de adsorção, estabilidade térmica e desempenho em ambiente com elevada umidade. Neste método, é necessário a regeneração do adsorvente, até ultrapassar a capacidade de adsorção de saturação, e de um tratamento secundário para degradação do poluente que é removido do adsorvente pela dessorção.

Oxidação catalítica ou fotocatalítica

A oxidação catalítica ou fotocatalítica é considerada um dos métodos mais promissores para o tratamento de COVs devido ao alto poder oxidativo, convertendo poluentes em H₂O e CO₂. Além disso, por ser realizado em temperaturas inferiores à oxidação térmica ($T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), reduzindo o consumo de energia e evitando a formação de NO_x (Li *et al.*, 2011; Rokicinska *et al.*, 2017; Sihaib *et al.*, 2017). Em função da baixa concentração de poluente e grandes volumes de ar para serem tratados, o catalisador deve ser muito ativo e seletivo (gerando apenas produtos inofensivos), bem como ser termicamente estável, entretanto, pode apresentar alto custo (Rokicinska *et al.*, 2017; Sihaib *et al.*, 2017).

Na oxidação de COVs são utilizados catalisadores de metais nobres como o Pt e Pd em suportes com óxidos de Al, Zn, Si e metais de transição (Fe, Ti, V, Cr, Cu, Mn, Ce, etc) que apresentam resistência a halogêneos, elevada seletividade e atividade catalítica. Estes metais podem ser associados com zeólito, sem ou com a aplicação de UV (fotocatálise) (Li *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2017; Popova *et al.*, 2009; Shinde; Bhosale; Rajpure, 2012; Sihaib *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017b; Zhang; Yyan; Xiao, 2017). O tratamento de tolueno por combustão catalítica ocorre pela combinação de diferentes catalisadores e abrangendo processos de absorção ou adsorção, maximizando a degradação do poluente. Descrição e exemplos de associações desses métodos são apresentados na sequência deste trabalho.

Oxidação catalítica/fotocatalítica e absorção

No tratamento de gás tolueno pela associação dos processos de absorção e oxidação catalítica ou fotocatalítica, observa-se o desenvolvimento de pesquisas direcionadas ao aumento da eficiência de degradação de tolueno, bem como à obtenção de catalisadores de alto desempenho e à minimização da geração de poluição secundária. Com vistas à obtenção de catalisadores altamente ativos e estáveis na combustão catalítica e, em menores temperaturas, tem-se estudado a adição de ácido à solução aquosa contendo os metais catalisadores. Wang *et al.* (2017b) conduziram a oxidação catalítica de tolueno, utilizando os metais nobres catalisadores, Pd e Pt, e introduzindo ácido oleico à solução com sais metálicos para aumentar a dispersão de Pd e Pt no SiO₂. Na proporção de catalisadores 0.25% de Pd e 0.25% de Pt/SiO₂ e concentração de tolueno na corrente gasosa de 1000 ppm, a temperatura para eficiência de destruição de 98% deste poluente foi de apenas 160 °C. Já Li *et al.* (2011) conduziram o tratamento de tolueno gasoso por oxidação fotocatalítica com um catalisador de nanopartículas ZnAl₂O₄ com aplicação de UV, mineralizando o tolueno (750 ppm) a CO₂ e H₂O, com uma eficiência de remoção de 90.25%. O catalisador utilizado neste estudo tem baixo custo, não é tóxico e não apresentou desativação durante o tratamento prolongado de 5 h.

O melhoramento do processo de oxidação fotocatalítica de tolueno foi estudado com o aumento da absorção de tolueno por meio do uso de LI como solução absorvente. Os LI, constituídos de um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, possuem elevada estabilidade térmica e química, além de alta solvabilidade para compostos orgânicos e inorgânicos (Wang *et al.*, 2017d; Zhang *et al.*, 2017) Os LI auxiliam na obtenção de altas taxas de absorção de tolueno, por exemplo, absorção de tolueno de 98.3%, para uma taxa de fluxo de 50 ml.L⁻¹, a 20 °C, e com concentração de tolueno a 300 ppm, sendo possível a reutilização deste líquido por 5 vezes, contribuindo para redução de custos com reagentes (Wang *et al.*, 2017d).

Na pesquisa realizada por Zhang *et al.* (2017), para o tratamento de tolueno por absorção e oxidação fotocatalítica, utilizou-se o LI cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio. Nas condições operacionais de concentração de tolueno de 13.1 mg.L⁻¹, lâmpada de UV de 18 W, concentração de catalisador fotográfico de 400 mg.L⁻¹, tempo reacional de 80 min foi possível obter uma remoção de tolueno 91.3%. Além disso, verificou-se uma boa capacidade de reuso do LI, podendo ser reutilizado por 4 vezes sem ocorrer alterações da sua estrutura molecular.

A aplicação de irradiação por UV ou plasma no tratamento de COVs pode provocar a formação de subprodutos. Para aumentar a dissolução de poluentes em água e sua eficiência de remoção e minimizar a geração de subprodutos, Son *et al.* (2018) desenvolveram um sistema híbrido de feixe de elétrons e reator de bolhas ultrafinas para tratar gás tolueno. Ao operar o sistema apenas com o uso do feixe de elétrons (10 kJ.kg⁻¹), em uma concentração de tolueno de (30 ppm), houve uma eficiência de remoção de 80.1%.

Quando utilizado o sistema híbrido, obteve-se um acréscimo de 17% na remoção de tolueno. A aplicação de feixe de elétrons gerou 65.2% de O₃ que foi removido no reator de bolhas ultrafinas. No reator, o tolueno e subprodutos residuais foram dissolvidos e coletados, em água, sob a forma de bolhas ultrafinas (diâmetro <1 µm). A eficiência de dissolução e coleta é aumentada com as bolhas ultrafinas, porque são geradas mais bolhas, aumentando a superfície de contato entre gás e líquido e a velocidade de aumento da bolha é reduzida, assim permanecendo mais estável por um longo período de tempo.

O Quadro 4 apresenta um resumo dos estudos que avaliaram o desempenho de sistemas de tratamento de oxidação catalítica e fotocatalítica com absorção.

De forma geral, o tratamento de tolueno por absorção e oxidação catalítica ou fotocatalítica, utilizando como solventes, LI, possibilita elevadas taxas de degradação em baixa temperatura operacional. Já o sistema híbrido de feixe de elétrons e reator de bolhas ultrafinas, além de elevada eficiência, reduz a formação de O₃ e, os catalisadores de alto desempenho possibilitam tratar maiores concentrações de tolueno em temperaturas, relativamente baixas.

Quadro 4. Desempenho de sistemas de tratamento de oxidação catalítica e fotocatalítica com absorção

| Sistema | Parâmetros operacionais | CE | ER (%) | Contribuições | Referência |
|---|--|-------------------------|---|--|----------------------------|
| Catalisador de nanopartículas ZnAl ₂ O ₄ e UV | Intensidade da luz UV: 87 mW.cm ⁻² | 750 ppm | 90.25 | - Mineralização tolueno: CO ₂ +H ₂ O - Catalisador de baixo custo, não-tóxico e sem desativação durante o tratamento prolongado (5 h) | Li <i>et al.</i> (2011) |
| Metais nobres catalisadores (Pd e Pt) no SiO ₂ | 0.25% de Pd e 0.25% de Pt/SiO ₂ | 1000 ppm | 98 | - Aumento da dispersão de Pd e Pt no SiO ₂ pela introdução de ácido oleico à solução com sais metálicos | Wang <i>et al.</i> (2017b) |
| LI cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio e UV | - Lâmpada UV de 18 W - [catalisador fotográfico] de 400 mg.L ⁻¹ - Tempo reacional de 80 min | 13.1 mg.L ⁻¹ | 91.3 | - Boa capacidade de reuso do LI: reutilizado por 4 vezes sem alterações da sua estrutura molecular | Zhang <i>et al.</i> (2017) |
| Sistema híbrido de feixe de elétrons e reator de bolhas ultrafinas | Feixe de elétrons (FE) de 10 kJ.kg ⁻¹ | 30 ppm | 80.1 (FE) 97.1 (sistema híbrido) | - Dissolução e coleta de subprodutos residuais do processo | Son <i>et al.</i> (2018) |

Oxidação catalítica/fotocatalítica e adsorção

Dentre as tecnologias emergentes para oxidação catalítica de gases poluentes, pode-se destacar o plasma não-térmico (Dang *et al.*, 2016; Qin *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017a, 2017c, Xu *et al.*, 2016, 2017; Yi *et al.*, 2018), que consiste em um processo de simplicidade operacional, conduzido à temperatura ambiente e que permite elevada eficiência de remoção de contaminantes gasosos. No entanto, quando ocorrem oscilações na concentração de COVs, no fluxo gasoso, este tratamento demanda um elevado consumo energético (Yi *et al.*, 2018). A aplicação de plasma não-térmico na oxidação catalítica de COVs pode apresentar limitações como baixas eficiência e seletividade de CO₂ e a formação de subprodutos indesejados, sendo assim, o plasma tem sido combinado com catalisadores heterogêneos (Wang *et al.*, 2017a). Para aumentar a eficiência catalítica do sistema de tratamento do tolueno por adsorção-plasma não-térmico, há relatos do uso do plasma em associação com materiais que apresentam tanto bom desempenho catalítico, quanto boa capacidade de adsorção de COVs, dentre eles pode-se destacar: materiais de sílica mesoporosos como SBA-15 carregado com metais (Ag, Mn e AgMn) (Xu *et al.*, 2016), MCM-41 com impregnação de Co (Xu *et al.*, 2017), além de zeólito 13X-Al₂O₃ (Yi *et al.*, 2018) e suporte poroso tridimensional carregado com platina (Pt@M-Cr₂O₃) (Chen *et al.*, 2018).

Considerando a ocorrência de variabilidade na concentração dos poluentes atmosféricos emitidos pelas indústrias, Yi *et al.* (2018) propuseram o tratamento de tolueno gasoso pela combinação do processo de adsorção em zeólito 13X-Al₂O₃, com catalisação por plasma não-térmico, avaliando diferentes modos de descarga: fechada e ventilada. A concentração de entrada de tolueno foi de 150 ppm em um fluxo de 400 ml.min⁻¹. Na descarga fechada, a

entrada e saída do reator foram seladas, sem introdução de gás (ar ou oxigênio) e com aplicação de energia de 20 W por 1 h. Já na descarga ventilada, após a adsorção, aplicou-se, individualmente, oxigênio e ar (80% N₂ e 20% O₂), sob a mesma condição de energia e período de aplicação da descarga fechada. Verificou-se um aumento de equilíbrio de carbono (concentração de entrada e saída de tolueno iguais) e do rendimento de COx de zeólito 13X em 17.6% e 19.4%, respectivamente para a descarga ventilada, em relação à fechada. Para o adsorvente por peneira 5A e Al₂O₃, o equilíbrio de carbono e o rendimento de COx foram superiores com a descarga fechada.

Os resultados de Yi *et al.* (2018) demonstraram o tratamento por descarga fechada é mais adequado para fluxos com baixa concentração do poluente, considerando um tempo de residência mais prolongado. Para remoção de tolueno em alta concentração, é mais adequado o uso do sistema com descarga ventilada, pois há a formação de espécies de oxigênio mais reativas, aumentando assim, o poder oxidante. Considerando os dois gases para ventilação testados, ar e oxigênio, observou-se que o aumento do gás de ventilação reduzia a eficiência de remoção de tolueno. A degradação do tolueno sobre Co/zeólito 13X e com a descarga de oxigênio possibilitou uma maior eficiência, próxima a 100%, e evitou a formação de NOx.

Qin *et al.* (2016) avaliaram o fluxo de gás e a circulação no tratamento de tolueno por oxidação catalítica adsorvido no catalisador Ag-Mn/γ-Al₂O₃ com aplicação de plasma. A maior taxa de adsorção, 78%, foi obtida no sistema com aplicação de plasma por 90 min, concentração de tolueno de 400 ppm e com circulação de O₂. A oxidação catalítica de plasma não-térmico é considerada um método alternativo para tratamento de COVs diluídos, em um curto período de tempo, com alta seletividade e, reduzindo a formação de produtos indesejáveis.

Considerando que os zeólitos associados a metais melhoram o poder catalítico de degradação de COVs (Zhang *et al.*, 2018), diversos estudos buscam avaliar diferentes tipos de zeólito combinados com metais nobres ou de transição (Peng *et al.*, 2017; Rokicinska *et al.*, 2017; Yi *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). Chen *et al.* (2018) avaliaram a combustão catalítica do tolueno sob o suporte poroso tridimensional carregado com platina (Pt@M-Cr₂O₃). Para o tratamento do poluente, em uma concentração de 1000 ppm, verificou-se boas eficiências de degradação de tolueno a baixa temperatura, sendo que as temperaturas de eficiência de destruição de tolueno de 10%, 50% e 90% (T_{10%}, T_{50%} e T_{90%}) foram de 120 °C, 140 °C e 144 °C, respectivamente. Zhang *et al.* (2018) avaliaram o desempenho de oxidação de tolueno sob o adsorvente zeólito mordenita poroso hierárquico carregado com platina (Pt), produzido pela primeira vez através de um tratamento com ácido (HNO₃) e base (NaOH). Os autores ressaltam que, trata-se de um tratamento de baixo custo, capaz de melhorar a capacidade de adsorção do zeólito mordenita convencional. O material adsorvente fabricado demonstrou um bom potencial para oxidação catalítica do tolueno devido à presença de uma grande quantidade de mesoporos, melhorando a capacidade de armazenamento das moléculas de tolueno, bem como a dispersão da Pt e a interação com espécies reativas de oxigênio. Neste estudo, verificou-se que a T_{90%} foi de 190 °C, utilizando o adsorvente proposto,

enquanto que, para o adsorvente de zeólito mordenita/Pt e Pt/ γ - Al_2O_3 , a T_{90} são, respectivamente 205 °C e 210 °C.

Já para otimizar a combustão catalítica de partículas muito pequenas, tem-se utilizado como material suporte, o zeólito beta (BEA). Este adsorvente é produzido em escala industrial e apresenta grande área superficial, estrutura tridimensional e alta capacidade de adsorção, o que o torna um material interessante para ser aplicado como suporte de óxidos metálicos, pois permite que pequenas moléculas entrem em seus poros e possam ser mais facilmente oxidadas (Peng *et al.*, 2017; Rokicinska *et al.*, 2017). O zeólito BEA foi utilizado com Co para catalisar a combustão de tolueno, onde a proporção de 0.05 mmol de Co (Co_3O_4) para 1 g de zeólito Si/BEA possibilitou a remoção de 85.6% de tolueno a 320 °C (Rokicinska *et al.*, 2017). Na oxidação de tolueno com uso de catalisador de óxido de Mg em suporte de zeólito Al/BEA, obteve-se 90% de eficiência de destruição do poluente a temperatura de 285 °C, o que é inferior a temperatura de 90% de destruição de tolueno, 330 °C, quando utilizado catalisador de óxido de Mg em suporte de alumina (Peng *et al.*, 2017).

Liu *et al.* (2018a) desenvolveram um catalisador de óxido do tipo Perovskite ABO_3 (SmMnO_3) com estruturas mesoporosas, pela primeira vez, a partir da síntese por calcinação e aplicação de ácido cítrico. Os resultados revelaram que o ácido provocou a formação de um grande número de mesoporos com distribuição uniforme e que o catalisador apresentou uma alta atividade catalítica para degradação de tolueno (1000 ppm), bem como boa estabilidade, sendo que a $T_{99.9\%}$ de 240 °C manteve-se por um período de reação de 36 h.

No tratamento de gás tolueno, outro meio que vem sendo estudado para aumentar o desempenho dos catalisadores em temperaturas mais baixas, consiste no desenvolvimento de catalisadores de nanopartículas de metais nobres, como a Pt (Peng *et al.*, 2018), óxidos tipo Perovskita (Liu *et al.*, 2018a; Suárez-Vázquez *et al.*, 2018) e de óxidos de metais de transição em suportes de estruturas porosas, sob diferentes técnicas de preparação (Li *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2018). No estudo realizado por Peng *et al.* (2018), verificou-se que o catalisador de com nanopartículas de Pt, em suporte de CeO_2 , é capaz de manter seu desempenho catalítico para a oxidação de tolueno, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$ de 132 °C e 143 °C, respectivamente, com oscilação de concentração de entrada do poluente (1000, 2000 e 4000 ppm) e presença de 5% de vapor de água, a 155 °C por um período de 120 h.

Os catalisadores de metais de transição apresentam um menor custo em relação aos metais nobres e um suporte de material poroso contribui para aumentar a eficiência de contato entre reagente e catalisador (Li *et al.*, 2018). Por exemplo, Li *et al.* (2018) prepararam um material mesoporoso de Co_3O_4 por precipitação de hidroxicarbonato, com posterior tratamento por HNO_3 em soluções diluídas (0.00; 0.0001; 0.01; 0.05; 0.10 e 1.00 M), e avaliaram sua atividade catalítica na oxidação de tolueno. Os catalisadores tratados com as menores concentrações de ácido demonstraram maior atividade catalítica, sendo a $T_{90\%}$ de 225 °C referente a concentração de 0.01 M, além de apresentar boa manutenção da catálise em condições secas, e elevada capacidade de regeneração sob condições úmidas.

Os resultados também demonstraram o melhoramento das propriedades dos catalisadores com o tratamento por HNO_3 , nas concentrações de 0.01, 0.05 e 0.10 M, onde estes catalisadores apresentaram maiores áreas superficiais e com maior quantidade de Co^{2+} e espécies reativas de oxigênio.

Outra alternativa para a degradação de tolueno consiste na oxidação fotocatalítica assistida por irradiação UV a vácuo. Este processo tem demonstrado um alto poder de oxidação do poluente, entretanto, gera uma poluição secundária devido a formação de subprodutos indesejáveis como O_3 (Xia *et al.*, 2018). Para superar esta desvantagem, Xia *et al.* (2018) desenvolveram um fotocatalisador multifuncional de $\text{Mn/gC}_3\text{N}_4/\text{ZSM-4}$, por meio de um método hidrotérmico, combinado com irradiação UV a vácuo para eliminar o O_3 gerado e, aumentar a degradação do tolueno pela ozonização catalítica. Segundo os autores, a irradiação UV a vácuo aumenta a eficiência de degradação de COVs devido a formação de linhas de ressonância de mercúrio em 254 nm e 185 nm, que por sua vez intensificam a irradiação de luz. Além disso, a escolha do fotocatalisador nitreto de carbono grafítico (gC_3N_4), justifica-se pela facilidade de ser sintetizado, por apresentar baixo custo, simplicidade de ampliação para escala comercial e demonstrar elevada atividade catalítica sob irradiação de luz visível. Os autores avaliaram a degradação do tolueno, sob as seguintes condições: 1 g de catalisadores; 25 ppm de tolueno, a uma taxa de fluxo de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ com umidade relativa de 50%. Os resultados obtidos por Xia *et al.* (2018) revelaram que o uso de radiação UV a vácuo provocou a degradação de 64% do tolueno, com a geração de 51 ppm de O_3 residual. Enquanto que, a aplicação do fotocatalisador multifuncional de $\text{Mn/gC}_3\text{N}_4/\text{ZSM-4}$ com UV a vácuo possibilitou a oxidação de tolueno em 96% e o O_3 residual foi de apenas 4 ppm. Conforme os resultados da Ressonância de Spin Eletrônico, a aplicação de UV a vácuo desencadeou a formação de espécies reativas de oxigênio, posteriormente aumentada pela adição de $\text{Mn/gC}_3\text{N}_4/\text{ZSM-4}$.

Mais recentemente, Wei *et al.* (2019) inseriram uma membrana fotocatalítica (catalisador N-TiO_2) em um reator de biofilme, desenvolvendo, assim, um reator híbrido de fotocatalise e biodegradação. Neste sistema, a fotocatalise converteu o tolueno em compostos intermediários passíveis de serem degradados por microrganismos, resultando em incrementos de 11 a 20% na eficiência de remoção do COV, a qual atingiu uma eficiência de 99%. Os autores consideram que este novo reator é uma alternativa econômica e robusta para o tratamento do poluente.

O Quadro 5 sintetiza os estudos mais recentes envolvendo a utilização de oxidação catalítica e fotocatalítica associadas com materiais adsorventes, apresentando os principais parâmetros operacionais e suas principais contribuições. Identificou-se que o tratamento por adsorção associada a oxidação catalítica ou fotocatalítica, dispõem de diversas combinações de materiais e sistemas, que possibilitam maior eficiência de degradação e redução do consumo energético e de poluentes secundários.

Quadro 5. Desempenho de sistemas de tratamento de oxidação catalítica e fotocatalítica com adsorção

| Sistema | Parâmetros operacionais | CE (ppm) | ER (%) | Contribuições | Referência |
|--|--|----------|--------|---|---------------------------------|
| Plasma não térmico com zeólita 13X, peneira molecular 5A e Al ₂ O ₃ como catalisadores | - Velocidade espacial: 12000 h ⁻¹ - Descarga fechada e descarga ventilada | 150 | 100 | - Descarga fechada mais adequado para baixar concentrações - Altas concentrações: com descarga ventilada → maior poder oxidante - Zeólito 13X com descarga de O ₂ → ER e evitou a formação de NOx. | Yi <i>et al.</i> (2018) |
| Reator à pressão atmosférica acoplado a catalisadores Ag-Mn/γ-Al ₂ O ₃ | - Contator cilíndrico de quartzo de leito fixo (diâmetro interno: 21.5 mm e 90 mm de comprimento) - 29g de catalisador - Plasma não térmico: alta voltagem (0–23 kV) a 50 Hz | 400 | 78 | - Menos gás de descarga → melhor rendimento e seletividade de CO ₂ , mineralização, balanço de carbono e rendimento de energia - Maior taxa de adsorção → ER (plasma por 90 min, CE com circulação de O ₂) | Qin <i>et al.</i> (2016) |
| Combustão catalítica com suporte poroso tridimensional com platina (Pt@M-Cr ₂ O ₃) | - 0.1g e 0.2g do catalisador (40-60 mesh) - Reator de leito fixo: (diâmetro = 6.0 mm, comprimento = 415 mm) | 1000 | 10-90 | Degradação de tolueno a baixa temperatura: - Temperaturas de ER de 10/50/90% (T _{10%} , T _{50%} e T _{90%}): 120 °C, 140 °C e 144 °C | Chen <i>et al.</i> (2018) |
| Adsorvente zeólito mordenita poroso hierárquico carregado com platina (Pt) como catalisador | - Reator de leito fixo contínuo - 0.03g de catalisador - Velocidade espacial horária: 60.000 ml g ⁻¹ h ⁻¹ | 1000 | 87 | - Tratamento de baixo custo - Bom potencial para oxidação catalítica do tolueno em função de mesoporos → melhora da capacidade de armazenamento das moléculas de tolueno, e dispersão da Pt e a interação com espécies reativas de oxigênio | Zhang <i>et al.</i> (2018) |
| Combustão catalítica com zeólita BEA contendo cobalto | - Microreator de fluxo de quartzo - Catalisador: 0,05 mmol de Co (Co ₃ O ₄) por 1 g de zeólita (triturada até 160–315 μm) - Diferentes temperaturas (200 a 500°C) | 1000 | 85.6 | - Suporte de zeólito BEA → adequado de superfície e poros para alta dispersão da fase ativa e acessibilidade das moléculas reagentes. - Melhor desempenho catalítico: pelo menos 0,05 mmol de Co na forma de Co ₃ O ₄ por 1 g de zeólita de ER a 320 °C) | Rokicinska <i>et al.</i> (2017) |
| Catalisador: óxidos de manganês suportados por zeólito beta ricos em Al | - Pressão atmosférica em micro-reator de leito fixo de fluxo contínuo, constituído por um tubo de quartzo (6 mm de diâmetro) - 100 mg catalisador (0,45-0.90 mm) | 1000 | 100 | - Catalisadores suportados por zeólito têm atividades mais elevadas do que os óxidos de Mn suportados por Al. - Espécies de O ₂ adsorvido desempenham papéis mais importantes do que outros para a atividade catalítica. | Peng <i>et al.</i> , 2017 |
| Catalisador de óxido do tipo Perovskite ABO ₃ (SmMnO ₃) com estruturas mesoporosas | - Micro-reator de quartzo de leito fixo com fluxo contínuo (diâmetro = 6 mm). - 150 mg de catalisador | 1000 | 99.9 | - ER a 240°C durante a reação de 36 h | Liu <i>et al.</i> (2018a) |

| Sistema | Parâmetros operacionais | CE (ppm) | ER (%) | Contribuições | Referência |
|--|---|----------------------------|--------|---|---------------------------|
| Oxidação catalítica com Pt/CeO ₂ | - Micro-reator de fluxo contínuo feitos de quartzo com 8 nm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento - 200 mg (40–60 mesh) de catalisador diluído em 800 mg de silício (40–60 mesh) | 1000 | 90 | - Estrutura e propriedades químicas dos catalisadores de Pt/CeO ₂ são muito dependentes do tamanho das partículas de Pt | Peng <i>et al.</i> (2018) |
| Oxidação catalítica com Co ₃ O ₄ mesoporosos | - Pressão atmosférica em reator tubular de leito fixo de fluxo contínuo (D 8 mm) - 0.4 g (60-80 mesh) de catalisador, diluído com uma quantidade igual de areia de quartzo (0,4 g, 60-80 mesh) | 1000 | 90 | - Catalisadores tratados com as menores concentrações de ácido demonstraram maior atividade catalítica - Melhoria das propriedades dos catalisadores com tratamento por HNO ₃ → maiores ASE e com maior quantidade de Co ²⁺ e espécies reativas de O | Li <i>et al.</i> (2018) |
| Oxidação catalítica de tolueno sobre Mn g-C ₃ N ₄ /ZSM-4 sob irradiação com vácuo por UV | - 1g de catalisadores - Umidade relativa de 50% | 25 | 96 | - O ₃ residual de 4 ppm (Mn/gC ₃ N ₄ /ZSM-4 com UV a vácuo) | Xia <i>et al.</i> (2018) |
| Reator híbrido de fotocatalise (membrana de N-TiO ₂) e biodegradação | - Tempo de residência do gás: 4.3s - Taxa de pulverização: 60 mL.min ⁻¹ - Temperatura ambiente | 160-500 mg.m ⁻³ | 99 | Capacidade de eliminação de 550 g.m ⁻³ .h ⁻¹ - Inserção de membrana fotocatalítica no biorreator melhora a remoção de 11-20% | Wei <i>et al.</i> (2019) |

Vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento de tolueno

No Quadro 6 é apresentado um comparativo em termos de vantagens e desvantagens dos materiais e sistemas utilizados nos diferentes métodos de tratamento de gás tolueno. Um método de baixo custo e simplicidade operacional como a biofiltração é interessante de ser empregado quando o fluxo gasoso apresenta baixa concentração de tolueno e tem-se um bom controle das variáveis do sistema, visto que, oscilações nos parâmetros operacionais afetam o metabolismo dos microrganismos e, conseqüentemente a taxa de degradação do poluente e a formação de poluição secundária. O tratamento biológico do tolueno também tem sido estudado associando a absorção por óleos orgânicos, de silicone ou LI com posterior degradação microbiana em biorreatores, com eficiência de até 100%. No entanto, tais aplicações requerem estudos para determinação de melhor relação água/adsorvente, taxa de aeração e formação de metabólitos inibidores.

A absorção e a adsorção são técnicas de tratamento aplicáveis em sistemas que apresentam grandes oscilações na concentração de tolueno, e que dispõem de líquidos absorventes e adsorventes, respectivamente, com diferentes custos, possibilidades de reaproveitamento e desempenho. Entretanto, requerem um tratamento secundário para a degradação do tolueno. Neste aspecto, a associação destes métodos com a oxidação catalítica ou fotocatalítica ampliam as possibilidades de eliminação deste poluente com até 100% de eficiência.

Pesquisas para tratamento de tolueno empregando oxidação catalítica ou fotocatalítica oferecem uma gama de combinações de metais de transição ou nobres, radiação UV ou plasma não-térmico, que são aplicados posterior remoção do poluente por absorção ou adsorção. Também, há o sistema híbrido de feixe de elétrons com reator de bolhas ultrafinas que permite degradar tolueno, reduzir e coletar os subprodutos residuais. Sistemas que utilizam os materiais supracitados apresentam eficiência superior, menores limitações relacionadas a oscilações em variáveis operacionais e formação de produtos residuais, em relação aos métodos que associam o tratamento biológico. No entanto, demandam de maior investimento inicial e consumo energético. Ainda, necessitam de estudos para avaliar o desempenho destes sistemas em condições operacionais semelhantes as industriais.

Todavia, todas estas metodologias de tratamento requerem diferentes custos de investimento e operação, e apresentam distintos desempenho e limitações. Ainda, o levantamento de trabalhos com diferentes sistemas de tratamento de tolueno permitiu identificar uma série de lacunas do conhecimento para otimização do referido processo, conforme a síntese apresentada no Quadro 6.

Quadro 6. Vantagens e desvantagens das tecnologias dos métodos de tratamento de gás tolueno

| Métodos | Vantagens | Desvantagens |
|--------------|--|--|
| Biofiltração | <ul style="list-style-type: none"> - Apresenta simplicidade operacional e baixo custo em relação aos métodos físico-químicos - Biofiltros com materiais de baixo custo e alta disponibilidade, rico em nutrientes e carga microbiana, e o uso de consórcios de microrganismos - Eficiente para tratar baixas concentrações de tolueno e com pouca oscilação das variáveis operacionais - Biofiltração associada à fotocatalise é uma alternativa interessante para aumentar a capacidade de eliminação do poluente e reduzir a formação de metabólitos secundários | <ul style="list-style-type: none"> - Processo lento e que requer uma cultura mista de microrganismos para decompor compostos orgânicos específicos - O elevado teor de água contido nos biofiltros, para manutenção de uma atividade microbiana eficiente, e a baixa área superficial dos biofilmes, são fatores que podem reduzir a taxa de transferência do COV - Biofiltros quando operados em condições instáveis de temperatura, carga orgânica, índice de umidade e tempo de residência, podem gerar bioaerossóis |
| Absorção | <ul style="list-style-type: none"> - Utilização de solventes orgânicos que apresentam boa capacidade de absorção, estabilidade química e térmica, além de baixo custo e menor impacto ambiental - Possibilidade de associação a biorreatores para degradação microbiológica do tolueno - Eficiente para remover tolueno em fluxos gasosos que apresentam concentração com alta variabilidade - Absorção por LI ou óleo de silicone associada a biorreatores permitem a total degradação de tolueno | <ul style="list-style-type: none"> - Utilização de solventes de elevada viscosidade aumentam a susceptibilidade à entupimentos da torre de absorção - Maior consumo de energia - Necessidade de manutenção rigorosa do equipamento - Necessidade de estudos de melhor relação água/absorvente, taxa de aeração em biorreatores e formação de metabólitos inibidores - Necessidade de tratamento secundário para degradação do tolueno - Necessidade de estudos aplicando condições operacionais da indústria |

| Métodos | Materiais e sistemas | |
|---|--|--|
| | Vantagens | Desvantagens |
| Adsorção | <ul style="list-style-type: none"> - Adsorventes de grafeno ou sílica mesoporosos apresentam melhor desempenho quando o fluxo gasoso apresenta elevadas temperaturas e variações de umidade - Possibilidade de reutilização do material - Alta disponibilidade de alguns compostos adsorventes | <ul style="list-style-type: none"> - Adsorventes apresentam baixa resistência mecânica; - Os aglutinantes/enchimentos como silicato, alumina e titânio podem reduzir a condutividade térmica (aumento de calor no meio adsorvente e do risco de ignição do COV - Carvões ativados granulares podem apresentar alta queda de pressão no leito, formação de caminhos preferenciais e arraste de partículas - Necessidade de tratamento secundário para degradação do tolueno - Necessidade de estudos aplicando condições operacionais da indústria |
| Oxidação catalítica/fotocatalítica + adsorção | <ul style="list-style-type: none"> - Utilização de LI associado a UV degradam tolueno em elevadas taxas - Sistema híbrido de feixe de elétrons e reator de bolhas ultrafinas permite a dissolução e coleta de subprodutos residuais da degradação de tolueno | <ul style="list-style-type: none"> - A aplicação de irradiação por UV ou plasma no tratamento do COV pode provocar a formação de subprodutos - Pode apresentar alto custo de investimento - Necessidade de estudos aplicando condições operacionais da indústria |
| Oxidação catalítica/fotocatalítica + adsorção | <ul style="list-style-type: none"> - Processo de simplicidade operacional - Realizado à temperatura ambiente - Elevada eficiência de remoção de contaminantes gasosos - Os catalisadores de metais de transição apresentam um menor custo em relação aos de metais nobres - Suporte de material poroso contribui para aumentar a eficiência de contato entre reagente e catalisador | <ul style="list-style-type: none"> - Consumo de energia elevado quando ocorrem oscilações na [COV] no fluxo gasoso - A aplicação de plasma não-térmico na oxidação catalítica do COV pode apresentar baixas eficiência e seletividade de CO₂ e a formação de subprodutos indesejados - Pode apresentar alto custo de investimento - Necessidade de estudos aplicando condições operacionais da indústria |

Sob ponto de vista técnico e ambiental, o método de adsorção demonstra ser a alternativa mais atrativa, pois utilizando adsorventes de custo relativamente baixo (comparado aos sistemas híbridos), e boa capacidade de regeneração, é possível obter boa eficiência de conversão (>78%) para elevadas concentrações de tolueno (1000 ppm). Ainda, ao associar a adsorção com catalisadores metálicos, obtém-se a eficiente combustão catalítica do tolueno (90-99.9%), em temperaturas mais brandas (144-240 °C). Não obstante, a biofiltração é a técnica mais adequada quando se deseja um sistema de baixo custo (e.g. inóculo e suporte oriundos de resíduos) para operar sob baixas concentrações de tolueno (0.04-4.95 gm⁻³) e pouca oscilação operacional (exemplo da temperatura).

Conclusões

Esta revisão apresentou as pesquisas e tecnologias desenvolvidas para aprimorar o tratamento de gás tolueno pelos métodos de biofiltração, absorção, adsorção e oxidação catalítica ou fotocatalítica. Foram obtidas as seguintes conclusões:

- A biofiltração é adequada para tratar baixas concentrações de tolueno e com pouca susceptibilidade a variações dos parâmetros operacionais;
- Biodegradação associada à fotocatalise possibilita aumentar a capacidade de eliminação do poluente;
- A absorção é recomendada para fluxos gasosos que apresentam concentração com alta variabilidade de tolueno, podendo ser seguida por posterior degradação do poluente por oxidação catalítica ou fotocatalítica;
- A degradação de tolueno por biorreatores de partição é uma alternativa mais econômica, porém, ainda não demonstra desempenho adequado em escala industrial;
- As partículas do poluente também podem ser eficientemente removidas de variáveis fluxos gasosos, pelo método de adsorção. Contudo, as partículas desorvidas no adsorvente requerem um tratamento secundário para serem degradadas;
- A oxidação catalítica ou fotocatalítica possibilita obter altas taxas de degradação de tolueno e redução de subprodutos à níveis inofensivos. Sua aplicação justifica-se para o tratamento de concentrações de poluente com alta variabilidade e necessidade de reduzir a formação de subprodutos tóxicos;
- Do ponto de vista ambiental, técnico e econômico, a adsorção demonstra ser a alternativa mais atrativa, pelo uso de adsorventes de custo relativamente baixo (comparado a sistemas híbridos) e elevada capacidade de adsorção e regeneração. Ao ser associada a catalisadores metálicos, possibilita a eficiente combustão catalítica do tolueno, em temperaturas mais brandas;
- Para sistemas de baixo custo, operação sob baixas concentrações de tolueno e pouca oscilação operacional, recomenda-se a técnica de biofiltração;
- As alternativas de tratamento necessitam de estudos de viabilidade técnica e econômica, considerando fatores como: taxa de fluxo de gás e possíveis variações; composição e temperatura do gás; concentração de tolueno; custos com investimento inicial, manutenção e operação, e consumo energético. Estes apresentam variabilidade conforme as atividades da indústria, necessitando serem especificadamente avaliados para determinação do método mais adequado, bem como deve-se considerar as necessidades da indústria perante às exigências de órgãos ambientais.

Referências bibliográficas

- Blach, P., Fourmentin, S., Landy, D., Cazier, F. (2008) Cyclodextrins: A new efficient absorbent to treat waste gas streams. *Chemical Geology*, **70**(3), 374–380. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.018>
- Castillo, A. S. R., Guihéneuf, S., Rémy, L. G., Biard, P., Paquin, L., Amrane, A., Couvert, A. (2016) Synthesis and toxicity evaluation of hydrophobic ionic liquids for volatile organic compounds biodegradation in a two-phase partitioning bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, **307**, 221–230. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.043>
- Chen, X., Qian, W., Kong, L., Xiong, Y., Tian, S. (2015) Performance of a suspended biofilter as a new bioreactor for removal of toluene. *Biochemical Engineering Journal*, **98**, 56–62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.02.025>
- Chen, X., Chen, X., Cai, S., Chen, J., Xu, W., Jia, H., Chen, J. (2018) Catalytic combustion of toluene over mesoporous Cr_2O_3 -supported platinum catalysts prepared by in situ pyrolysis of MOFs. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 768–779. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.091>

- Dang, X., Qin, C., Huang, J., Teng, J., Huang, X. (2016) Adsorbed benzene/toluene oxidation using plasma driven catalysis with gas circulation : elimination of the byproducts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **37**, 366–371. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.051>
- Esquivel-Gonzalez, S., Aizpuru, A., Patrón-Soberano, A., Arriaga, S. (2017) Characterization of bioaerosol emissions from two bio filters during treatment of toluene vapours using epifluorescence microscopy. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **123**, 78–86. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.06.007>
- Gallastegui, G., Ramirez, A. Á., Elías, A., Jones, J. P., Heitz, M. (2011) Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material. *Bioresource Technology*, **102**(17), 7657–7665. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.054>
- Gallastegui, G., Barona, A., Rojo, N., Gurtubay, L., Elías, A. (2013) Comparative response of two organic biofilters treating ethylbenzene and toluene after prolonged exposure. *Process Safety and Environmental Protection*, **91**, 112–122. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.11.00>
- Guillerm, M., Couvert, A., Amrane, A., Norrant, E., Lesage, N., Dumont, É. (2016) Absorption of toluene in silicone oil : effect of the solvent viscosity on hydrodynamics. *Chemical Engineering Research and Design*, **109**, 32–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.028>
- Guillerm, M., Couvert, A., Amrane, A., Norrant, E., Breton, A., Dumont, É. (2017) Toluene degradation by a water/silicone oil mixture for the design of two phase partitioning bioreactors. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25**(10), 1512–1518. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.01.010>
- Han, X., Naeher, L. P. (2006) Review article a review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environment International*, **32**(1), 106–120. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.020>
- Han, M., Wang, C., Liu, H. (2018) Comparison of physical technologies for biomass control in biofilters treating gaseous toluene. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **68**(10), 1118–1125. doi: <https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1469556>
- Hariz, R., Rio, J. I., Mercier, C., Valentin, R., Dietrich, N., Mouloungui, Z., Hébrard, G. (2017) Absorption of toluene by vegetable oil – water emulsion in scrubbing tower: Experiments and modeling. *Chemical Engineering Science*, **157**, 264–271. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.06.008>
- Hu, L.; Peng, Y.; Wu, F., Peng, S., Li, J., Liu, Z. (2017) Tubular activated carbons made from cotton stalk for dynamic adsorption of airborne toluene. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **80**, 399–405. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.029>
- Karimnezhad, L., Haghghi, M., Fatehifar, E. (2014) Adsorption of benzene and toluene from waste gas using activated carbon activated by ZnCl₂. *Frontiers Environmental Science & Engineering*, **8**(6), 835–844. doi: <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0695-4>
- Khan, F. I., Ghoshal, A. K. (2000) Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 527–545.
- Kim, J. M., Kim, J. H., Lee, C. Y., Jerng, D. W., Ahn, H. S. (2018) Toluene and acetaldehyde removal from air on to graphene-based adsorbents with microsized pores. *Journal of Hazardous Materials*, **344**, 458–465. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.038>
- Li, G., Zhang, C., Wang, Z., Huang, H., Peng, H., Li, X. (2018) Fabrication of mesoporous Co₃O₄ oxides by acid treatment and their catalytic performances for toluene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **550**, 67–76. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.003>
- Li, X., Zhu, Z., Zhao, Q., Wang, L. (2011) Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl₂O₄ prepared by different methods: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, **186**(2-3), 2089–2096. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.111>
- Li, M., Wu, S. C., Peng, Y., Shih, Y. (2016) Adsorption of volatile organic vapors by activated carbon derived from rice husk under various humidity conditions and its statistical evaluation by linear solvation energy relationships. *Separation and Purification Technology*, **170**, 102–108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.029>
- Ling, Z. H., Guo, H. (2014) Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong. *Environmental Science and Policy*, **38**, 180–191. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2013.12.004>

- Liu, L., Jia, J., Sun, T., Zhang, H. (2018a) A facile method for scalable preparation of mesoporous structured SmMnO_3 perovskites sheets for efficient catalytic oxidation of toluene. *Materials Letters*, **212**, 107–110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.048>
- Liu, S., Chen, J., Peng, Y., Hu, F., Li, K., Song, H., Li, X., Zhang, Y., Li, J. (2018b) Studies on toluene adsorption performance and hydrophobic property in phenyl functionalized KIT-6. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 191–197. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.091>
- Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V., Elias, A. (2015) A review of indoor air treatment technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/technology*, **14**, 499–522. doi: <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9363-9>
- Luo, Y., Zheng, Y., Zuo, J., Feng, X., Wang, X., Zhang, T., Zhang, K., Jiang, L. (2018) Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal-organic frameworks for total toluene oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **349**, 119–127. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.053>
- Mo, Z., Shao, M., Lu, S., Qu, H., Zhou, M., Sun, J., Gou, B. (2015) Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China. *Science of the Total Environment*, **533**, 422–431. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.089>
- Mohammed, J., Shawal, N., Abbas, M., Zaini, A., Dadum, U., Nasir, F. (2015) Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH_3 . *International Biodeterioration & Biodegradation*, **102**, 245–255. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.012>
- Morales, P., Cáceres, M., Scott, F., Díaz-Robles, L., Aroca, G., Vergara-Fernández, A. (2017) Biodegradation of benzo[a]pyrene, toluene, and formaldehyde from the gas phase by a consortium of *Rhodococcus erythropolis* and *Fusarium solani*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **101**, 6765–6777. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8400-8>
- Moro, A. M., Brucker, N., Charão, M., Bulcão, R., Freitas, F., Baierle, M., Nascimento, S., Valentini, J., Cassini, C., Salvador, M., Linden, R., Thiesen, F., Buffon, A., Moresco, R., Garcia, S. C. (2012) Evaluation of genotoxicity and oxidative damage in painters exposed to low levels of toluene. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **746**(1), 42–48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2012.02.00>
- Natarajan, R., Al-Sinani, J., Viswanathan, S., Manivasagan, R. (2017) Biodegradation of ethyl benzene and xylene contaminated air in an up flow mixed culture biofilter. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **119**, 309–315. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.041>
- Nguyen, T., Castillo, A. S. R., Guihéneuf, S., Biard, P., Paquin, L., Amrane, A., Couvert, A. (2017) Toluene degradation in a two-phase partitioning bioreactor involving a hydrophobic ionic liquid as a non-aqueous phase liquid. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **117**, 31–38. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.011>
- Oliva, G., Ángeles, R., Rodríguez, E., Turiel, S., Naddeo, V., Zarra, T., Belgiorno, V., Muñoz, R.; Lebrero, R. (2019) Comparative evaluation of a biotrickling filter and a tubular photobioreactor for the continuous abatement of toluene. *Journal of Hazardous Materials*, **380**, 120860. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120860>
- Park, E. J., Hyun, H. O., Young, Y. D. (2017) Influence of humidity on the removal of volatile organic compounds using solid surfaces. *Catalysis Today*, 295, 3–13. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.036>
- Peng, Y., Zhang, L., Chen, L., Yuan, D., Wang, G., Meng, X. (2017) Catalytic performance for toluene abatement over Al-rich beta zeolite supported manganese oxides. *Catalysis Today*, **297**, 182–187. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.058>
- Peng, R., Li, S., Sun, X., Ren, Q., Chen, L., Fu, M., Wu, J., Ye, D. (2018) Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, **220**, 462–470. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.048>
- Popova, M., Szegedi, Á., Cherkezova-Zheleva, Z., Mitov, I., Kostova, N., Tsoncheva, T. (2009) Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials. *Journal of Hazardous Materials*, **168**(1), 226–232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.018>
- Qi, M., Wu, X., Zhang, F., Zhang, J., Wang, Y., Zhang, Z., Chen, Q. (2016) Paraffin oil emulsions for the absorption of toluene gas. *Chemical Engineering and Technology*, **39**(8), 1–8. doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201500243>

- Qin, C., Dang, X., Huang, J., Teng, J., Huang, X. (2016) Plasma-catalytic oxidation of adsorbed toluene on Ag-Mn/ γ - Al_2O_3 : comparison of gas flow-through and gas circulation treatment. *Chemical Engineering Journal*, **299**, 85–92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.093>
- Rajamanickam, R., Baskaran, D. (2017) Biodegradation of gaseous toluene with mixed microbial consortium in a biofilter : steady state and transient operation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **40**, 1801–1812. doi: <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1834-7>
- Rene, E. R., Kar, S., Krishnan, J., Pakshirajan, K., López, M. E., Murthy, D. V. S., Swaminathan, T. (2015) Start-up, performance and optimization of a compost biofilter treating gas-phase mixture of benzene and toluene. *Bioresource Technology*, **190**, 529–535. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.049>
- Rene, E. R., Sergienko, N., Goswami, T., López, M. E., Kumar, G., Saratale, G. D., Venkatachalam, P., Pakshirajan, K. (2018) Effects of concentration and gas flow rate on the removal of gas-phase toluene and xylene mixture in a compost biofilter. *Bioresource Technology Journal*, **248**, 28–35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.029>
- Rokicinska, A., Drozdek, M., Dudek, B., Gil, B., Michorczyk, P., Brouri, D., Dzwigaj, S., Ku, (2017) Cobalt-containing BEA zeolite for catalytic combustion of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **212**, 59–67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.067>
- Shinde, S. S., Bhosale, C. H., Rajpure, K. Y. (2012) Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, **113**, 70–77. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.05.008>
- Sihaib, Z., Puleo, F., Garcia-Vargas, J. M., Retailleau, L., Descorme, C., Liotta, L. F. (2017) Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. *Applied Catalysis B, Environmental*, **209**, 689–700. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.042>
- Singh, R. S., Rai, B. N., Upadhyay, S. N. (2010) Removal of toluene vapour from air stream using a biofilter packed with polyurethane foam. *Process Safety and Environmental Protection*, **88**(1), 366–371. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.001>
- Son, H. K., Sivakumar, S., Rood, M. J., Kim, B. J. (2016) Electrothermal adsorption and desorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber cloth. *Journal of Hazardous Materials*, **301**, 27–34. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.040>
- Son, Y., Kim, T., Yong, C., Park, J., Ahn, J., Dinh, T. (2018) Treatment of toluene and its by-products using an electron beam/ultra-fine bubble hybrid system. *Radiation Physics and Chemistry*, **144**, 367–372. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.09.024>
- Suárez-Vázquez, S. I., Gil, S., García-Vargas, J. M., Cruz-López, A., Giroir-Fendler, A. (2018) Catalytic oxidation of toluene by $\text{SrTi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B=Cu and Mn) with dendritic morphology synthesized by one pot hydrothermal route. *Applied Catalysis B, Environmental*, **223**, 201–208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.042>
- Tasbihi, M., Ioana, C., Suligoj, A., Fanetti, M., Stangar, U. L. (2017) Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO_2 nanoparticles immobilized on fibreglass cloth. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **336**, 89–97. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.025>
- Tatin, R., Moura, L., Dietrich, N., Baig, S., Hébrard, G. (2015) Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in a spray tower: Experiments and modelling. *Chemical engineering research and design*, **104**, 409–415. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.08.030>
- Wang, B., Chi, C., Xu, M., Wang, C., Meng, D. (2017a) Plasma-catalytic removal of toluene over CeO_2 - MnO_x catalysts in an atmosphere dielectric barrier discharge. *Chemical Engineering Journal*, **322**, 679–692. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.153>
- Wang, G., Dou, B., Zhang, Z., Wang, J., Liu, H., Hao, Z. (2015) Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*, **30**, 65–73. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.10.015>
- Wang, H., Yang, W., Tian, P., Zhou, J., Tang, R., Wu, S. (2017b) A Highly active and anti-coking Pd-Pt/ SiO_2 catalyst for catalytic combustion of toluene at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, **529**, 60–67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.016>

- Wang, T., Chen, S., Wang, H., Liu, Z., Wu, Z. (2017c) In-plasma catalytic degradation of toluene over different mno_2 polymorphs and study of reaction mechanism. *Chinese Journal of Catalysis*, **38**(5), 793–804. doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62808-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62808-0)
- Wang, W., Ma, X., Grimes, S., Cai, H., Zhang, M. (2017d) Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal. *Chemical Engineering Journal*, **328**, 353–359. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.178>
- Wang, X., Daniels, R., Baker, R. W. (2001) Recovery of VOCs from high-volume, low-voc-concentration air streams. *Aiche journal*, **47**(5), 1094–1100.
- Wei, W., Cheng, S., Li, G., Wang, G., Wang, H. (2014) Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, **89**, 358–366. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.038>
- Wei, Z. S., He, Y. M., Huang, Z. S., Xiao, X. L., Li, B. L., Ming, S., Cheng, X. L. (2019) Photocatalytic membrane combined with biodegradation for toluene oxidation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **184**, 109618. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109618>
- Wu, H., Guo, C., Yin, Z., Quan, Y., Yin, C. (2018) Performance and bacterial diversity of biotrickling filters filled with conductive packing material for the treatment of toluene. *Bioresource Technology*, **257**, 201–209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.108>
- Xia, D., Xu, W., Hu, L., He, C., Leung, D. Y. C., Wang, W. (2018) Synergistically catalytic oxidation of toluene over Mn modified $g-C_3N_4/ZSM-4$ under vacuum UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **349**, 91–100. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.048>
- Xu, X., Wang, P., Xu, W., Wu, J., Chen, L., Fu, M., Ye, D. (2016) Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system. *Chemical Engineering Journal*, **283**, 276–284. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.050>
- Xu, X., Wu, J., Xu, W., He, M., Fu, M., Chen, L. (2017) High-efficiency non-thermal plasma-catalysis of cobalt incorporated mesoporous MCM-41 for toluene removal. *Catalysis Today*, **281**, 527–533. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.036>
- Yi, H., Yang, X., Tang, X., Zhao, S., Huang, Y., Cui, X., Feng, T., Ma, Y. (2018) Removal of toluene from industrial gas by adsorption–plasma catalytic process: comparison of closed discharge and ventilated discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **38**, 331–345. doi: <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9863-1>
- Yamaguchi, T., Nakamura, S., Hatamoto, M., Tamura, E., Tanikawa, D., Kawakami, S., Nakamura, A., Kato, K., Nagano, A., Yamaguchi, T. (2018) A novel approach for toluene gas treatment using a downflow hanging sponge reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **102**, 5625–2634. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8933-5>
- Zhang, J., Rao, C., Peng, H., Peng, C., Zhang, L., Xu, X., Liu, W., Wang, Z., Zhang, N., Wang, X. (2018) Enhanced toluene combustion performance over Pt loaded hierarchical porous MOR zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 10–18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.017>
- Zhang, L., Yan, B., Xiao, X. (2017) Toluene gas treatment by combination of ionic liquid absorption and photocatalytic oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(1), 539–546. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.028>
- Zhang, Y., Zhang, H., Yan, Y. (2018) Metal-organic chemical vapor deposition of $Cu(acac)_2$ for the synthesis of $Cu/ZSM-5$ catalysts for the oxidation of toluene. *Microporous and Mesoporous Materials*, **261**, 244–251. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.006>
- Zhang, Z., Wang, H., Chen, D., Li, Q., Thai, P., Gong, D., Li, Y., Zhang, C., Gu, Y., Zhou, L., Morawska, L., Wang, B. (2017) Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, **584–585**, 1162–1174. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.179>
- Zheng, J., Yu, Y., Mo, Z., Zhang, Z., Wang, X., Yin, S., Peng, K. (2013) Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, **456–457**, 127–136. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.055>
- Zhu, Y., Lii, S., Luo, Y., Ma, H., Wang, Y. (2016) A biofilter for treating toluene vapors: performance evaluation and microbial counts behavior. *Peerj*, **4**, 1-17. doi: <https://doi.org/10.7717/peerj.2045>