



DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS ORIUNDOS DE POSTOS DE GASOLINA, POR PLASMA DE DESCARGA CORONA

Marília de Medeiros Machado*

Anelise Leal Vieira Cubas**

RESUMO

A formação de hidrocarbonetos voláteis tem se tornado um fator causador de impacto ambiental, no tocante às indústrias petroquímicas. Nessas indústrias, as principais emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs), como benzeno e tolueno, em conjunto com a pressão de vapor próxima ou acima da atmosférica, estão relacionadas com a carga, descarga e armazenamento dos combustíveis. Os impactos provenientes da emissão de compostos orgânicos voláteis para atmosfera acarretam em consequências à saúde humana, expondo a população aos hidrocarbonetos, ao meio biótico e ao meio físico. Nesse sentido, o presente estudo propõe um método de tratamento desses compostos através da utilização de tecnologia de plasma descarga corona. A metodologia do trabalho baseou-se na coleta de amostras de gasolina em postos de combustíveis na região da Grande Florianópolis e sua eficiência foi testada analisando-se os gases provenientes da pirólise da gasolina realizada pelo plasma, através de um identificador de gases por infravermelho e pelo método da cromatografia gasosa. Os resultados mostram que o tempo de permanência ideal da amostra no plasma foi o de 8 minutos.

Palavras-chave: Plasma. Compostos orgânicos voláteis. Descarga corona.

* Engenheira Ambiental - UNISUL - Universidade do Sul de Santa Catarina

Email: mariliammachado@gmail.com

** Engenheira Química – Fundação Universidade Regional de Blumenau - FURB

Prof^ª Dra. em química - Universidade Federal de Santa Catarina

Universidade do Sul de Santa Catarina

Engenharia Ambiental - Email: anelise.cubas@unisul.br

1. Introdução

A formação de hidrocarbonetos voláteis torna-se um fator relevante de impacto ambiental, no que diz respeito às indústrias petroquímicas, estando presentes em todas as etapas do processo, desde a produção do combustível até a sua distribuição. Nessas indústrias, as principais emissões desses compostos orgânicos voláteis (COVs), como benzeno e tolueno, em conjunto com a pressão de vapor próxima ou acima da atmosférica, estão relacionadas com a carga, descarga e armazenamento dos combustíveis. Os COVs podem causar impactos em todas as esferas, tanto na física (devido as emissões de COVs com a formação de ozônio), na biótica (devido as emissões de COVs com danos a flora e fauna) e na antrópica (devido as emissões de COVs expor as pessoas a hidrocarbonetos).(JUNQUEIRA, 2005).

O impacto no meio ambiente devido à eliminação de um material tóxico é, muitas vezes, sentido de imediato, o que não acontece quando se trata de doenças que são, na maioria das vezes, retardadas pela causa natural. Esse fato torna o problema ainda mais crítico, visto que os compostos orgânicos voláteis estão entre os poluentes mais comuns do ar atmosférico, sendo originados de reações químicas que ocorrem na atmosfera formando o ozônio e outros oxidantes, os quais trazem riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Os COVs estão presentes em todos os segmentos que envolvem processamento e distribuição de combustíveis fósseis. Na região da Grande Florianópolis encontram-se em torno de 300 postos de gasolina que, por sua vez, emitem, portanto, uma quantidade preocupante de COVs. Estando ciente desse quadro, e levando-se em consideração que esses postos têm sua fonte de emissão de COVs nos tanques de armazenamento de combustíveis, para o presente trabalho foi projetado um sistema piloto de plasma frio para decomposição desses compostos provenientes da gasolina.

O presente estudo objetiva analisar as emissões de COVs de amostras de gasolina comum e desenvolver tecnologia apropriada para o tratamento de COVs com a utilização do plasma de descarga corona. Para isso, depois da

identificação dos gases oriundos da gasolina foi desenvolvido um reator de plasma por descarga corona, a fim de se reduzir a emissão de poluentes desses e, portanto, eliminar sua toxicidade. Essa eliminação é possível devida à alta energia resultante da descarga corona, oferecendo, assim, uma boa eficiência de destruição.

Os processos que utilizam a descarga corona, também são conhecidos como “plasma corona” ou “plasma frio”. Esse processo é denominado como um gás ionizado parcialmente, no qual a energia média dos elétrons é consideravelmente mais elevada do que a dos íons e moléculas de gás. A energia produzida para gerar o plasma frio é muito pequena sendo proporcional ao aumento de temperatura que fica próxima a 25°C. A figura abaixo mostra os componentes principais do reator de plasma. A descarga é formada através da aplicação de um campo elétrico intenso, o que provoca a formação de auto-propagação eletrônica dentro do volume de gás (GROTHAUS, 1996).

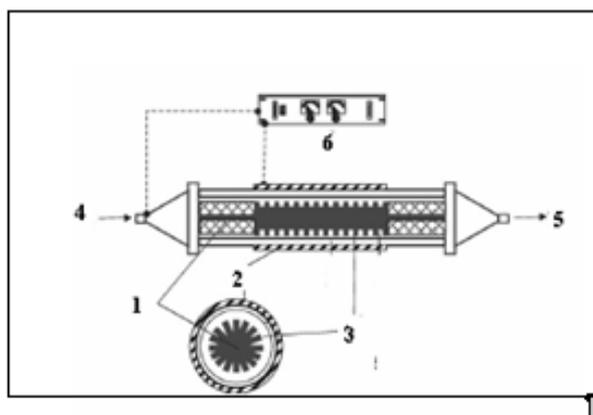


Figura 1: Reator de plasma anular com eletrodos cilíndricos (1- eletrodo parafuso de aço, 2- tela fina de alumínio- eletrodo, 3- corpo do reator- tubo de quartzo, 4- entrada de gás, 5- saída de gás, 6 – fonte de alimentação).

A descarga corona é criada através da aplicação de uma série de pulsos de alta tensão aplicada a um fino fio metálico coaxial localizado dentro de um tubo metálico. Uma descarga típica de plasma frio é do modo incandescente ou de serpentina.

Uma vez gerado o gás ionizado, os elétrons colidem com as moléculas de gás, criando quimicamente espécies ativas conhecidas como radicais. Os radicais uma vez produzidos podem reagir com moléculas poluentes no fluxo de gás, quebrando-as em compostos menos perigosos ou mais facilmente

manipulados. No presente trabalho utilizou-se um reator de plasma anular com eletrodos cilíndricos, de descarga de barreira (KOUTSOSPYROS, 2004).

A metodologia desse estudo seguiu as seguintes etapas: identificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) provenientes da gasolina. Seguida do desenvolvimento do reator de plasma corona para a eliminação desses gases, o que os fez reduzir a seu estado fundamental, tornando-se possível eliminar a toxicidade dos mesmos e, por fim, a identificação dos gases inertes, através de infravermelho e cromatografia gasosa.

O grande interesse na determinação de COV's muitas vezes, se concentra nos compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também conhecidos por BTEX, devido seus altos índices de toxicidade (OLIVEIRA, 2007). Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX, são compostos líquidos voláteis, incolor, com cheiro característico, altamente inflamável, apresentam pontos de ebulição relativamente baixos, que vão de 80° à 138°, evaporando-se rapidamente. São compostos pouco solúveis em água, porém, miscíveis com a maioria dos solventes orgânicos (VIEIRA, 2004).

A contaminação por esse composto está relacionada aos produtos derivados do petróleo, como por exemplo, a gasolina que apresenta em sua composição cerca de 10 a 59% de compostos aromáticos, sendo que estes hidrocarbonetos monoaromáticos são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina (SONG, 2002).

Os BTEX são compostos tóxicos, onde a exposição a esses compostos, dependendo da concentração e do tempo de exposição, pode causar sérios riscos à saúde que vão desde fadiga, irritação no nariz, olhos e garganta, fraqueza, confusão mental, convulsões até o coma e à morte. O benzeno, é considerado o mais tóxico dos demais por ser potencialmente carcinogênico (MELLO, 2007). No entanto, o tolueno é encontrado em concentrações maiores, comparado com os demais constituintes do BTEX (PICELI, 2005).

Entretanto, apesar dos efeitos causados pela contaminação do BTEX na atmosfera, ainda não existe no Brasil regulamentações para controle da emissão desses poluentes na atmosfera, existe apenas, estabelecidos pela legislação, níveis aceitáveis de BTEX em água para consumo humano e solo (LABORSOLOS, 2005).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo principal analisar as emissões de COVs de amostras de gasolina comum e desenvolver tecnologia apropriada para o tratamento de COVs com a utilização do plasma de descarga corona.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar as emissões de COVs de amostras de gasolina.
- Projetar, construir e avaliar um reator para a eliminação de gases tóxicos por plasma descarga corona;
- Efetuar a decomposição de COVs por plasma corona;
- Identificar os compostos presentes nos gases resultantes do processo de plasma por infravermelho e cromatografia gasosa.

3. Metodologia

Para atingir os objetivos supracitados acima, o trabalho seguiu o seguinte procedimento:

No primeiro momento foi construído um reator piloto. O corpo do reator é constituído de um tubo cilíndrico de quartzo. Na figura 2 pode-se entender melhor o funcionamento do reator de plasma. Um dos eletrodos consiste de uma chapa fina de alumínio que envolve o tubo de quartzo, enquanto o outro eletrodo é constituído por um fio ou parafuso de aço localizado concentricamente no interior do cilindro de quartzo. O gás contaminado é arrastado por ar comprimido para o interior do reator após serem volatilizados no interior de um frasco lavador de gases. A volatilização pode ou não, ser

controlada através de um aquecedor elétrico com temperatura controlada colocado sob o frasco lavador. O gás contaminado estando no interior do reator é submetido à exposição do plasma. A dimensão total do reator é 30 cm de comprimento com 2,5 cm de diâmetro.

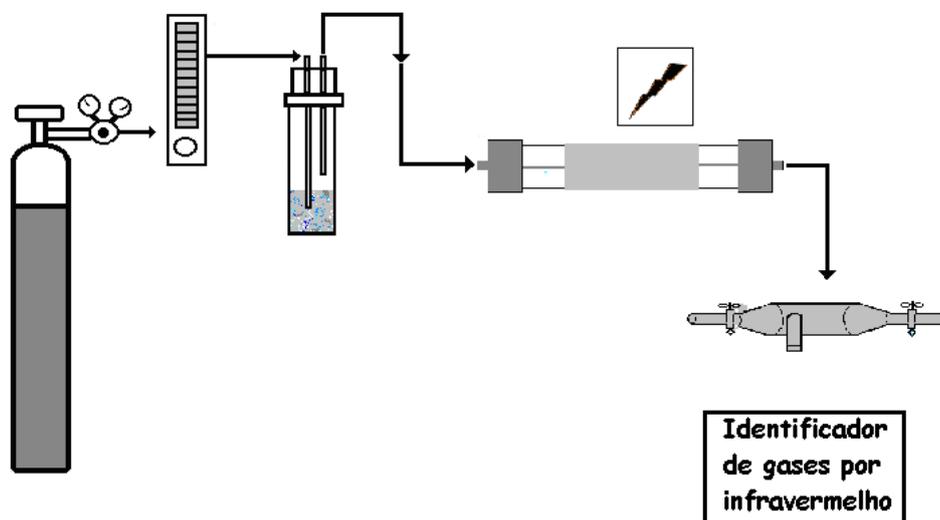


Figura 2: Configuração do reator experimental de plasma.

Posteriormente, com os gases provenientes dos postos de gasolina, coletados e identificados através do espectrômetro de massa, efetuou-se a decomposição dos COVs (compostos orgânicos voláteis) por plasma.

3.1. Decomposição química de COV's por plasma

Uma amostra de gasolina foi depositada em um frasco vaporizador. Um fluxo de ar comprimido arrastou os COVs vaporizados para o interior do reator cilíndrico de quartzo. O fluxo foi ajustado com um fluxímetro, com vazão do gás de 1L/min. O ar comprimido além de gás de arraste também foi empregado como gás plasmagênico devido à formação de ozônio, sendo o ozônio um forte oxidante.

O tempo de permanência da mistura BTEX e ar comprimido no interior do reator de descarga corona foi realizada nos intervalos de 8, 10 e 12 min. Durante cada período tanto a entrada como a saída do reator foram mantidas

fechadas. A tensão aplicada para a descarga foi de 220 Volts, com potência de 17 KV.

Paralelamente a essa etapa, os gases contendo os produtos da reação foram medidos através de identificador de gases por infravermelho. Os gases medidos e identificados foram; CO₂, O₂, C_xH_y, NO, NO₂, SO₂ e NO_x.

3.2. Equipamentos Utilizados

- Reator de plasma descarga corona
- Fonte de alta tensão NEONEMA de 17 KV
- Regulador de tensão VARIVOLT
- Identificador de gases por infravermelho
- Cromatógrafo gasoso SHIMADZU CG- 14B
- Amostra de gasolina

4. Resultados e Discussão

A figura 1 mostra o reator cilíndrico utilizado no experimento, de fabricação simples, e fácil operação. O reator utiliza descargas elétricas do tipo corona para provocar a fragmentação das moléculas poluentes.

O plasma frio ou corona é produzido através de uma descarga em um gás quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos. Nas regiões de alto campo elétrico, ocorre a ionização do gás produzindo vento corona (ocasionado pela colisão de elétrons com as espécies gasosas durante sua passagem pelo espaço entre os eletrodos) e espécies ativas (íons e moléculas excitadas) (GASPERI, 2008).

A tabela abaixo reporta os resultados para cada elemento analisado, ou seja, para o CO₂, O₂, C_xH_y, NO, NO₂, SO₂ e NO_x. Os resultados obtidos expressam quais elementos tiveram seu valor de saída reduzido ou elevado.

Sendo que o processo do plasma frio reduz alguns dos elementos devido a descarga elétrica que sofrem esses gases que acontece em razão da troca iônica.

Para o tratamento da decomposição do BTEX por plasma frio foram feitos testes com as saídas das ampolas fechadas. As análises foram feitas todas em duplicata.

A introdução de amostras líquidas no reator de plasma frio foi realizada através da vaporização e arraste destas com ar comprimido. O branco do BTEX foi realizado passando o BTEX após evaporação com temperatura controlada no reator com descarga desligada (antes da decomposição). Durante o tempo de contato com o plasma, tanto a entrada como a saída do reator, eram mantidas fechadas. Após o tempo determinado de 10 minutos, elas eram abertas simultaneamente e os produtos da fragmentação do BTEX eram analisados através de um identificador de gases por infravermelho que foi disposto na saída do reator. Além disso, os produtos foram, também, coletados e dispostos em amostradores, os quais foram, posteriormente, levados para análise por cromatografia gasosa.

O procedimento pode ser melhor compreendido através da ilustração da figura 1.

Tabela 1 - Valores da concentração dos gases (ppm) para cada elemento.

<i>Elementos</i>	<i>Concentração dos Gases (ppm)</i>		
	<i>Branco</i>	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>
C _x H _y	4460	3750	3662
SO ₂	1,0	0,0	0,0

Como pode-se observar, a tabela acima revela que houve redução nos valores de praticamente todos os componentes. Os componentes da amostra detectados pelo identificador de gases por infravermelho não foram analisados, porém, acredita-se que a tecnologia tem a propriedade de desintegrar esses compostos em compostos mais leves.

De acordo com as Figuras 3, 4 e 5 obtidas das amostras de BTEX para diferentes tempos, sendo que a amostra A refere-se ao branco do BTEX e amostra B a decomposição do BTEX de acordo com cada tempo especificado. A sobreposição dos cromatogramas em relação ao branco do BTEX, permite uma melhor visualização da redução dos picos.

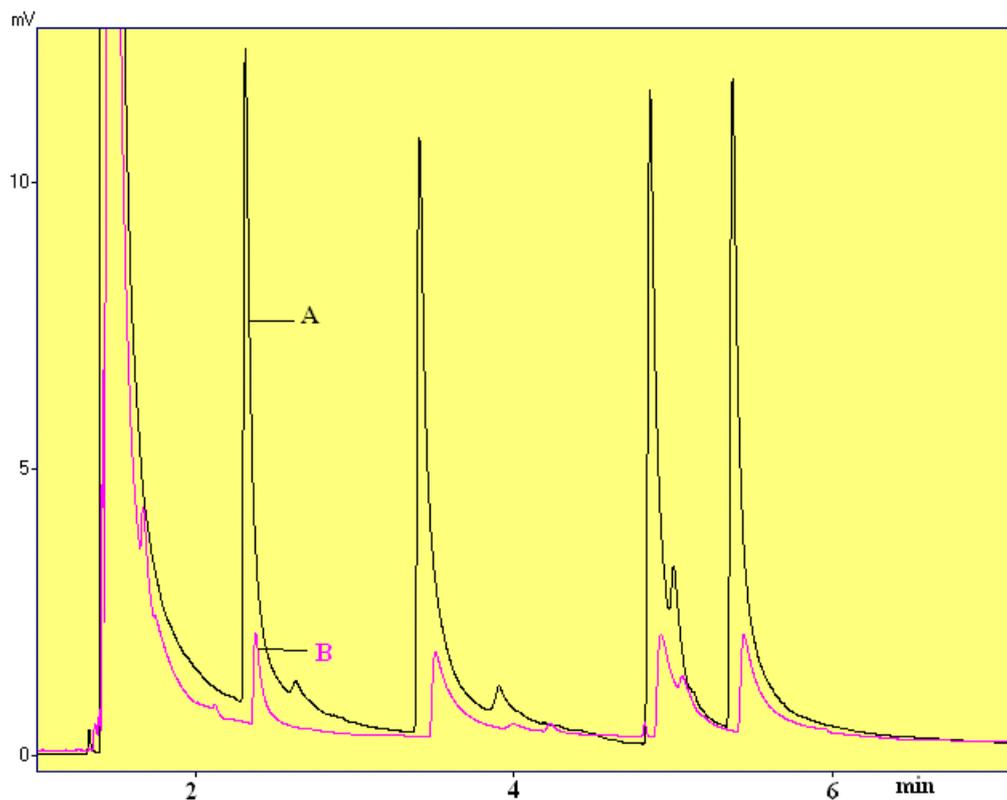


Figura 3: Cromatograma análise do BTEX
A- Branco do BTEX ; B- BTEX 8 min

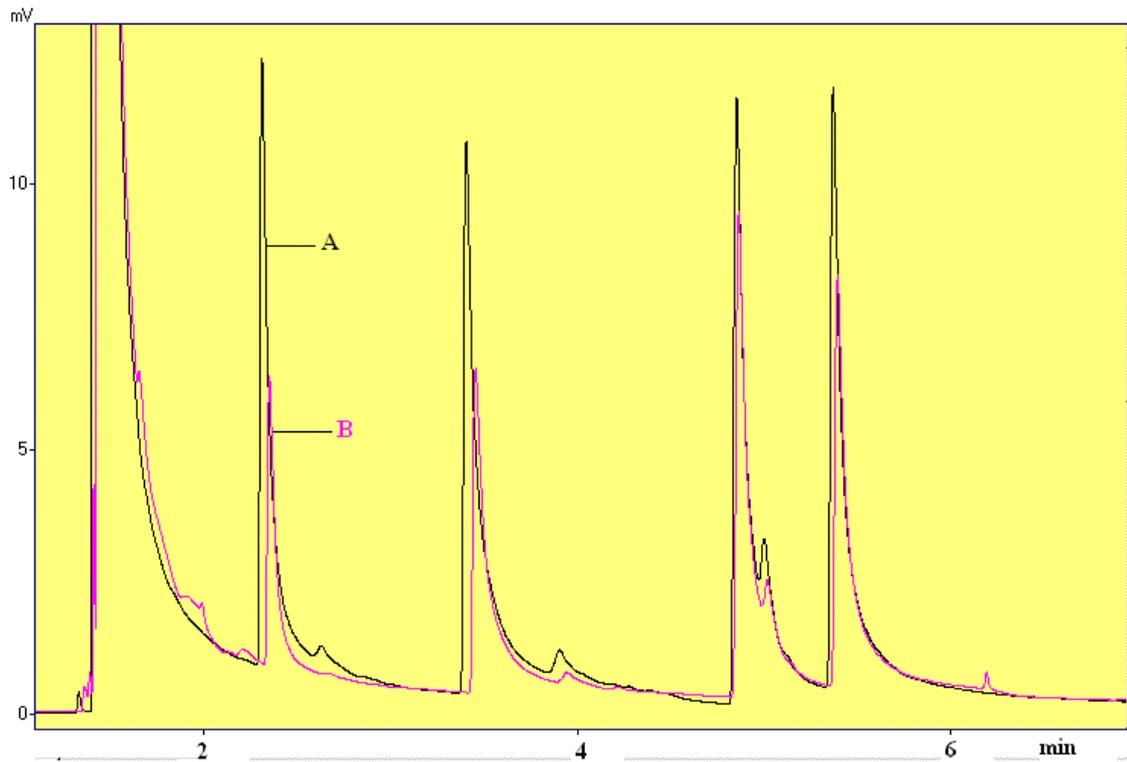


Figura 4: Cromatograma análise do BTEX.
A- Branco do BTEX; B- BTEX 10 min.

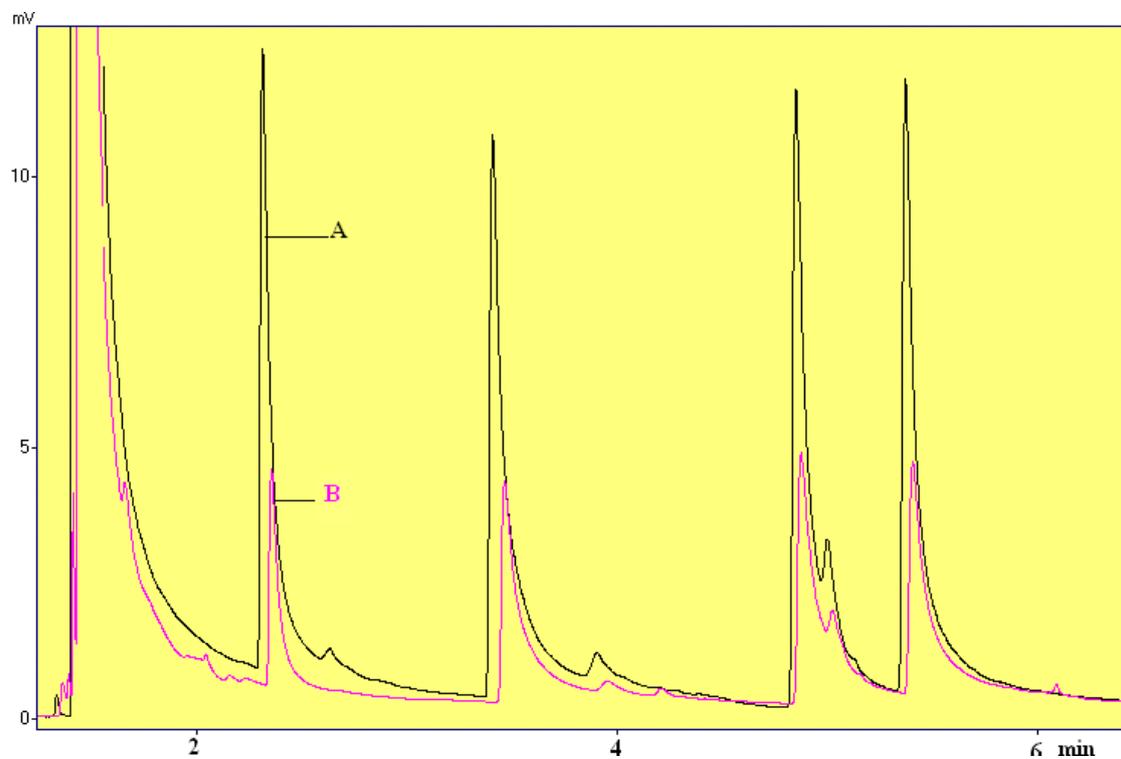


Figura 5: Cromatograma análise do BTEX.
A- Branco do BTEX; B- BTEX 12 min.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o melhor tempo foi de 8 min do gás contaminante em contato com o plasma corona, ocorrendo melhor eficiência na decomposição dos compostos de BTEX. Porém, a menor eficiência na decomposição do BTEX para os tempos de 10 e 12 min, pode ser devido a interações intermoleculares para uma determinada quantidade de espécies reativas de plasma, pois durante o tempo de contato com o plasma a entrada e saída de gás eram mantidas fechadas. O tempo de corrida da análise foi de 20 min, não aparecendo outros de picos como produtos formados da decomposição do BTEX, pois ocorre a formação de produtos mais simples, não sendo detectados no cromatógrafo gasoso. Em princípio, o interesse neste estudo foi apenas observar a eliminação dos gases contaminados.

Diversas bibliografias sugerem que a eficiência de destruição para os componentes do BTEX, segue a seguinte ordem (KOUTSOSPYROS, 2004):

$$E_{\text{benzene}} < E_{\text{tolueno}} < E_{\text{etilbenzeno}} < E_{\text{xilenos}}$$

Aparentemente, existe uma relação inversa entre a eficiência de destruição e energia de ionização dos compostos. A energia de ionização de cada um dos quatro compostos do BTEX é indicada na figura 3 (KOUTSOSPYROS, 2004).

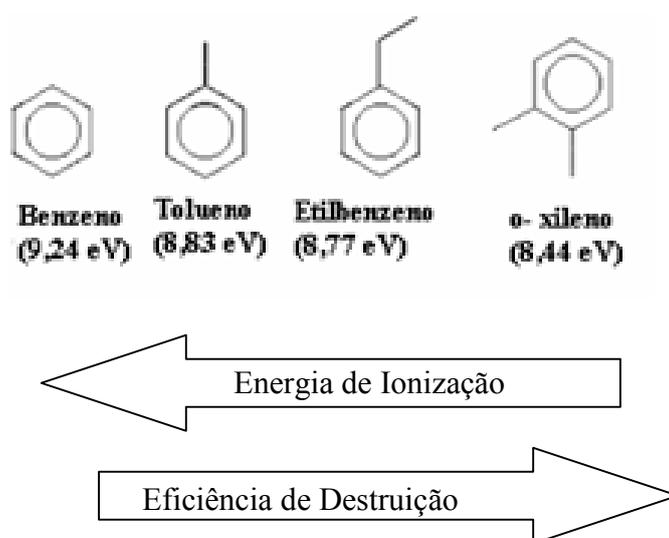


Figura 6: Energias de ionização e eficiência de destruição.

Isto nos fornece um indicativo de que a decomposição dos compostos por plasma ocorre, primeiro, nas substituições químicas do anel aromático, onde as ligações químicas são mais fracas, por isso, nos compostos mais substituídos, a eficiência de destruição é maior.

Para compostos quimicamente semelhantes (hidrocarbonetos aromáticos), a eficiência de destruição é inversamente relacionada com a 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 (por ex., BTEX) é reduzida quando comparada com eficiência de contaminantes individuais. Esta é possivelmente uma consequência de interações intermolecular para uma determinada quantidade de espécies reativas de plasma (KOUTSOSPYROS, 2004).

Inicialmente, para estudo deste trabalho, concentrou-se somente na ocorrência da redução BTEX em contato com plasma frio, não identificou-se os produtos formados, contudo, estas análises serão realizadas em estudos futuros.

Apesar da limitação desse estudo, comprova-se a eficácia do plasma frio em decompor gases contaminados, porém, são necessários estudos futuros mais detalhados.

5. Conclusão

O plasma frio apresentou bons resultados para decomposição dos compostos analisados, porém, é necessária, em estudos futuros, uma análise mais detalhada sobre o processo. Para fins deste estudo, o objetivo deste trabalho foi alcançado, visto que em princípio, buscava-se observar a ocorrência da decomposição do BTEX. A utilização de reatores a plasma gerados por descarga corona para eliminação de gases poluentes se mostrou viável, além disso, a manutenção desses reatores é mínima, e conforme os materiais escolhidos para a confecção do mesmo é simples.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pôde-se concluir que os processos de tratamento de resíduos por plasma é completo, definitivo e limpo, pois não gera outros resíduos.

6. Referências Bibliográficas

1. JUNQUEIRA, T. L.; ALBUQUERQUE, E.L., TOMAZ,E. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas- SP. 2005. In: **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, p. 1-6. 2005.
2. GROTHAUS, M. G.; FANICK, E. **Harmful Compounds Yield to Nonthermal Plasma Reactor.** Disponível em: <<http://www.swri.org/3pubs/ttoday/Spring96/ttoday2.htm>> Acessado em: 09 fev 2009.
3. KOUTSOSPYROS, A.; Yin,, S. M.; Christodoulatos, C.; Becker, K. **Destruction of hydrocarbons in non-thermal, ambient-pressure, capillary discharge plasmas.** International Journal of Mass Spectrometry 233, p. 305–315, 2004.
4. OLIVEIRA, K. M.P.G.; ARBILLA, G.; SILVA, L.S.V. **Monitoramento de BTEX em um Posto de Combustíveis na Cidade de Niterói.** In: XI ENCONTRO DA SBQ- RIO DE JANEIRO, SBQ- Sociedade Brasileira de Química. Rio de Janeiro, p.29-30, out. 2007.
5. VIEIRA, F.C.S. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do petróleo sobre metamysidopsis elongata atlântica (Crustácea: Mysidacea).** Dissertação Submetida para Grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Florianópolis, UFSC, 2004.

6. SONG, Y. H.; KIM, S. J.; CHOI, K. I.; YAMAMOTO, T. **Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs.** Journal of Electrostatics, v. 55, p. 189-201, 2002.
7. MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme.** Tese para Obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Química. Florianópolis, UFSC, 2007.
8. PICELI, P. C. **Quantificação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos no Ar de Ambientes Ocupacionais.** Dissertação Submetida para Grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Florianópolis, UFSC, 2005.
9. LABORSOLOS LABORATÓRIOS. **BTEX e HPA em águas e solos.** 2005. Disponível em: <http://www.laborsolo.com.br/artigos.asp?id=208>> acesso em: 09 fev 2009.
10. ODA, T. **Non-thermal plasma processing for environmental protection:decomposition of dilute VOCs in air.** Journal of Electrostatics. 2002, pp 293 – 311.