

CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE PLASMA DESCARGA CORONA PARA ELIMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**Marina Medeiros Machado, Marília Medeiros Machado, Ana Regina de Aguiar Dutra, Elisa Helena Siegel Moecke e Anelise Leal Vieira Cubas***

Unidade de Articulação Acadêmica Produção, Construção e Agroindústria, Universidade do Sul de Santa Catarina, 88137-100 Palhoça – SC, Brasil

Recebido em 26/03/2014; aceito em 19/08/2014; publicado na web em 06/10/2014

CONSTRUCTION OF A CORONA DISCHARGE PLASMA REACTOR FOR ELIMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. The impacts derived from the emission of volatile organic compounds (VOC) into the atmosphere can have harmful consequences for human health and the environment. In this regard, the present paper proposes the construction of a low-cost cold plasma reactor for the treatment of these compounds. Tests with the prototype were performed to confirm the efficiency for BTEX (benzene, toluene and xylene) samples. Degradation efficiency was confirmed by the gas chromatography method.

Keywords: cold plasma reactor; volatile organic compounds; BTEX.

INTRODUÇÃO

Os componentes orgânicos voláteis (COV) são compostos químicos presentes em diversos tipos de materiais, por possuírem alta pressão de vapor, transformam-se em gás ao entrar em contato com a atmosfera, como exemplo podemos citar substâncias decorrentes da evaporação/combustão dos combustíveis fósseis, particularmente BTEX (benzeno tolueno, etilbenzeno e xilenos), quando presentes em áreas urbanas constituem um dos principais problemas para a qualidade de vida humana, não só pela sua contribuição significativa na formação de oxidantes, como ozônio e nitrato peroxiacetilo (PAN), mas também por seus efeitos adversos sobre a saúde humana.¹

Os COV podem apresentar potencial risco de periculosidade e de poluição do ar (odor desagradável), além de contribuir para o aquecimento global, uma vez que diminuem o ozônio estratosférico formando o ozônio troposférico, dentre eles se destacam os compostos BTEX.²

Esses compostos formam uma classe importante de poluentes atmosféricos, comumente encontrados no nível do solo, em todos os centros urbanos e industriais, sendo frequentemente emitidos tanto por fontes fixas (com destaque para as indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como a resultante da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores.³

Os COV, como os BTEX, também são encontrados nos solventes orgânicos usados em grande número de aplicações industriais, sendo que, decorrente de sua volatilidade, em muitos desses processos são emitidos, direta ou indiretamente, na atmosfera, depois de passarem por transformações físicas e/ou químicas. Diante desse contexto, estimativas globais indicam que aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COV são emitidas por ano na atmosfera.^{2,3}

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX, são compostos líquidos, voláteis, incolores, com cheiro característico, altamente inflamáveis, com pontos de ebulição relativamente baixos, variando entre 80 °C à 138 °C, fato que propicia a evaporação rápida. São compostos com alto índice de toxicidade, pouco solúveis em água, porém miscíveis com a maioria dos solventes orgânicos e considerados.^{4,5}

Os hidrocarbonetos aromáticos, em particular benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno são constituintes da gasolina

– que geralmente possui em sua composição cerca de 10 a 59% de compostos aromáticos – sendo que esses hidrocarbonetos monoaromáticos são considerados os mais solúveis da fração da gasolina.^{6,7}

A exposição de seres humanos a esses compostos, dependendo da concentração e do tempo de exposição, pode causar sérios riscos à saúde, indo desde a fadiga, irritação no nariz, olhos e garganta, fraqueza, confusão mental, convulsões e até mesmo o coma e a morte. O benzeno é considerado o mais tóxico dentre os hidrocarbonetos aromáticos, sendo considerado carcinogênico por diversas organizações, dentre elas o *International Agency of Research of the Cancer* (IARC) e a *Environmental Protection Agency* (EPA), no entanto observa-se que o tolueno é encontrado em concentrações maiores, quando comparado aos demais constituintes do BTEX.^{8,9}

Em função da crescente demanda econômica, muitos pesquisadores têm trabalhado para melhorar a eficiência do processo de decompor os COV usando diferentes reatores de plasma não-térmicos. Plasmas não-térmicos ou plasmas frios podem ser produzidos por diversas descargas elétricas ou feixes de elétrons. A principal característica dessas tecnologias é que elas produzem plasmas nos quais a maior parcela da energia elétrica é convertida para a produção de elétrons energizados, em vez de aquecerem todo o fluxo de gás. Esses elétrons energizados produzem espécies excitadas, radicais livres e íons, assim como elétrons adicionais gerados pela dissociação dos impactos dos elétrons, promovendo a excitação e ionização das moléculas de gás do fundo.¹⁰⁻¹⁵

O processo corona é uma descarga elétrica de alta tensão pouco luminosa que aparece próxima de superfícies pontiagudas de condutores elétricos, nos quais o campo elétrico é suficientemente grande. Pode ser iniciada a partir da aplicação de uma alta tensão a este condutor, ocorrendo na região em torno do metal, produzindo a ionização do fluido ao redor e tornando-o condutivo.¹⁵

O processo de formação de um canal gasoso condutivo ocorre quando o valor do campo elétrico ultrapassa o valor limite do gás. Em função da identidade química do gás, dos parâmetros energéticos e de configuração dos eletrodos podem ser formados diferentes tipos de plasma, embora o mecanismo inicial da formação deste canal condutivo seja uma invasão de elétrons, isto é, a multiplicação dos elétrons primários em uma cascata ionizante.¹⁵

O plasma não térmico ou plasma frio é uma tecnologia efetiva para a degradação de compostos orgânicos voláteis (COV) presentes na

*e-mail: anelise.cubas@unisul.br

atmosfera.¹⁶⁻¹⁸ Uma vez que o gás ionizado é gerado, ocorre a colisão dos elétrons com as moléculas de gás, criando espécies quimicamente ativas (radicais), que podem reagir com as moléculas poluentes no fluxo de gás, produzindo produtos menos perigosos ou compostos mais facilmente manipuláveis.¹⁹

A geração de plasma frio, à pressão atmosférica e temperatura ambiente, tem sido objeto de diversos trabalhos de investigação, trazendo grandes avanços, principalmente em escala laboratorial para a remoção de odor / alergênicos e compostos orgânicos voláteis (COV) em ar.^{14,20} Outros estudos têm demonstrado que, em concentrações baixas de COV na atmosfera, o plasma gerado sob condições ambientais apresenta alta eficiência.²¹⁻²⁴ Geralmente a degradação destes compostos voláteis é realizada por técnicas térmicas ou por termocatalise, no entanto, estas técnicas somente são eficientes quando a concentração de COV na corrente de ar é suficientemente alta para atuar em regime autotérmico.¹⁷

O presente trabalho visa a construção de um reator de plasma frio com materiais de baixo custo para eliminação de compostos orgânicos voláteis. Para confirmar a eficiência do reator, foram realizados experimentos utilizando os compostos orgânicos voláteis - BTEX.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Todo o sistema de montagem do reator foi construído em metal, quartzo e silicone (Tabela 1 e Figura 1). A montagem do reator foi bastante simples, exigindo apenas o uso de furadeira, como ferramenta, e cola quente para vedação. Para formação do plasma, o reator foi conectado a uma fonte de alta tensão (17 kV da Neonena).

Na Tabela 1 são apresentados os materiais usados na construção do reator de plasma anular com eletrodos cilíndricos.

Tabela 1. Materiais usados na construção do reator de plasma anular com eletrodos cilíndricos

Item	Descrição do Material	Dimensões (comp × largura) ou capacidade
1	Parafuso de aço inox com rosca sem fim	400 mm × 5 mm
2	Espiral de alumínio	300 mm
3	Tubo de quartzo	300 mm × 110 mm
4	Rolhas cônicas de silicone	50 mm × 100 mm
5	Fonte de alta tensão Neonena	17 kV

Montagem do reator

O corpo do reator foi constituído por um tubo cilíndrico de quartzo de 300 × 110 mm, revestido por um espiral de alumínio (300 mm), que serviu como um dos eletrodos; no centro do tubo de quartzo foi fixado um parafuso de aço inox 400 × 5 mm, que atuou como segundo eletrodo. Destaca-se que o referido parafuso é fixo em duas rolhas de 50 × 100 mm, situadas nas duas pontas do tubo de quartzo, que além de servirem para vedar as saídas, mantêm o segundo eletrodo (parafuso) no centro do tubo (Figura 1).

Testes de eficiência do reator

Para verificar a eficiência do reator foram realizados experimentos com os compostos orgânicos voláteis BTEX. Foi utilizada uma mistura BTEX de concentração 2000 mg L⁻¹ (contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno) adquirida no Laboratório de

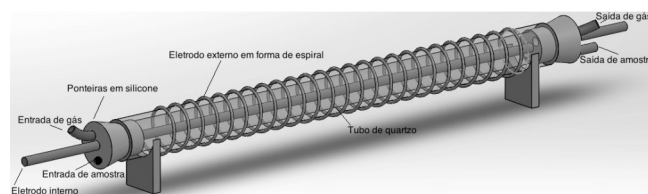


Figura 1. Reator de plasma anular com eletrodos cilíndricos

Cromatografia e Espectroscopia Atômica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), sendo que a decomposição dos picos de BTEX foi monitorada através da técnica de cromatografia gasosa. O padrão de BTEX utilizado possui 53,5% de derivações de compostos de xileno (m-xileno, o-xileno, p-xileno), 17,8% de etilbenzeno, 15,5% de tolueno e 13,2% de benzeno.

A mistura foi arrastada por ar comprimido para o interior do reator após ser volatilizada no interior de um frasco lavador de gases (Figura 2). A volatilização pode, ou não, ser controlada através de um aquecedor elétrico com temperatura controlada, colocado sob o frasco lavador. O BTEX, estando no interior do reator, é submetido à exposição do plasma.

A amostra de BTEX depositada no frasco vaporizador é arrastada por um fluxo de ar comprimido, com vazão do gás de 1 L min⁻¹, para o interior do reator cilíndrico de quartzo. O ar comprimido, além de gás de arraste, também foi empregado como gás plasmagênico, devido à formação de ozônio, sendo esse um forte oxidante.

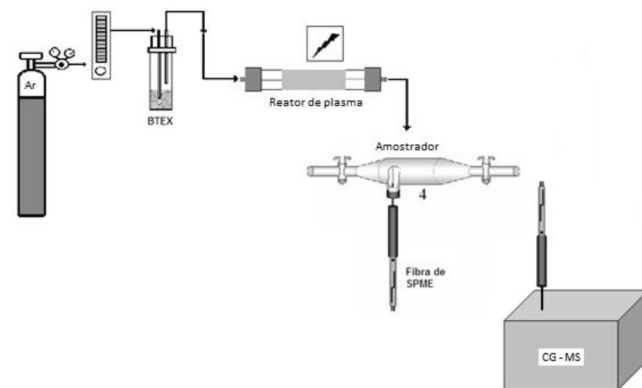


Figura 2. Sistema de plasma frio para eliminação de BTEX

Para a decomposição dos BTEX, por plasma frio, foram feitos testes com as saídas das ampolas fechadas. A introdução de amostras líquidas, no reator de plasma frio, foi realizada por meio da vaporização e do arraste dessas com ar comprimido. O branco dos BTEX foi executado passando os compostos BTEX no reator com descarga desligada (antes da decomposição), após os mesmos serem evaporados em temperatura controlada. Durante o tempo de contato com o plasma, tanto a entrada como a saída do reator foram mantidas fechadas durante os tempos de 8, 10 e 12 minutos para que os produtos da fragmentação dos BTEX fossem absorvidos pela fibra de SPME e desorvidos no injetor do cromatógrafo a gás.

Análise dos BTEX

O monitoramento dos gases resultantes do processo foi realizado pela técnica de SPME, na qual os gases foram adsorvidos em uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 µm de espessura obtida da Supelco (Bellefonte, PA, USA) e desorvidos no injetor splitless do cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo CG-14B, equipado com detector FID. Foi usada uma coluna capilar de 30 m × 0,25 mm e

espessura de 0,25 μm , e nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 1 mL min^{-1} .

A temperatura utilizada para as análises cromatográficas foi 40 $^{\circ}\text{C}$, mantida por 1 min; com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 100 $^{\circ}\text{C}$, em seguida se manteve a taxa de aquecimento por 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$. O tempo total da análise cromatográfica foi 120 min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 280 $^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O reator de plasma descrito na parte experimental pode ser aplicado para a eliminação de compostos orgânicos voláteis, como os BTEX, encontrados nos derivados de petróleo, dentre eles a gasolina. A descarga elétrica aplicada aos gases, em razão da troca iônica que acontece no processo de plasma de descarga corona, faz com que alguns dos elementos contidos sofram redução.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram o comportamento das amostras de BTEX à exposição ao plasma corona, sendo que a amostra A refere-se ao branco dos BTEX e a amostra B à decomposição dos BTEX, de acordo com cada tempo especificado.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que a decomposição dos compostos de BTEX foi mais eficiente aos 8 min,

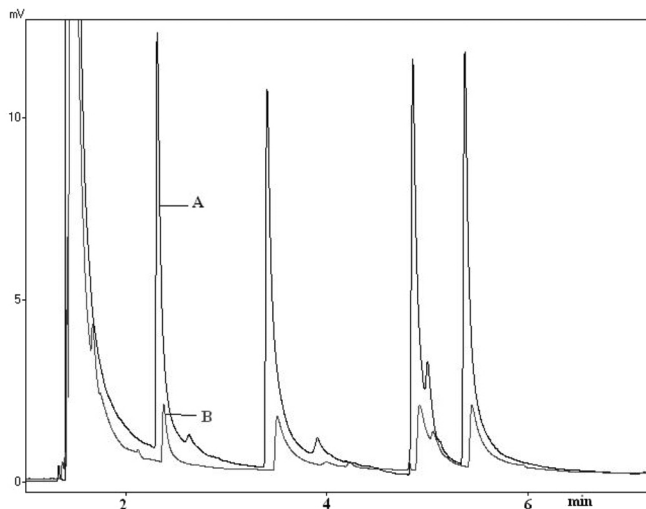


Figura 3. Cromatograma análise do BTEX – ordem de eluição: benzeno; tolueno; etilbenzeno; xileno. AMOSTRA A - Branco do BTEX; AMOSTRA B - BTEX - 8 min

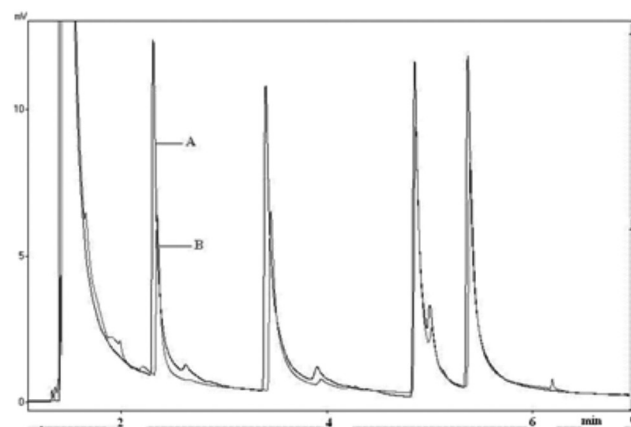


Figura 4. Cromatograma análise do BTEX - ordem de eluição: benzeno; tolueno; etilbenzeno; xileno. AMOSTRA A - Branco do BTEX; AMOSTRA B - BTEX - 10 min

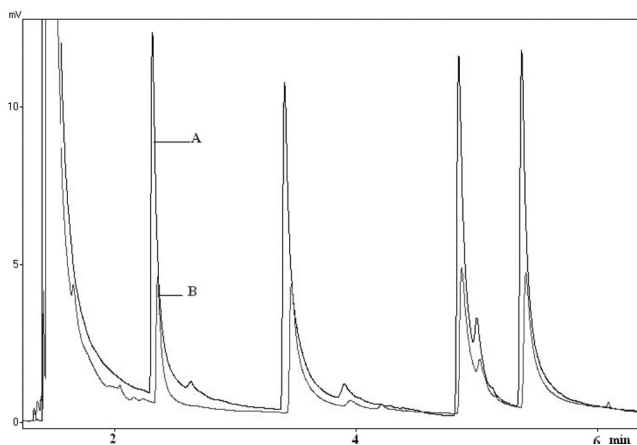


Figura 5. Cromatograma análise do BTEX - ordem de eluição: benzeno; tolueno; etilbenzeno; xileno. AMOSTRA A - Branco do BTEX; AMOSTRA B - BTEX - 12 min

no tocante ao contato do gás contaminante com o plasma corona. Em contrapartida, a menor eficiência na decomposição dos BTEX foi constatada entre os tempos de 10 e 12 min. Tais resultados podem ser atribuídos às interações intermoleculares para uma determinada quantidade de espécies reativas de plasma, já que durante o tempo de contato com o plasma a entrada e a saída de gás mantiveram-se fechadas.

Para compostos quimicamente semelhantes (hidrocarbonetos aromáticos), a eficiência de destruição é inversamente proporcional à energia de ionização e está diretamente relacionada com o grau de substituição, sugerindo que os locais de substituição química podem ter atividade maior do plasma. A eficiência de destruição em misturas de COV é reduzida quando comparada com a eficiência de contaminantes individuais. Essa é, possivelmente, uma consequência de interações intermoleculares para uma determinada quantidade de espécies reativas de plasma. Alguns autores obtiveram resultados semelhantes na destruição de COVs em plasma não-térmicos à pressão ambiente.^{11,18,24}

CONCLUSÃO

O plasma frio ou corona apresentou resultados satisfatórios na decomposição dos BTEX, com melhor tempo de 8 min. A utilização de reatores a plasma gerados por descarga corona para eliminação de gases poluentes se mostrou bastante viável, além disso, apresenta uma construção simples, de fácil operação e aplicabilidade.

REFERÊNCIAS

- Zhang, Y.; Mu, Y.; Liu, J.; Mellouki, A.; *J. Environ. Sci.* **2012**, 24, 124.
- Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Lester, J. N.; Perry, R.; *Atmos. Environ.* **1992**, 26A, 2983.
- Alves C.; Pio C.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 477.
- Oliveira, K. M. P. G.; Arbilla, G.; Silva, L.S.V.; *Resumo do 11a encontro da Sociedade Brasileira de Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- Tiburtius E. R. L.; Peralta-Zamora P.; Emmel A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 61.
- Silva, F. L. N.; Santos Jr, J. R.; Moita Neto, J. M.; Silva, R. L. P.; Flumignan, D. L.; Oliveira, E. O.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 56.
- Song, Y. H.; Kim, S. J.; Chol, K. I.; Yamamoto, T.; *J. Electrostat.* **2002**, 55, 189.
- Mendes, R.; *Revista da Associação Médica do Brasil* **1993**, 39, 249.
- Kalabocas P. D.; Hatzianestis, J.; Bartzis J. G.; Papagiannakopoulos, P.; *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 2545.

10. Schiorlin, M.; Marotta, E.; Rea, M.; Paradisi, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 9386.
11. Chen, H. L.; Lee, H. M.; Chen, S. H.; Chang, M. B.; Yu, S. J.; Li, S. N.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2216.
12. Huang, H. B.; Ye, D. Q.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 53
13. Karuppiyah, J.; Karvembu, R.; Subrahmanyam, Ch.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *180*.
14. Vandenbroucke, A. M.; Morent, R.; Geyter, N; Leys, C.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *195*, 30.
15. Fridman, A.; *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press: New York, 2008.
16. Subrahmanyam, C.; *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* **2009**, *48*, 1062.
17. Mista, W.; Kacprzyk, R.; *Catal. Today* **2008**, *137*, 345.
18. Koutsospyros, A.; Yin, S. M.; Christodoulatos, C.; Becker, K.; *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *233*, 305.
19. Mizuno, A.; *Plasma Phys. Controlled Fusion* **2007**, *49*, A1.
20. Van Durme, J; Dewulf, K.; Demeestere, C.; Leys; Van Langenhove, H.; *Appl. Catal., B* **2008**, *78*, 324.
21. Van Durme, J.; Dewulf, J.; Demeestere, K.; Leys, C.; Van Langenhove, H.; *Appl. Catal., B* **2009**, *87*, 78.
22. Subrahmanyam, C.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 677.
23. Subrahmanyam, Ch.; Marugureanu, M.; Renken, A.; Minsker-Kiwi, L.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 78.
24. Oda, T.; *J. Electrostat.* **2003**, *57*, 293.