

César Augusto de Aguiar Arpini

**CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO DE UM REATOR DE PLASMA  
DE BARREIRA DIELÉTRICA NA DEGRADAÇÃO DE  
DICLOROMETANO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Arpini, César Augusto de Aguiar

Construção de aplicação de um reator de plasma de barreira dielétrica na degradação de diclorometano / César Augusto de Aguiar Arpini ; orientador, Nito Angelo Debacher, coorientador, Luís Otavio de Brito Benetoli, 2017.

101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Plasma. 3. Degradação. 4. Diclorometano. 5. Descarga de Barreira Dielétrica. I. Debacher, Nito Angelo. II. Benetoli, Luís Otavio de Brito. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

César Augusto de Aguiar Arpini

**CONSTRUÇÃO E APLICAÇÃO DE UM REATOR DE PLASMA  
DE BARREIRA DIELETRICA NA DEGRADACAO DE  
DICLOROMETANO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 06 de Novembro de 2017.

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Nito A. Debacher  
Orientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Luís Otávio B. Benetoli  
Co-Orientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Dr.<sup>a</sup> Leila Cottet  
Membro Externo – Advanced Nanosystems

---

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado a minha  
família e amigos.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Nito Angelo Debacher pela orientação, paciência e compreensão durante todo este trabalho. Ao professor Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli pela co-orientação, pelo seu companheirismo, ótimas discussões e propostas de trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Eduardo Carasek e aos seus alunos: Adriana Neves Dias, Josias Merib e Vanessa Simão, pelo espaço cedido em seu laboratório e por todo auxílio nas análises realizadas.

Agradeço aos colegas do Laboratório 214 do Departamento de Química da UFSC, pelo ambiente proporcionado e por toda cooperação ao longo do período deste trabalho. De forma especial, agradeço ao colega Felipe Antônio Cassini o qual me apresentou de uma maneira excêntrica os primeiros conceitos de plasma e reatores, motivando o desenvolvimento deste e de diversos outros estudos do grupo de pesquisa. Ao colega Rafael Brognoli Recco pela amizade e suporte.

A minha família, por todo suporte para seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis. Ao meu tio João Carlos Arpini e minha avó Holíria Pereira de Aguiar, *in memoriam*.

Agradeço ao Instituto Carbono Brasil pelos equipamentos emprestados e suporte financeiro.

Agradeço a CAPES suporte financeiro.

Aos professores e aos servidores do Departamento de Química da UFSC, especialmente, Prof. Dr. Vanderlei Gajeiro, Rita de Cassia David, Jose Paulo Candido e Pedro Paulo da Silva.

À Universidade Federal de Santa Catarina.



*“I Walk Slowly, But I Never Walk Backward”.*  
(Abraham Lincoln)



## RESUMO

Descarga de barreira dielétrica (DBD) é um tipo específico de descarga de alta tensão, utilizada para gerar plasma frio, a pressão atmosférica e temperatura ambiente, e é considerado um sistema adequado para o tratamento de poluentes orgânicos persistentes como os organoclorados. Os compostos organoclorados são utilizados na indústria como solventes, são quimicamente persistentes e podem ser carcinogênicos e/ou agentes teratogênicos. Este trabalho apresenta resultados da degradação de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) obtidos num reator de DBD, o qual combina processos de ozonização, impacto de elétrons e fotólise ultravioleta. A amostra líquida foi colocada num frasco lavador e carregada na forma de vapor para o reator DBD através de um fluxo ( $0,2$  a  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de ar seco. O controle dos parâmetros elétricos (tensão e corrente) do reator foram feitos com um osciloscópio e o tempo de descarga mantido por 10 min em cada experimento. Os resultados da decomposição do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e os subprodutos gerados pela DBD foram analisados por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID) e espectrometria de massa e mostraram uma conversão superior a 99%. Através da espectrometria de massa foi detectados que os subprodutos preferenciais da conversão são triclorometano, tetracloreto de carbono e tricloronitrometano.

**Palavras-chave:** Plasma, Diclorometano, Descarga de Barreira Dielétrica



## ABSTRACT

Dielectric Barrier Discharge (DBD) is a specific type of discharge, used to generate non-thermal plasma at atmospheric pressure and room temperature and is considered an efficient technology for chlorinated pollutants destruction. The organochlorin compounds are widely used in industry as solvents, and are classified as POP's persistent organic pollutants and VOC's volatiles organic compounds and may be carcinogenic and or teratogenic agents. This work presents results of the degradation of dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). The experiments were carried out in a DBD reactor, which combines ozonation, electron impact and ultraviolet as photolysis processes. The liquid sample was evaporated in to the DBD reactor at flow rate of ( $0.2$  to  $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) using dry air. The control of the electrical parameters (voltage and current) of the reactor was made with an oscilloscope and the discharge time was maintained for 10 min in each experiment. The  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  decomposition and the by-products generated by the DBD were analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) and mass spectrometry and showed a conversion greater than 99%. The preferred by-products of trichloromethane, carbon tetrachloride and trichloronitromethane were detected by mass spectrometry.

**Keywords:** Plasma, Dichloromethane, Dielectric Barrier Discharge



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> - Ocorrência de plasma de acordo com a temperatura e densidade dos elétrons.....   | 29 |
| <b>Figura 2</b> - Gráfico de V vs I mostrando as subclassificações das descargas elétricas.....  | 36 |
| <b>Figura 3</b> - Ozonizador histórico de W. Siemens .....   | 37 |
| <b>Figura 4</b> - Configurações típicas de sistemas de DBD.....  | 39 |
| <b>Figura 5</b> - Equipamentos (1) e detalhes do reator utilizado (2).....   | 43 |
| <b>Figura 6</b> - Características de Tensão e Corrente do sistema DBD utilizado. ...   | 50 |
| <b>Figura 7</b> - Formas de onda de tensão (azul) e corrente (roxo) para o sistema com gap 10 mm, Tensão primária 125 V, Tensão medida no sistema 7,03 kV. | 51 |
| <b>Figura 8</b> – Formas de onda de tensão (azul) e corrente (roxo) para o sistema com gap 10 mm, Tensão primária 200 V, Tensão medida no sistema 11,4 kV. | 52 |
| <b>Figura 9</b> - Diagrama de Pareto.....  | 55 |
| <b>Figura 10</b> - Superfície de resposta para a conversão de DCM.....   | 59 |
| <b>Figura 11</b> - Curva de Contorno para a Conversão de Diclorometano .....   | 59 |
| <b>Figura 12</b> - Curva Analítica 01, sem diluição das amostras.....  | 62 |
| <b>Figura 13</b> - Curva analítica 02, menor limite de detecção. ....  | 64 |
| <b>Figura 14</b> - Cromatograma de conversão do DCM para a condição ótima, 200V e 1L.min <sup>-1</sup> .....   | 65 |
| <b>Figura 15</b> - Espectro de massas, tempo de residência 1,72, 95% Clorofórmio.  | 69 |
| <b>Figura 16</b> - Espectro de massas, tempo de residência 1,9min, 91% Tricloronitrometano e 90% Tetracloroeto de Carbono .....                            | 69 |
| <b>Figura 17</b> - Esquema reator CarbonoBrasil/UFSC .....   | 71 |
| <b>Figura 18</b> - Degradação Fluxo de 1L.min <sup>-1</sup> .....  | 73 |
| <b>Figura 19</b> - Degradação Fluxo de 3 L.min <sup>-1</sup> .....   | 73 |
| <b>Figura 20</b> - Degradação Fluxo de 5 L.min <sup>-1</sup> .....   | 74 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Propriedades do Diclorometano.....   | 25 |
| <b>Tabela 2</b> - Diferenças entre plasmas que se encontram em ETL e em <i>non</i> -ETL.....   | 33 |
| <b>Tabela 3</b> - Níveis investigados na avaliação do efeito da tensão e vazão na conversão de diclorometano .....                         | 46 |
| <b>Tabela 4</b> - Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) com a resposta em termos porcentagem de conversão..... | 53 |
| <b>Tabela 5</b> - Coeficientes de regressão para a resposta percentual de degradação .....   | 55 |
| <b>Tabela 6</b> - Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para conversão de diclorometano.....          | 57 |
| <b>Tabela 7</b> - Desvios relativos entre percentuais de conversão de DCM observados e previstos pelo modelo. ....                         | 58 |
| <b>Tabela 8</b> - Comparação de percentuais de conversão.....  | 61 |
| <b>Tabela 9</b> - Volumes de DCM utilizados, áreas obtidas e concentração das alíquotas.....   | 62 |
| <b>Tabela 10</b> - Concentração de DCM e áreas obtidas para a Curva 02 .....   | 63 |
| <b>Tabela 11</b> - Percentuais de Degradação Obtidos para o reator CarbonoBrasil/UFSC utilizando tensão de 250V no primário. ....          | 72 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COV – Compostos Orgânicos Voláteis;  
DBD – Descarga de Barreira Dielétrica;  
DCM – Diclorometano;  
GC- *Gas Chromatography* – Cromatografia a gás;  
FID – *Flame ionization detector* – Detector por ionização em chama;  
MS – *Mass spectrometry* – Espectrometria de massas;  
SPME – *Solid phase microextraction* – Microextração em fase sólida  
PDMS – Polidimetilsiloxano;  
DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional;  
FTIR – Fourier-transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.



## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                                   | <b>23</b> |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                        | <b>24</b> |
| 2.1. DICLOROMETANO .....                               | 24        |
| 2.2. PLASMA FRIO.....                                  | 26        |
| 2.2.1. Ocorrências de plasma.....                      | 28        |
| 2.2.2. Temperatura do Plasma .....                     | 30        |
| 2.2.3. Fonte de plasma na química.....                 | 33        |
| <b>3. OBJETIVOS</b>                                    | <b>41</b> |
| 3.1. OBJETIVO GERAL.....                               | 41        |
| 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                       | 41        |
| <b>4. METODOLOGIA</b>                                  | <b>42</b> |
| 4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....                    | 42        |
| 4.1.1. Reagentes.....                                  | 42        |
| 4.1.2. Equipamentos.....                               | 42        |
| 4.2. REATOR E LINHA DE TRABALHO .....                  | 43        |
| 4.3. MEDIDAS ELÉTRICAS .....                           | 45        |
| 4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....                   | 45        |
| 4.5. AMOSTRAGEM.....                                   | 47        |
| 4.6. CROMATOGRAFIA .....                               | 47        |
| 4.6.1. Curvas de Calibração .....                      | 48        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                      | <b>50</b> |
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR .....           | 50        |
| 5.2. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE<br>DICLOROMETANO..... | 53        |
| 5.3. RESULTADOS DE CONVERSÃO.....                      | 61        |
| 5.3.1. Curvas de Calibração .....                      | 61        |
| 5.3.2. Identificação dos produtos gerados .....        | 65        |
| 5.4. ESCALONAMENTO DO REATOR .....                     | 71        |
| <b>6. CONCLUSÃO</b>                                    | <b>74</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                                     | <b>76</b> |



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria química assume um importante papel para a sociedade com a produção de inúmeros itens considerados fundamentais para a sociedade, tais como alimentos, fármacos, insumos agrícolas, polímeros combustíveis e derivados, bens de consumo em geral, dentre outros. Porém, além de apenas produzir, é fundamental que este segmento se preocupe com a toxicidade dos produtos ou subprodutos, as possíveis contaminações e impactos que podem ser gerados ao meio ambiente. É neste contexto que surge a química verde, partindo do princípio do desenvolvimento sustentável, onde a química deve contribuir para manter e melhorar a qualidade de vida. Dar continuidade a processos já bem estabelecidos e sempre buscar diminuir os danos causados ao ambiente (Prado, 2003).

Os compostos orgânicos halogenados são exemplos de produtos amplamente utilizados em indústrias, como por exemplo: solventes, refrigerantes ou produtos de limpeza. O maior consumo de compostos orgânicos halogenados está relacionado às indústrias de componentes eletrônicos, tintas e processos de secagem (Iijima *et al.*, 2011). Estes compostos orgânicos halogenados constituem uma classe química particularmente difícil de ser degradada, e que, geralmente é classificada como poluentes orgânicos persistentes (POP's) ou também compostos orgânicos voláteis (VOC's), isto é, que permanece no ambiente por um longo período sem sofrer decomposição (Fitzsimmons *et al.*, 2000; Iijima *et al.*, 2011).

Devido a sua persistência e a capacidade de bioacumulação, a Agência Internacional de Pesquisa em Cancer (do inglês, *International Agency for Research on Cancer, IARC*) os classificou como prováveis

ou possíveis carcinogênicos devido a sua capacidade de bioacumulação (World Health Organization, 1999).

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. DICLOROMETANO**

O Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (DCM) é um composto químico utilizado como modelo neste trabalho, é um dos compostos halogenados mais utilizados (Iijima *et al.*, 2011) e seu uso está ligado a indústrias de tintas, borrachas, remoção de óleos e adesivos, propelente em aerossóis, solventes em indústrias farmacêuticas, produção de fibras sintéticas, filmes fotográficos, descafeinação, além de ser componente de alguns inseticidas domésticos (Holbrook, 2003; U.S.H.H.S., 2011).

Descrito como um líquido incolor, não inflamável, volátil com odor semelhante ao do clorofórmio e outros derivados halogenados, o DCM é classificado como possível carcinogênico para seres humanos (World Health Organization, 1999; Holbrook, 2003; U.S.H.H.S., 2011). Causa o aumento de incidência de tumores em animais expostos por via inalatória, sendo esta a principal forma de exposição ao composto devido a sua volatilidade (World Health Organization, 1999; Holbrook, 2003; U.S.H.H.S., 2011). Outros efeitos relacionados à inalação do composto são: cefaleia, náusea, perda de memória, danos no fígado, rins, sistema nervoso central e cardiovascular (World Health Organization, 1999; Holbrook, 2003; U.S.H.H.S., 2011).

As propriedades físico-químicas do diclorometano estão dispostas na tabela 1.

**Tabela 1 - Propriedades do Diclorometano**

| Propriedade                   | Informação            |
|-------------------------------|-----------------------|
| Peso molecular                | 84,93                 |
| Ponto de fusão                | -95°C                 |
| Ponto de Ebulição             | 39,8°C                |
| Densidade Relativa do líquido | 1,322 a 20°C          |
| Densidade Relativa do Vapor   | 2,93                  |
| Pressão de vapor              | 435 mm Hg a 25°C      |
| Solubilidade em água          | 1,38 g/ 100 mL a 20°C |

Fonte: (U.S.H.H.S., 2011)

Com o passar dos anos seu uso na indústria alimentícia e cafeeira como solvente de extração tem diminuído, o que ocorreu devido às legislações vigentes (A.T.S.D.R., 2000; U.S.H.H.S., 2011), mas tanto sua produção, quanto às emissões no ambiente continuam significativas (Shestakova e Sillanpää, 2013).

Considerando o que foi relatado anteriormente, fica evidente a importância de diminuir a emissão destes compostos orgânicos. Porém, esta diminuição depende de vários fatores, como por exemplo, o desenvolvimento de novas tecnologias. Desta forma, torna-se fundamental que tecnologias de remoção, tratamento e remediação sejam desenvolvidas, e aplicadas diretamente no meio industrial.

Existem basicamente dois métodos para controlar a emissão de poluentes num processo industrial. O primeiro é o método indireto onde o controle é obtido através da alteração de matérias-primas para reduzir

a entrada de poluentes no sistema ou manutenção dos equipamentos e operação dos mesmos para reduzir escapes ou vazamentos para o ambiente (Khan e Kr Ghoshal, 2000; Preis *et al.*, 2013; Shestakova e Sillanpää, 2013).

O segundo método é o de controle direto baseado ou em técnicas recuperativas como adsorção, absorção, condensação e separação por membranas (Khan e Kr Ghoshal, 2000; Schirmer, 2004) ou em técnicas destrutivas como a oxidação, térmica ou catalítica, e biofiltração (Khan e Kr Ghoshal, 2000).

Recentemente, o uso de plasma frio vem sendo considerado uma alternativa muito promissora para a destruição de compostos orgânicos voláteis (COV's), levando-se em conta baixo custo e alta eficiência (Fitzsimmons *et al.*, 2000; Urashima e Chang, 2000; Chang, 2001; Preis *et al.*, 2013; Abd Allah *et al.*, 2014)

## **2.2. PLASMA FRIO**

Historicamente, o termo plasma foi utilizado na física pela primeira vez por Irving Langmuir, em 1928, numa analogia ao plasma sanguíneo devido à semelhança visual (Langmuir, 1928). O plasma é um meio composto por elétrons, átomos e moléculas altamente excitadas, íons positivos e negativos, radicais, fótons e partículas neutras (Langmuir, 1928; Istadi e Amin, 2006; Bourig, 2009).

O plasma também é comumente chamado de “o quarto estado da matéria”, sendo que a matéria pode ser classificada pelos seguintes estados: sólido, líquido, gasoso, condensado de Bose Einstein e plasma (Atkins e Jones, 2009; Bittencourt, 2013). Tais estados são obtidos

através do aumento ou diminuição da sua energia interna. Conforme os átomos e moléculas adquirem energia eles seguem as transformações físicas da matéria na sequência acima listada. Gases parcialmente ou totalmente ionizados geralmente são chamados de plasma quando a densidade de elétrons está equilibrada pela densidade de íons positivos. Encontram-se, portanto, em neutralidade elétrica, mas possuem um número suficiente de partículas carregadas capazes de afetar seu comportamento e suas propriedades elétricas (Bittencourt, 2013).

Assim, o termo plasma é utilizado na definição de uma ampla variedade de substâncias macroscopicamente neutras com uma grande interação entre elétrons livres, átomos e moléculas carregadas, ou neutras excitadas, exibindo um comportamento coletivo devido às forças de longo alcance de Coulomb (Bittencourt, 2013).

Diferentemente dos gases que não apresentam condutividade elétrica considerável e interações fortes entre suas partículas, o plasma é um meio eletricamente condutor, com fortes interações internas e respostas a campos eletromagnéticos. Este comportamento é atribuído à presença de elétrons e íons que se movimentam livremente no seu interior (Fridman, 2008).

Neste sentido, destacam-se três características de grande interesse para aplicações de plasma, tanto no setor industrial quanto em processos químicos (Fridman, 2008):

- i) A temperatura de pelo menos um dos componentes do plasma e a densidade de energia excedem os processos químicos convencionais;
- ii) A elevada capacidade de produzir altas concentrações de espécies químicas ativas (elétrons, íons, átomos e radicais em estado excitado);

iii) Pode fornecer elevada concentração de espécies químicas ativas, mantendo a temperatura da massa gasosa próxima a ambiente, ou seja, em estado de não equilíbrio termodinâmico.

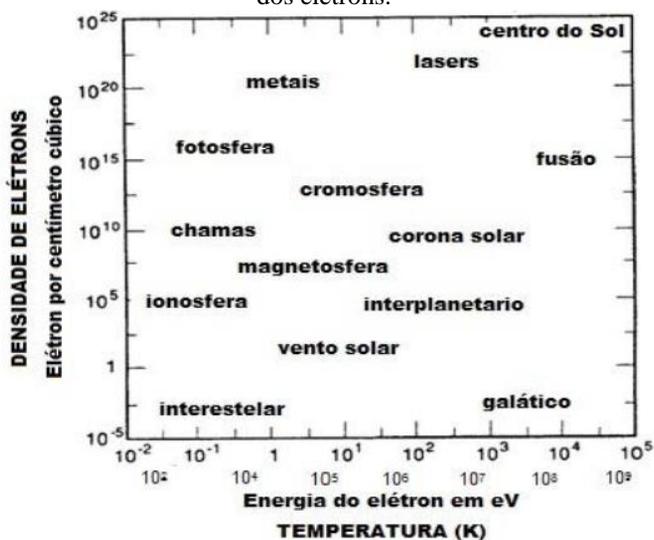
### **2.2.1. Ocorrências de plasma**

Estima-se que 99% do universo visível seja constituído de plasma na forma de nebulosas, ventos solares, corona solar, galáxias, etc (Tendero *et al.*, 2006; Fridman, 2008).

Em altitudes de elevadas, aproximadamente 100 km, a atmosfera torna-se rarefeita e mais condutora, resultado dos processos de ionização e formação de plasma devido à incidência de radiação emitida pelo Sol. O campo magnético da Terra interage com as partículas carregadas emitidas pelo Sol, aprisionando e desviando-as na direção dos polos terrestres. Ao entrar em contato com a atmosfera mais densa, ocorre a ionização dos gases que a compõem, criando o efeito chamado de aurora boreal. Os raios também são enquadrados como uma manifestação de plasma na superfície da Terra, sendo as primeiras observações realizadas por Benjamin Franklin (Fridman, 2008; Bittencourt, 2013).

No plasma, nem sempre todas as espécies estarão ionizadas. Na maioria das vezes o que acontece é a ionização parcial do gás. Se o grau de ionização – razão entre as principais espécies ionizadas e o número total de espécies do meio – for próximo à unidade, temos um plasma dito completamente ionizado. Isso ocorre, por exemplo, em sistemas de termonucleares e em plasmas estelares, Figura 1. Se o grau de ionização for baixo – na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  – o plasma é denominado fracamente ionizado, condição comum de um plasma gerado em laboratório e utilizado em sistemas químicos (Friedman, 2008).

**Figura 1** - Ocorrência de plasma de acordo com a temperatura e densidade dos elétrons.



Fonte: (Peratt, 1997).

Há diferentes métodos de obtenção de plasmas em laboratório e, dependendo do método utilizado, o plasma obtido pode possuir altas ou baixas densidades, altas ou baixas temperaturas, ser estável ou instável, estacionário ou transiente, entre outros. As formas mais comuns de obtenção de plasma em escala laboratorial e até mesmo industrial são por fotoionização ou por descargas elétricas. Outra forma possível de obter plasma é pelo aquecimento de um gás até condições onde colisões inelásticas entre os constituintes levem ao processo de ionização (Tendero *et al.*, 2006; Fridman, 2008).

Descargas elétricas, de uma maneira simples, podem ser obtidas inserindo dois eletrodos em um tubo de vidro e conectando-os a uma fonte de alimentação. O tubo pode ser preenchido com gases ou

evacuado. Conforme a tensão aplicada nos eletrodos aumenta, em determinado momento, a corrente se elevará abruptamente, de maneira a iniciar a chamada “avalanche de elétrons” (Fridman, 2008). Primeiramente temos a geração de elétrons para iniciar o processo, seguido pelo crescimento exponencial de portadores de cargas, geração de elétrons secundários que sustentam a descarga, e, por fim, propagação da descarga entre os eletrodos (Von Engel, 1994).

### **2.2.2. Temperatura do Plasma**

De uma forma geral, os sistemas de plasma com temperatura superior a 70000 K possuem um forte interesse na área de fusão termonuclear controlada (D'haeseleer, 2003).

Os plasmas de baixa temperatura (3000 K – 70000 K) podem ser divididos ainda em duas subclasses: plasma térmico e plasma frio. Basicamente a distinção principal entre estes dois tipos de plasma está no fato de que um plasma térmico está em equilíbrio termodinâmico local (ETL) e um plasma frio está fora do equilíbrio termodinâmico local, podendo ser classificado em um equilíbrio termodinâmico não local (*non*-ETL) (Tendero *et al.*, 2006; Fridman, 2008).

O equilíbrio termodinâmico completo (ETC) ocorre em um plasma quando a distribuição de velocidades das partículas é descrita através de uma função *Maxwelliana*, a população dos níveis de energia dos átomos e íons é descrita por uma função de *Boltzmann*, a intensidade espectral da radiação é calculada através da equação de *Planck* e a composição é definida utilizando a equação de *Saha* (Zhukov e Zasytkin, 2007). Além disso, todas as propriedades do plasma (isso inclui a energia dos graus de liberdade translacional, rotacional, vibracional e eletrônico) são

iguais e relatadas somente por uma temperatura em toda sua extensão (Bourig, 2009).

Os sistemas reais encontram-se muito distantes do ETC. Além disso, a temperatura referente à radiação medida difere significativamente da energia cinética das partículas do meio, ou das temperaturas de ionização e excitação, pois o mesmo é opticamente fino (transparente). Então, a radiação não satisfaz a lei de *Planck* (de radiação em equilíbrio, ou radiação de corpo negro). Além das perdas por radiação, os plasmas sofrem perdas irreversíveis de energia por condução, convecção e difusão, o que perturba o equilíbrio termodinâmico.

Nestes casos, uma aproximação de ETL é amplamente utilizada na descrição de plasmas térmicos (Gleizes *et al.*, 2005; Bourig, 2009). Mesmo que o volume interno do plasma não esteja termodinamicamente em equilíbrio, ela assume que os seus constituintes estão em um estado de equilíbrio microscópico. Isto é, em um volume suficientemente pequeno, há um grande número de partículas com uma elevada frequência colisional, levando a uma distribuição de energia, e uma variação espacial das propriedades suficientemente pequenas (Gleizes *et al.*, 2005; Zhukov e Zasytkin, 2007; Bourig, 2009).

No ETL, os processos de transição e de reações químicas devem ser governados por efeito colisional e não por efeitos radiativos. Deve existir uma microreversibilidade entre os processos de colisão. Isto significa que cada tipo de colisão deve ser balanceada pelo seu inverso (excitação/retorno ao estado fundamental; ionização/recombinação; balanço cinético). Além disso, o ETL requer também que os gradientes locais das propriedades do plasma: temperatura, densidade,

condutividade térmica, entre outros, sejam suficientemente pequenos para que uma partícula que se difunde de um ponto para outro no plasma tenha suficiente tempo para equilibrar-se (o tempo de difusão deve ser da mesma ordem que o tempo da demora em alcançar o equilíbrio) (Tendero *et al.*, 2006).

Quando a temperatura das espécies constituintes do plasma difere fortemente, tem-se um plasma em *non*-ETL, também chamado de plasma frio (Fridman, 2008). Para a descrição deste tipo de plasma faz-se necessário o uso de modelos que descrevem plasmas com mais de uma temperatura (Zhukov e Zasytkin, 2007), uma para o elétron e outra para os outros constituintes do plasma (íons, átomos excitados, moléculas excitadas, radicais, etc).

Assim, a análise do equilíbrio termodinâmico resume-se ao conhecimento da temperatura cinética dos constituintes do plasma. Para sistemas de plasma térmico temos que a temperatura das partículas pesadas aproxima-se da temperatura dos elétrons ( $T_p \approx T_e$ ). Por outro lado, temos o plasma frio que apresenta fortes desvios de temperatura entre os elétrons e as partículas pesadas ( $T_e \gg T_p$ ) (Friedman, 2008). A Tabela 2 mostra a principal diferença entre sistemas em ETL e sistemas em *non*-ETL.

**Tabela 2** - Diferenças entre plasmas que se encontram em ETL e em *non-ETL*.

|                     | <i>ETL</i>   | <i>non-ETL</i>  |
|---------------------|--|---|
| <i>Nome usual</i>   | Plasma Térmico   | Plasma Frio   |
|                     | $T_e \approx T_p$  | $T_e \gg T_p$   |
| <i>Propriedades</i> | Alta densidade de elétrons<br>( $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ) | Baixa densidade de elétrons<br>( $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ )   |
| <i>Exemplos</i>     | Arco de plasma<br>$T_e \approx T_p \approx 10^3 \text{ K}$           | Descarga luminosa<br>$T_e \approx 10^3 \text{ K} - 10^4 \text{ K}$<br>$T_p \sim 300 \text{ K} - 10^3 \text{ K}$ |

Fonte: (Tendero *et al.*, 2006).

Portanto, nos aspectos da aplicação de plasma, há certa diferença entre o uso de plasma térmico e plasma frio. O primeiro é mais potente com uma elevada densidade de energia concentrada e o segundo mais seletivo e quimicamente rico (Fridman, 2008).

### 2.2.3. Fonte de plasma na química

#### 2.2.3.1. Descargas Elétricas

Utilizada tanto em laboratórios quanto nas indústrias, o fenômeno de descarga elétrica é a forma mais comum para produzir plasma. Gases, ou vapores, tornam-se eletricamente condutores quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos. Nestas condições, sob a influência de um campo elétrico externo, as cargas elétricas podem se mover livremente através do gás.

Os primeiros estudos sobre descargas elétricas em gases surgiram em 1808, quando *Sir Humphry Davy* produziu uma descarga de arco de corrente contínua (DC) e posteriormente com o desenvolvimento de tubos de descarga elétrica DC de alta voltagem por *Michael Faraday* na primeira metade do século XIX (Roth, 1995). Em 1879, após diversas pesquisas em descargas em baixas pressões, *Sir William Crookes* comentou em seu artigo que o fenômeno dentro dos tubos evacuados, revela para a Física um novo mundo, um mundo onde a matéria pode existir no quarto estado (Von Engel, 1994). Entretanto, como já mencionado, o termo plasma foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir, no qual o descreve como sendo uma região nas proximidades dos eletrodos que possui um balanço de cargas entre íons e elétrons em um gás ionizado, formando uma espécie de bainha em torno do eletrodo (Langmuir, 1928).

Dentro da química, as descargas elétricas criaram a subárea chamada Química de Plasma, responsável por estudar as reações que ocorrem na presença do plasma, às interações do plasma ou de seus produtos com outras superfícies e também e suas aplicações em diversos processos (Roth, 1995).

Sua aplicação na química se difunde desde o seu uso como ferramenta para análise (plasma indutivamente acoplado – ICP) até ao uso em sistemas para a produção de reações químicas com alta eficiência, alta produtividade específica e alta seletividade. Também se destaca em diversas outras áreas multidisciplinares: área de medicina (Pei *et al.*, 2012; Kajiyama *et al.*, 2017) controle de poluição (Fitzsimmons *et al.*, 2000; Urashima e Chang, 2000; Chang, 2001; Abd Allah *et al.*, 2014) reformas catalíticas de hidrocarbonetos para a

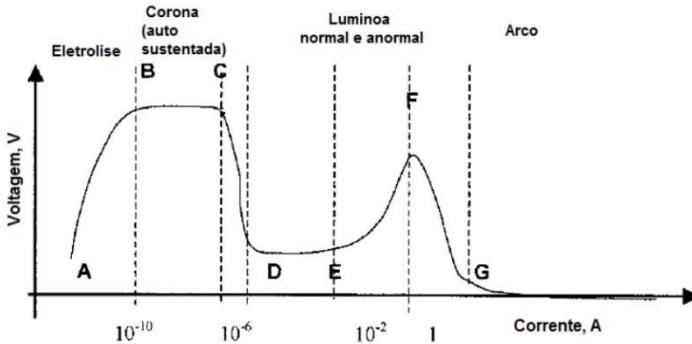
produção de gás de síntese, hidrogênio ou outros hidrocarbonetos (Chen *et al.*, 2008; Khalaf, 2011), na síntese de novos materiais como, por exemplo, os nanotubos de carbono (Baldissarelli *et al.*, 2014), no tratamento de resíduos líquidos (Benetoli, 2011; Benetoli *et al.*, 2011), entre outros.

#### 2.2.3.2. Regimes de descarga

As descargas elétricas podem ocorrer em uma ampla faixa de tensões e correntes a uma dada pressão, originando diferentes regimes de plasmas para cada condição. Assim, os regimes de plasma estão intrinsecamente relacionados com uma característica de tensão ( $V$ ) e corrente ( $I$ ) aplicadas pela fonte elétrica externa. Através de um gráfico  $V$  vs  $I$  podemos relacionar essas subclassificações dos regimes de plasma e perceber que cada regime de plasma possui uma zona específica. Desta forma, os estudos de plasma se limitam a compreensão e uso destas descargas de forma a produzir o plasma desejado. Na Figura 2 podemos verificar em distintas regiões os diferentes regimes de plasmas obtidos por descargas elétricas aplicadas em um meio gasoso.

Estes diferentes domínios apresentados na Figura 2 são obtidos através do aumento do potencial aplicado. Em potenciais baixos tem-se o domínio da eletroquímica clássica em meio aquosos. Segundo Brisset (2008) a zona AB é caracterizada por um rápido aumento de corrente com o aumento da tensão de uma forma quase que linear e a degradação das moléculas de solvente é governada pelas leis da eletrólise.

**Figura 2** - Gráfico de V vs I mostrando as subclassificações das descargas elétricas.



Fonte: (Brisset *et al.*, 2008).

A região BC é chamada de descarga corona ou de *Townsend*. Nesta região tem-se uma corrente autossustentada sem um aumento significativo da tensão elétrica.

A região CD é uma zona de transição de descargas luminosas para descargas com intensidades maiores de corrente. Nesta região pode ocorrer o aparecimento de faíscas (Brisset *et al.*, 2008).

A região DF é chamada de descarga luminescente (ou luminosa). Essa região envolve a descarga luminosa normal (DE), para tensões em torno de 200 V e intensidade de corrente de 1 – 10 mA, e a descarga luminosa anormal (EF), que corresponde a um grande aumento da tensão com a corrente.

A região FG representa a transição da descarga luminosa para o regime de arco elétrico. Caracterizado por ser um processo descontínuo com o aumento da corrente e a queda da tensão.

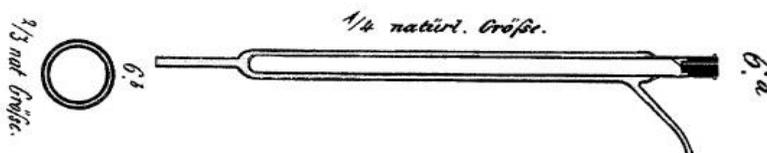
Finalmente na região G tem-se o domínio do arco elétrico, caracterizado pelas altas densidades de corrente com baixos potenciais

elétricos aplicados, tanto em alta quanto em baixa pressão. As principais características que podem ser destacadas em um regime de arco elétrico são as altas correntes, as altas densidades de elétrons e uma elevada densidade de potência contida em sua extensão (Brisset *et al.*, 2008; Fridman, 2008). Assim, arcos elétricos são as maiores fontes para a geração de plasma térmico, destacando-se muitas vezes de processos convencionais de geração de calor.

### 2.2.3.3. Descargas de Barreira Dielétrica

A configuração de descarga de barreira dielétrica (DBD) foi relatada pela primeira vez em 1857 por Siemens na descrição de ozonizadores (Von Siemens, 1857; Kogelschatz, 2003; Bourig, 2009). Werner von Siemens submeteu um fluxo de oxigênio ou ar à influência de uma DBD mantida em um espaço estreito entre dois tubos de vidro coaxiais por um campo elétrico alternado. A característica inovadora deste aparelho de descarga era que os eletrodos estavam posicionados fora da câmara de descarga e não estavam em contato com o plasma (Fig. 3).

**Figura 3** - Ozonizador histórico de W. Siemens



Fonte: adaptado de (Von Siemens, 1857; Kogelschatz, 2003).

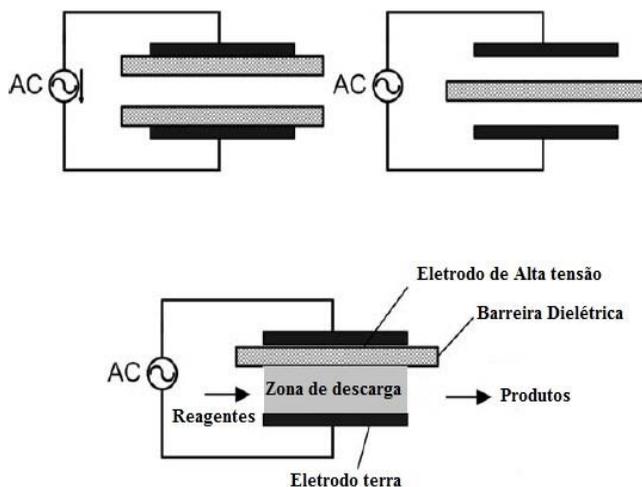
Em 1860, alguns anos após a publicação de Siemens, Andrews e Tait propuseram o nome “descarga silenciosa” (do inglês, *silent discharge*), e este termo continua em uso na literatura científica de países como Inglaterra, Alemanha e França. Por muitas décadas a formação de ozônio e óxidos de nitrogênio em DBD’s foi um atrativo campo de pesquisa. Importantes contribuições para caracterização deste regime de descarga foram realizadas por K. Buss em 1932, onde foi observado que a ruptura do ar, a pressão atmosférica, entre eletrodos paralelos planos cobertos por dielétricos sempre ocorre com um grande número de pequenos filamentos de corrente de curta duração (Buss, 1932) e por T.C. Manley, em 1943, onde foi proposto um método para determinar a energia dissipada em sistemas de DBD, ficando conhecido como a fórmula de potência para os ozonizadores (Manley, 1943).

O processo de produção de ozônio pela DBD foi estudado em detalhes (Eliasson *et al.*, 1987; Vialle *et al.*, 1991) e isso implicou que, até a década de 90, a principal aplicação industrial de DBD’s fosse na produção de ozônio para o tratamento de água (Kogelschatz, 2003). Por esta razão, sistemas de DBD’s são comumente chamados de ozonizadores.

Descargas de barreira dielétrica são muito estáveis e quimicamente ricas, atualmente possuem diversas aplicações, destacando-se tratamento de água, tratamento de superfícies (poliméricas, têxteis e metálicas), controle de emissão de poluentes gasosos, esterilização, entre outros. (Von Siemens, 1857; Kogelschatz *et al.*, 1999; Fitzsimmons *et al.*, 2000; Urashima e Chang, 2000; Kogelschatz, 2003; Istadi e Amin, 2006; Fridman, 2008; Wang *et al.*, 2010).

Na Figura 4 estão dispostos alguns modelos típicos para sistemas de DBDs. Em regra, a descarga de barreira dielétrica é gerada em uma geometria plano-a-plano ou coaxial, com o espaço entre os dois eletrodos sendo de apenas alguns milímetros.

**Figura 4 - Configurações típicas de sistemas de DBD.**



Fonte: adaptado de (Kogelschatz *et al.*, 1999).

Conforme a tensão do sistema é elevada surgem os elétrons mais energéticos. A medida que estes portadores de carga se acumulam acontece a chamada de “avalanche de elétrons”, culminando na ruptura dielétrica do gás e o surgimento das primeiras micro descargas ou “streamers” (pequenos canais condutores entre os dois eletrodos –zona de descarga). Os elétrons presentes nestes canais condutores, através de processos de excitação e dissociação associados a processos de ionização e ao acúmulo de cargas na zona de descarga, levam a

formação das espécies químicas desejadas (por exemplo, ozônio), ativação de superfícies desejadas ou até destruição de poluentes (como VOC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, etc) (Kogelschatz, 2003; Chirokov *et al.*, 2005).

Em pressão ambiente, a densidade de elétrons pode variar de  $10^{14}$  a  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> e densidade de corrente de 100 a 1000 A cm<sup>-2</sup> (Kogelschatz *et al.*, 1999; Chirokov *et al.*, 2005; Fridman, 2008). A dissipação da energia ocorre principalmente dentro do pequeno volume ocupado pelas microdescargas, onde as espécies ativas geradas estabelecem as condições para as reações químicas subsequentes.

Por possuir um design simples e ser quimicamente atrativo, é um plasma frio de elevada densidade eletrônica, os sistemas DBD apresentam um elevado potencial para se tornar uma nova tecnologia a ser utilizada na limpeza de gases como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos voláteis (Chirokov *et al.*, 2005; Fridman, 2008; Hammadi *et al.*, 2012; Abd Allah *et al.*, 2014).

Neste sentido, o desenvolvimento de um reator de descarga de barreira dielétrica para de conversão de diclorometano a pressão ambiente constitui o principal objetivo deste trabalho.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Desenvolver, construir e testar um reator de plasma frio de barreira dielétrica para a degradação de diclorometano em fase gasosa e pressão ambiente.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Construir o reator de plasma frio de barreira dielétrica usando uma fonte de corrente alternada de 12 kV e 30 mA.
- Estudar o efeito dos parâmetros operacionais do reator como a variação da tensão aplicada e do fluxo de gás sobre a taxa de degradação dos compostos;
- Determinar a melhores condições para degradação de Diclorometano;
- Identificar os produtos de degradação do composto empregado através da técnica de cromatografia gasosa com detector de massas.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS**

#### **4.1.1. Reagentes**

O reagente utilizado foi diclorometano de grau analítico (P. A.), Sigma Aldrich®, e como fonte de ar atmosférico foi utilizado um compressor de ar da marca Big Air (modelo a320).

#### **4.1.2. Equipamentos**

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a obtenção dos dados:

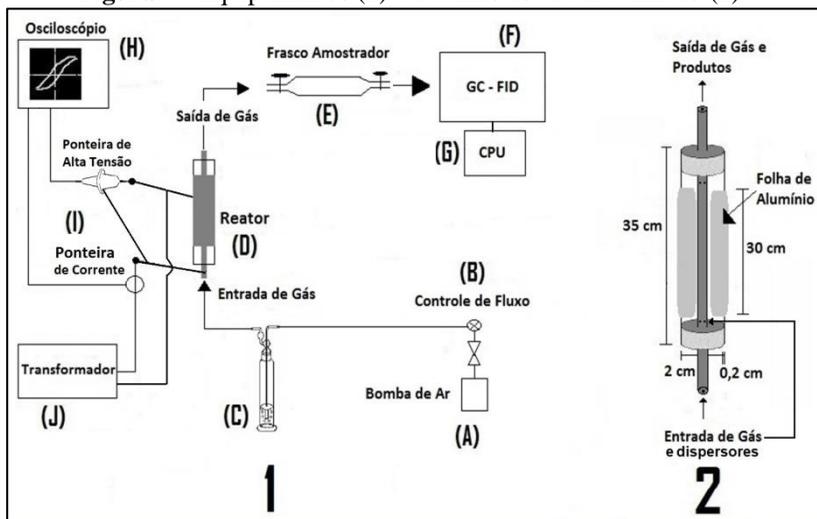
- Transformador: modelo 12kV, Neonena;
- Variador de tensão primária adquirido na empresa Sociedade Técnica Paulista, S.A.;
- Osciloscópio TDS5034B, Tektronix;
- Ponteira de alta tensão Tektronix P6015A, atenuação 1000:1;
- Ponteira de corrente Agilent N2781A;
- Cromatógrafo Gasoso com detecção por ionização em chama da marca Agilent, modelo 7820A (GC-FID);
- Cromatógrafo gasoso com detecção por espectrometria de massas por impacto de elétrons, da marca Shimadzu, modelo QPPlus 2010 (GC-MS);
- Ampola de vidro para amostragem de gases,

- Fibra de SPME com recobrimento polimérico – 100 $\mu$ m, PDMS/CAR

## 4.2. REATOR E LINHA DE TRABALHO

Um reator cilíndrico de plasma frio de barreira dielétrica foi construído com o intuito de realizar a completa degradação de diclorometano. Composto por um tubo de borosilicato envolto por uma folha de papel alumínio comercial (eletrodo externo) e um bastão de aço inox (eletrodo interno). As duas extremidades do reator foram vedadas com tampas de Teflon® (politetrafluoretileno) construídas especificamente para o tubo utilizado. Além de garantir um bom isolamento o Teflon é considerado um material praticamente inerte. A Figura 5 esboça detalhes do reator e da linha de trabalho.

**Figura 5** - Equipamentos (1) e detalhes do reator utilizado (2).



Na Figura 5(2) o tubo de borossilicato atua como dielétrico e uma folha de alumínio comercial atua como eletrodo externo (eletrodo terra). O eletrodo interno (eletrodo de alta voltagem) foi construído com um bastão de aço inox com diâmetro igual a 1 cm. Tanto a entrada quanto a saída de gás no reator se dá através do eletrodo interno. O transformador de 12kV foi acoplado ao variador de tensão primária, possibilitando que esta fosse controlada com a variação de 0 até 225V.

Segundo os autores Bo e Sugawara (Bo *et al.*, 2007; Sugawara *et al.*, 2010) a umidade produz um efeito negativo na taxa de conversão de compostos halogenados. Desta forma, o gás de arraste utilizado neste trabalho foi ar atmosférico seco, injetado usando um compressor de ar através de uma ampola de sílica gel (ítem A, Figura 5) para secagem que era substituída a cada experimento. Amostra de 3 mL de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) foram colocados em um frasco lavador de gases (ítem C, Figura 5) e por convecção forçada a fase vapor foi levada até a região interna do reator (região de plasma) (ítem D, Figura 5).

Em todas as análises, a DBD era acionada somente após 5 minutos de passagem do vapor da amostra de interesse pelo reator e permanecia ligada por 10 minutos. O reator, Figura 5, foi mantido diretamente conectado com a ampola de amostragem de gases (ítem E) e, após este tempo, as amostras foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama, GC-FID (ítem F). A fonte de alta tensão (ítem J) foi conectada ao reator e a um osciloscópio (ítem H) onde os perfis de tensão e corrente foram registrados.

### 4.3. MEDIDAS ELÉTRICAS

Todas as medidas elétricas foram realizadas passando-se uma vazão de  $1 \text{ L min}^{-1}$  de ar atmosférico através do frasco lavador de gases contendo 3 mL de DCM variando-se a potência elétrica aplicada no reator.

Para as medidas de tensão foi utilizada uma ponteira (Tektronix P6015, atenuação 1000:1) conectada em paralelo aos terminais do reator, enquanto que para a corrente foi utilizada uma ponteira de corrente (Agilent N2781A) conectada em série com os terminais do reator. Os sinais correspondentes foram medidos em um osciloscópio (Tektronics TDS5034B) e os valores obtidos são apresentados como valores eficazes (ou valores quadráticos médios; RMS na sigla inglesa) e foram estimados a partir das formas de onda e tensão.

### 4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental permite determinar os fatores que exercem maior influência no desempenho de um processo a ser estudado, pois permite avaliar inclusive as inter-relações entre as variáveis do processo. É uma ferramenta muito importante, pois, torna possível aperfeiçoar um sistema em estudo, maximizando ou minimizando determinada resposta (Rodrigues e Iemma, 2005).

Diversos autores já relatam a utilização desta ferramenta para estudos de processos elétricos e eletrostáticos (Dascalescu *et al.*, 2004; Rezouga *et al.*, 2009; Hammadi *et al.*, 2012). Neste sentido, para determinar a melhor condição de trabalho do reator proposto, utilizou-se

um delineamento composto central rotacional (DCCR) com dois pontos axiais para cada variável e triplicata dos pontos centrais para chegar à melhor condição de trabalho do reator, totalizando 11 experimentos (Rodrigues e Iemma, 2005; Neto *et al.*, 2010).

Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A Tabela 3 apresenta os níveis de tensão e vazão avaliados na degradação de diclorometano.

**Tabela 3** - Níveis investigados na avaliação do efeito da tensão e vazão na conversão de diclorometano

| Variáveis/ níveis | Tensão (Volts) | Vazão (L.min <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|----------------|------------------------------|
| -1,41             | 100            | 0,20                         |
| -1                | 118,70         | 0,39                         |
| 0                 | 165,50         | 0,85                         |
| 1                 | 206,82         | 1,31                         |
| 1,41              | 225            | 1,50                         |

A resposta avaliada em todos os experimentos, através de GC-FID, foi o percentual de conversão do composto organoclorado através da seguinte equação:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{(A_I - A_F)}{A_I} \times 100$$

Sendo:

A<sub>I</sub>: área cromatográfica inicial;

A<sub>F</sub>: área cromatográfica após reação.

Todos os resultados foram analisados por meio do software Statistica 10 (StatSoft, Inc., 2010).

#### 4.5. AMOSTRAGEM

O procedimento de amostragem foi realizado sempre na mesma ampola de coleta de gases. A cada intervalo de análise a ampola foi mantida sob fluxo de nitrogênio gasoso por 3 minutos e posteriormente evacuada utilizando uma bomba de vácuo. Esse processo foi repetido por 3 vezes antes de cada amostragem.

Em todas as análises cromatográficas, os analitos foram pré-concentrados por SPME utilizando uma fibra de polidimetilsiloxano/carboxen (PDMS/CAR) durante período de 10 minutos. Este procedimento foi adaptado a partir do método utilizado por Khalaf (2010).

#### 4.6. CROMATOGRAFIA

Um GC-FID foi utilizado a fim de determinar o percentual de conversão da amostra. Foram realizadas análises cromatográficas com o reator desligado (branco) e ligado (com descarga de plasma) para todas as condições do planejamento e em triplicatas. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida ZB-5MS (5% difenil - 95% dimetilpolisiloxano – carborano marca Zebron, com dimensões 30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura do filme. O injetor *split/splitless* foi utilizado no modo *splitless* e temperatura de 250°C. A temperatura inicial foi de 40°C

(isoterma por 4 minutos),  $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$  até  $210^{\circ}\text{C}$  (isoterma por 2 minutos).

Na tentativa de identificar os produtos gerados pela reação na condição ótima de trabalho foram realizadas análises de espectrometria de massas por impacto de elétrons, utilizando para isso um GC-MS, modelo QP2010, com ionização por impacto de elétrons. A programação de temperatura no forno cromatográfico foi a mesma utilizada para o sistema de GC-FID, e as condições no MS foram de  $200^{\circ}\text{C}$  na fonte de íons e  $230^{\circ}\text{C}$  na interface. Hélio foi utilizado como gás de arraste com velocidade linear de  $48,1\text{ cm s}^{-1}$ . A energia foi de  $70\text{ eV}$  e a varredura de 40 a  $350\text{ m/z}$ .

#### **4.6.1. Curvas de Calibração**

Curvas analíticas foram construídas mediante a utilização de volumes específicos de diclorometano puro. Desta forma, com auxílio de microseringa para cromatografia a gás (Marca Hamilton, modelo gas-tight, volume total de  $10\ \mu\text{L}$ ) foi adicionada uma quantidade conhecida de diclorometano em um frasco de volume  $40\text{ mL}$ , devidamente vedado com septo de PTFE/Silicone, próprio para SPME (marca Supelco).

O frasco com a amostra foi conduzido a um banho termostaticado a  $30^{\circ}\text{C}$  para a devida evaporação do conteúdo de diclorometano e a microextração foi realizada durante 15 minutos.

As extrações foram realizadas em duplicata. Fibra para SPME utilizada: Car/PDMS,  $75\ \mu\text{m}$  de espessura, marca Supelco. Modo de

injeção: Splitless. Dessorção térmica da fibra no injetor do cromatógrafo a gás GC-MS durante 10 min a 260 °C.

#### 4.6.1.1. Adequação da curva de calibração

Mesmo utilizando-se um volume extremamente baixo de diclorometano, os picos cromatográficos obtidos no GC-MS apresentaram grandes intensidades; desta forma, surgiu a limitação quanto ao volume de diclorometano utilizado para a construção da curva analítica.

Uma solução encontrada para diminuir a faixa linear foi realizar diluições sucessivas do próprio vapor de diclorometano.

Para isto, foi adicionado um volume de 3  $\mu\text{L}$  de diclorometano em um frasco de volume 40 mL devidamente vedado. Com esse volume e utilizando a densidade do diclorometano, 1,325  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , pode-se chegar a uma concentração aproximada de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de DCM no frasco. Este frasco foi conduzido a um banho termostatizado a 30 °C para que a evaporação do conteúdo de diclorometano ocorresse.

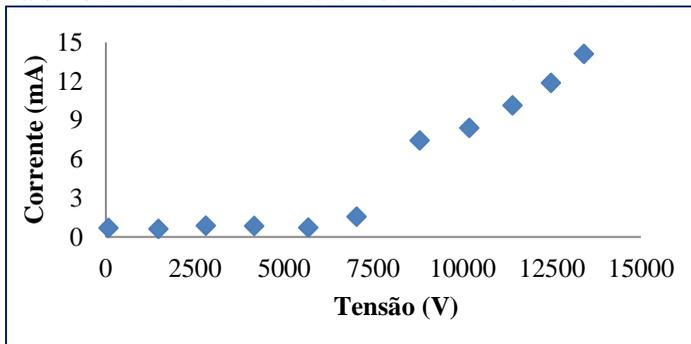
Foram preparados outros 5 frascos com a mesma concentração. Após isso, alíquotas de 4, 8, 16, 24 e 30  $\mu\text{L}$  da fase gasosa de cada frasco foram transferidas para um novo frasco de 40 mL, com isso as concentrações obtidas para esses volumes específicos foram de 10, 20, 40, 60 e 75  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As extrações foram realizadas em duplicata. As análises foram realizadas nas condições citadas anteriormente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO REATOR

Medidas de formas de onda e tensão foram obtidas para a caracterização do sistema e estão expostas na Figura 6.

**Figura 6** - Características de Tensão e Corrente do sistema DBD utilizado.

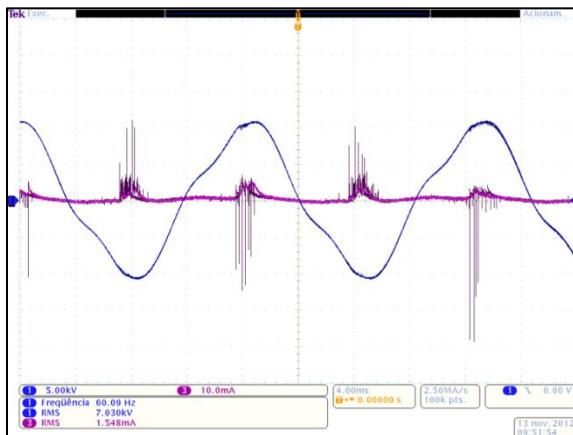


O gráfico da Figura 6 indica que a partir dos valores (Zoeteman *et al.*) de tensão e corrente, inicialmente ocorreu um aumento da tensão e corrente gradualmente, até que ambas sofrem um aumento. É neste momento que a tensão de ruptura do ar é atingida, e, quando a tensão excede este valor, ocorrem as chamadas avalanches de elétrons. Estes elétrons constituirão inúmeras microdescargas, passando a atuar como canais entre o eletrodo e o material dielétrico (vidro). Segundo Fridman (2008), a tensão de quebra gasosa reflete a ação de elétrons primários produzidos pela fonte elétrica para induzir a ionização do gás de alimentação e gerar avalanches secundárias de elétrons, que são geradoras do plasma. O perfil apresentado está de acordo com as

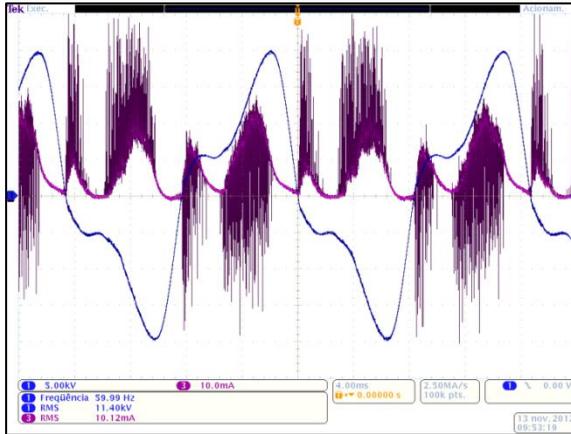
subclassificações propostas por Brisset *et al*, dispostas na Figura 2, região das descargas luminosas.

As Figuras 7 e 8 mostram as formas de onda de tensão e corrente do sistema onde percebe-se claramente a presença das microdescargas citadas por Fridman (2008), Hammadi et al (2011) e Kundu et al (2012). Cada um dos pulsos de corrente que podem ser observados nas formas de onda correspondem à uma das micro descargas do plasma que ocorrem a cada inversão de polaridade entre os eletrodos, sendo este perfil de onda uma característica típica do sistema (Bourig, 2009; Wang *et al.*, 2010; Benetoli, 2011; Kundu *et al.*, 2011; Hammadi *et al.*, 2012).

**Figura 7** - Formas de onda de tensão (azul) e corrente (roxo) para o sistema com gap 10 mm, Tensão primária 125 V, Tensão medida no sistema 7,03 kV.



**Figura 8** – Formas de onda de tensão (azul) e corrente (roxo) para o sistema com gap 10 mm, Tensão primária 200 V, Tensão medida no sistema 11,4 kV.



Note nos gráficos que o acúmulo de carga no dielétrico, durante o pulso de corrente a tensão reduz em toda a área da descarga até o momento em que o campo elétrico na zona de plasma não sustenta mais as microdescargas, levando-as a extinção (Chirokov *et al.*, 2005). Estima-se que todo este processo ocorra em poucos nanossegundos após a tensão de ruptura ser alcançada. O curto tempo de vida das microdescargas não é suficiente para causar um aumento significativo na temperatura do sistema fazendo com que o plasma utilizado e estudado neste trabalho seja classificado como não-térmico (Kogelschatz *et al.*, 1999; Chirokov *et al.*, 2005; Fridman, 2008).

Ainda nas Figuras 7 e 8, pode ser observada uma defasagem nas formas de onda, que pode estar relacionada com o fato de o dielétrico atuar como um capacitor, acumulando cargas em sua superfície. Como a capacitância do vidro está eletricamente em série com a capacitância da zona de descarga, o aumento da capacitância dielétrica resulta em maior

tensão em toda zona de plasma, que, por sua vez, resulta em aumento da energia líquida da DBD (Kundu *et al.*, 2011). Ressalta-se nas figuras 7 e 8 a intensa presença de microdescargas quando o sistema se aproxima da tensão máxima de trabalho de 12kV.

No Anexo I deste trabalho constam as demais figuras obtidas na etapa de caracterização elétrica do reator proposto.

## 5.2. OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE DICLOROMETANO

A Tabela 4 apresenta a matriz do delineamento composto central rotacional realizado para a otimização do sistema de degradação, com os valores reais e codificados das variáveis independentes (tensão, fluxo de gás) e a resposta em termos de percentual de conversão obtido.

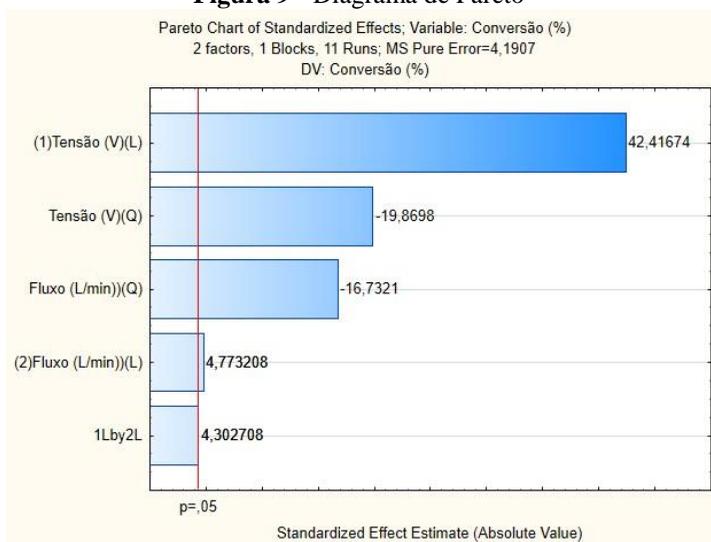
**Tabela 4** - Matriz do planejamento experimental (valores reais e codificados) com a resposta em termos percentagem de conversão.

| Ensaio | Tensão (V)  | Fluxo (L.min <sup>-1</sup> ) | % de Conversão |
|--------|-------------|------------------------------|----------------|
| 1      | -1,41 (100) | 0 (0,85)                     | 35,13          |
| 2      | 1,41 (225)  | 0 (0,85)                     | 96,40          |
| 3      | 0 (162,50)  | -1,41 (0,20)                 | 53,17          |
| 4      | 0 (162,50)  | 1,41 (1,50)                  | 89,57          |
| 5      | -1 (118,70) | -1 (0,39)                    | 28,42          |
| 6      | -1 (118,70) | 1 (1,31)                     | 7,47           |
| 7      | 1 (206,82)  | -1 (0,39)                    | 99,49          |
| 8      | 1 (206,82)  | 1 (1,31)                     | 96,42          |
| 9      | 0 (162,50)  | 0 (0,85)                     | 95,35          |
| 10     | 0 (162,50)  | 0 (0,85)                     | 92,56          |
| 11     | 0 (162,50)  | 0 (0,85)                     | 96,55          |

A partir da Tabela 4 é possível observar que a taxa de conversão (99,49%) foi obtida no ensaio número 7 em que se trabalhou com tensão médio-alta (206,82V) e fluxo médio-baixo (0,389 L.min<sup>-1</sup>). Contudo, quando esta mesma tensão foi mantida e o fluxo foi elevado, ensaio número 8, observou-se ligeira queda na taxa de conversão de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Além disso, os ensaios 9, 10 e 11 apresentados na tabela 4 indicaram que mesmo em tensões medianas é possível obter taxas de conversões acima de 92%. No Anexo II deste trabalho constam os cromatogramas obtidos para as amostras “branco” do planejamento experimental realizado. Para os cromatogramas obtidos após a reação de degradação, vide Anexo III.

Para uma análise mais consistente desses resultados, os dados obtidos foram tabulados e analisados utilizando o software Statistica®, no módulo de Planejamento de Experimentos. A Figura 9 apresenta o Diagrama de Pareto, construído com o objetivo de verificar o efeito de cada variável independente estudada na taxa de conversão de DCM.

No Diagrama de Pareto é possível observar que, em um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), tanto tensão quanto o fluxo de gás apresentaram efeitos positivos significativos. Porém, a tensão demonstrou ter um efeito muito mais elevado.

**Figura 9 - Diagrama de Pareto**

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de regressão dos fatores para a resposta.

**Tabela 5 - Coeficientes de regressão para a resposta percentual de degradação**

|                       | <b>Coeficientes de regressão</b> | <b>Erro Padrão</b> | <b>t(2)</b> | <b>p</b> |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------|-------------|----------|
| <b>Média</b>          | -276,356                         | 14,16345           | -19,51      | 0,002616 |
| <b>(1) Tensão (L)</b> | 3,368                            | 0,15081            | 22,33       | 0,001999 |
| <b>Tensão (Q)</b>     | -0,009                           | 0,00044            | -19,87      | 0,002523 |
| <b>(2) Fluxo (L)</b>  | 88,047                           | 10,85174           | 8,11        | 0,014853 |
| <b>Fluxo</b>          | -68,196                          | 4,07579            | -16,73      | 0,003553 |
| <b>1L por 2L*</b>     | 0,217                            | 0,05045            | 4,30        | 0,049999 |

\*relação entre variáveis 1(Tensão) e 2 (Fluxo).

De acordo com a Tabela 5 pode ser proposto um modelo matemático que explica o comportamento do sistema levando em conta as duas variáveis estudadas. A Equação 1 apresenta o modelo empírico proposto a partir do delineamento composto central rotacional para a conversão de diclorometano. O modelo empírico busca descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado e se difere de modelos mecanísticos pois descreve o processo na região experimental investigada (Neto *et al.*, 2010). Sendo tensão (U) e fluxo (F), teremos:

$$\begin{aligned} \%C = & -276,356 + 3,368.U + 88,047.F + 0,217.U.F - 0,009(U)^2 \\ & + 88,047.F - 68,196.(F)^2 \end{aligned}$$

**Equação (1)**

Na tabela 6 estão dispostos os resultados da Análise de Variância para o modelo proposto. Após a análise foi possível sugerir que o modelo foi validado com 95% de confiança, pois o coeficiente F calculado com os dados experimentais ( $F_{\text{calc}} = 6,36$ ) mostrou-se maior que o valor tabelado para os graus de liberdade encontrados ( $F_{\text{tabelado}} = 5,05$ ). A porcentagem de variação explicada pelo modelo foi de 93% ( $R=0,93$ ).

**Tabela 6** - Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para conversão de diclorometano.

|                        | <b>Soma de quadrados</b> | <b>Graus de Liberdade</b> | <b>Quadrado Médio</b> | <b>F calculado</b> |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------|
| <b>Regressão</b>       | 10540,64                 | 5,00                      | 2108,13               | 6,36               |
| <b>Resíduos</b>        | 1656,05                  | 5,00                      | 331,21                |                    |
| <b>Falta de ajuste</b> | 1647,67                  | 3,00                      |                       |                    |
| <b>Erro puro</b>       | 8,38                     | 2,00                      |                       |                    |
| <b>Total</b>           | 12196,69                 | 10,00                     |                       |                    |

Coeficiente de correlação:  $R=0,93$ ,  $F_{5;5; 0,95} = 5,05$

A tabela 7 apresenta os desvios relativos entre os percentuais de conversão observados no delineamento experimental e os preditos pelo modelo proposto (Equação 1). É possível observar que os desvios relativos na maioria dos experimentos estão na casa dos 5% ou abaixo, sendo, portanto, muito satisfatórios.

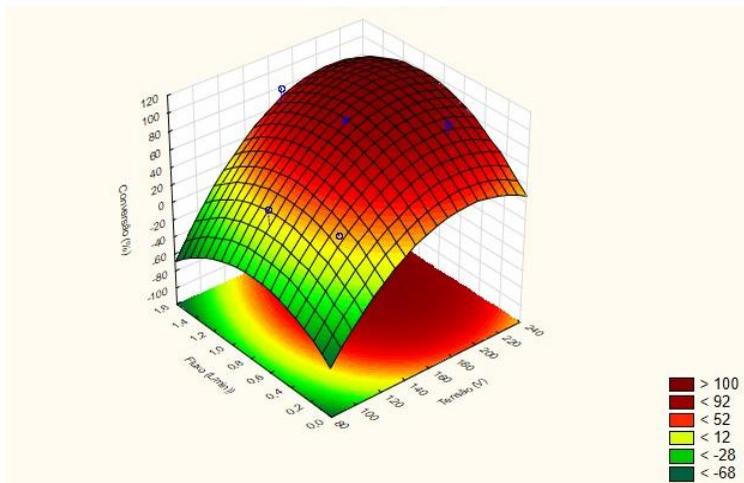
**Tabela 7** - Desvios relativos entre percentuais de conversão de DCM observados e previstos pelo modelo.

| <b>Ensaio</b> | <b>Tensão (V)</b> | <b>Fluxo (L.min<sup>-1</sup>)</b> | <b>Conversão Observada (%)</b> | <b>Conversão Predita (%)</b> | <b>Desvio relativo (%)</b> |
|---------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1             | -1,41 (100)       | 0 (0,85)                          | 35,13                          | 14,51                        | 58,76                      |
| 2             | 1,41 (225)        | 0 (0,85)                          | 96,40                          | 93,00                        | 2,54                       |
| 3             | 0 (162,50)        | -1,41 (0,20)                      | 53,17                          | 55,30                        | 2,78                       |
| 4             | 0 (162,50)        | 1,41 (1,50)                       | 89,57                          | 64,89                        | 22,59                      |
| 5             | -1 (118,70)       | -1 (0,39)                         | 28,42                          | 30,63                        | 5,29                       |
| 6             | -1 (118,70)       | 1 (1,31)                          | 7,47                           | 28,731                       | 83,06                      |
| 7             | 1 (206,82)        | -1 (0,39)                         | 99,49                          | 76,74                        | 18,26                      |
| 8             | 1 (206,82)        | 1 (1,31)                          | 96,42                          | 92,45                        | 2,97                       |
| 9             | 0 (162,50)        | 0 (0,85)                          | 95,35                          | 88,91                        | 4,94                       |
| 10            | 0 (162,50)        | 0 (0,85)                          | 92,56                          | 88,91                        | 2,84                       |
| 11            | 0 (162,50)        | 0 (0,85)                          | 96,55                          | 88,91                        | 5,83                       |

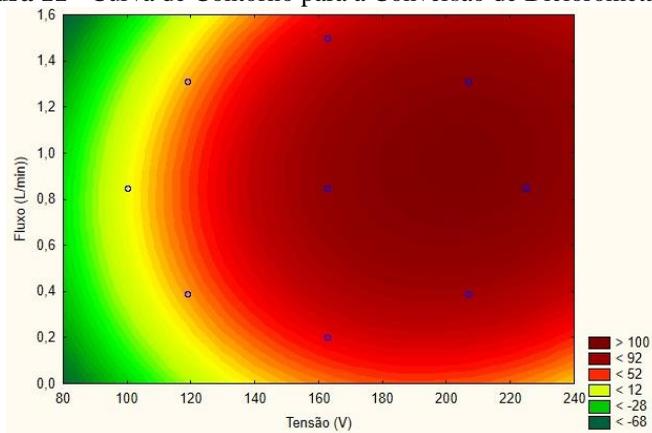
Os desvios relativos observados para os experimentos 1, 4, e 6 possivelmente foram mais elevados pelo fato das condições utilizadas nestes pontos serem próximas ao limiar operacional do sistema. Em tensões mais baixas (100-118,7 V) o sistema apresenta menor energia, poucas microdescargas, e por isso torna-se um sistema menos estável pois a ruptura gasosa nem sempre é alcançada. Ao mesmo tempo, as tensões acima de 225V não foram usadas neste reator por causar facilmente a ruptura do material dielétrico (vidro). Fluxos maiores de 1,5 L.min<sup>-1</sup> não foram usados, pois levavam a oscilação da bomba de ar e conseqüentemente a variação da quantidade de diclorometano injetado no reator de DBD.

O modelo validado permitiu a construção da superfície de resposta e curva de contorno apresentadas nas Figuras 10 e 11.

**Figura 10** - Superfície de resposta para a conversão de DCM.



**Figura 11** - Curva de Contorno para a Conversão de Diclorometano



Pode-se observar a partir das figuras 10 e 11 que existe uma clara tendência de aumento da conversão de diclorometano em tensões mais elevadas e num fluxo de gás intermediário. De acordo com a figura 11, fluxos de trabalho superiores a  $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  começam a impactar na degradação do DCM, possivelmente por diminuir o tempo de residência das moléculas no reator ao passo que fluxos baixos, apesar de permitirem uma maior exposição das moléculas na zona de plasma, não demonstram taxa de conversão elevada a menos que estejam associados com tensões de trabalho mais significativas.

Com estes resultados, determinou-se que a condição ótima para degradação de diclorometano no reator apresentado envolve uma tensão primária de 200V com um fluxo de gás de  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A taxa de conversão de diclorometano observada neste trabalho, 99,49%, mostrou-se superior a outras disponíveis na literatura e que utilizaram reator de plasma frio, com ou sem catalisador (Fitzsimmons *et al.*, 2000; Harling *et al.*, 2007; Wallis *et al.*, 2007; Sugasawa *et al.*, 2009; Sugasawa *et al.*, 2010; Abd Allah *et al.*, 2014). Valores na tabela 8.

**Tabela 8** - Comparação de percentuais de conversão

| Autor                           | % de conversão obtido |
|---------------------------------|-----------------------|
| Fitzsimmons <i>et al</i> (2000) | 12                    |
| Harling <i>et al</i> (2007)     | 80                    |
| Wallis <i>et al</i> (2007)      | 41                    |
| Sugasawa <i>et al</i> (2008)    | 85                    |
| Sugasawa <i>et al</i> (2009)    | 80                    |
| Abd Allah <i>et al</i> (2014)   | 60                    |
| Este trabalho                   | 99,5                  |

### 5.3. RESULTADOS DE CONVERSÃO

#### 5.3.1. Curvas de Calibração

Na Tabela 9 estão dispostos os valores encontrados para a área do pico cromatográfico referente ao diclorometano.

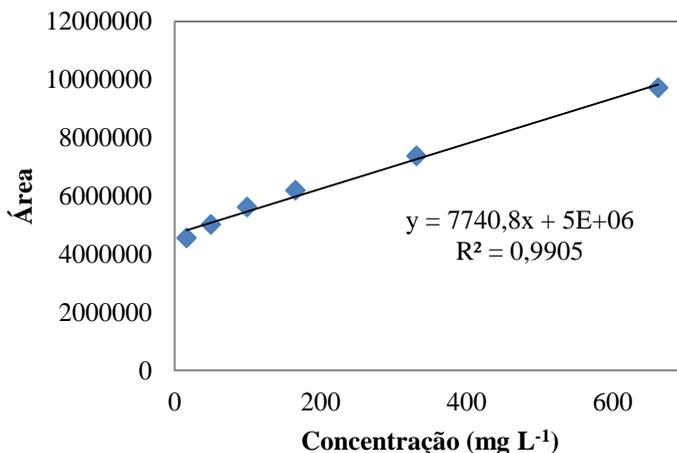
**Tabela 9** - Volumes de DCM utilizados, áreas obtidas e concentração das alíquotas.

| Volume DCM ( $\mu\text{L}$ ) | Média de Áreas obtidas* | Concentração de DCM no frasco ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
|------------------------------|-------------------------|--|
| 0,5                          | 4551573,5               | 16,6   |
| 1,5                          | 5011888,0               | 49,7   |
| 3,0                          | 5612145,5               | 99,4   |
| 5,0                          | 6187809,0               | 165,6  |
| 10,0                         | 7372314,0               | 331,2  |
| 20,0                         | 9710137,5               | 662,5  |

\*média obtida a partir de análises em triplicata.

A partir dos dados obtidos, uma curva linearizada foi traçada através da relação entre a área obtida nos picos cromatográficos em função da concentração de diclorometano conforme figura 12.

**Figura 12** - Curva Analítica 01, sem diluição das amostras.



Mesmo utilizando-se um volume extremamente baixo de diclorometano, os picos cromatográficos apresentaram grandes

intensidades, desta forma, o volume de diclorometano utilizado para a construção da curva analítica foi de 0,5  $\mu\text{L}$  sendo o limite da micro seringa sem que a incerteza da medida seja significativa, sendo a concentração na ordem de ppm, ou seja,  $\text{mg.L}^{-1}$ . O método ficou limitado a faixa linear compreendida entre 16,6 e 662,5  $\text{mg.L}^{-1}$  e faixa de massa entre 0,66 e 26,5 mg, figura 12.

#### 5.3.1.1. Diminuição do limite de detecção

Com os volumes de gás adicionados ao frasco de micro extração foram obtidas as concentrações aproximadas de diclorometano para a construção da Curva Analítica 02. Na Tabela 10 estão dispostos os valores encontrados para a área dos picos cromatográficos referente ao diclorometano.

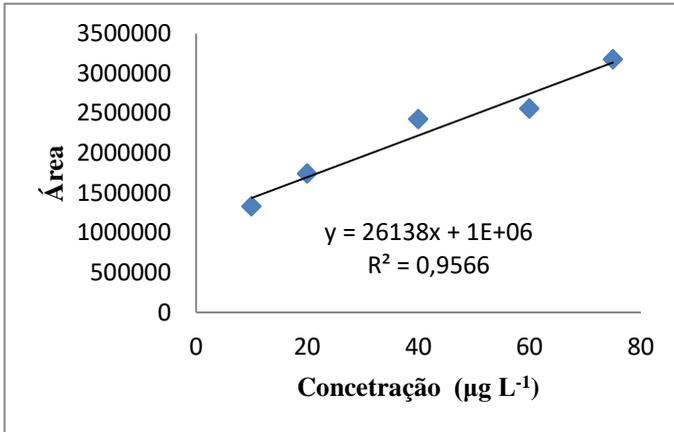
**Tabela 10 - Concentração de DCM e áreas obtidas para a Curva 02**

| Concentração<br>aproximada de DCM<br>( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Média das áreas<br>obtidas |
|---|----------------------------|
| 10  | 1328437,5                  |
| 20  | 1740756,0                  |
| 40  | 2421571,5                  |
| 60  | 2555749,5                  |
| 75  | 3174194,5                  |

A curva analítica 02, apresentada na figura 13, foi obtida através da relação entre área cromatografia em função da concentração de

diclorometano no frasco, abrangendo agora a faixa de 10ppb até 75ppb, aproximadamente.

**Figura 13 - Curva analítica 02, menor limite de detecção.**



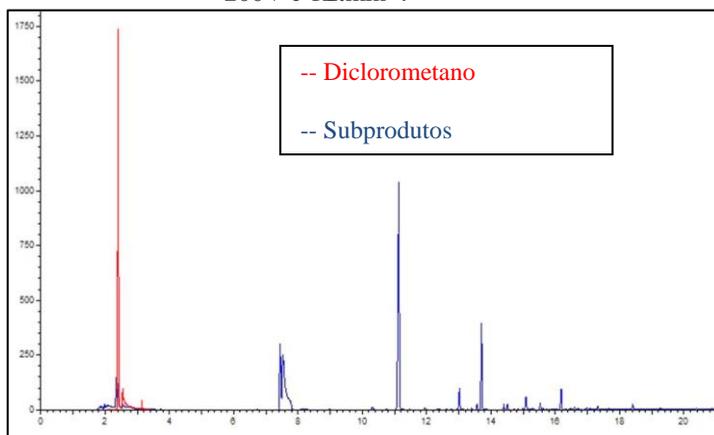
Na figura 13 observa-se que a linearidade da curva analítica obtida ( $R=0,9566$ ) é inferior a mostrada na figura 11 ( $R=0,9905$ ). Essa diferença provavelmente é em função da amostragem de fase gasosa, a qual apresenta uma dificuldade maior de ser realizada quando se trata de volumes específicos de gases se comparada a amostragem de líquidos. Foram construídas três curvas analíticas dessa forma, porém não foram obtidas condições lineares para as concentrações testadas no planejamento experimental. As concentrações das amostras iniciais (brancos) são superiores a  $662,5 \text{ mg. L}^{-1}$  enquanto que, após a reação, as concentrações obtidas são inferiores a  $0,01 \text{ mg. L}^{-1}$ . Apesar da dificuldade de quantificação encontrada frente ao limite de detecção dos

equipamentos disponíveis, destaca-se a elevada eficácia do sistema desenvolvido.

### 5.3.2. Identificação dos produtos gerados

A condição ótima de trabalho do sistema foi  $200V$ ;  $1L.min^{-1}$  e nestas condições foram determinados os produtos da reação de degradação do diclorometano. A Figura 13 mostra a eficiência do reator na conversão do diclorometano e na formação de subprodutos.

**Figura 14** - Cromatograma de conversão do DCM para a condição ótima,  $200V$  e  $1L.min^{-1}$ .



Contudo, nem todos os subprodutos foram passíveis de identificação devido a limitação do detector de massas com compostos de silício formados no processo. Apenas os picos entre 1,7 e 4,5 minutos foram identificados com segurança.

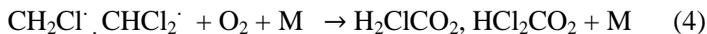
A formação de compostos de silício pode ser explicado pelas interações das microdescargas de plasma com as paredes de borossilicato (vidro) do reator. A elevada reatividade do plasma faz com que as reações aconteçam muito facilmente e, neste caso, os constantes choques dos elétrons altamente energéticos (com temperaturas superiores a  $10^5\text{K}$ , aproximadamente  $10\text{eV}$ ) com a parede do reator (Bai *et al.*, 2009) pode facilmente quebrar a banda de ligação Si-O ( $3,8\text{eV}$ ), originando novos compostos com silício de elevada massa molecular (Wang *et al.*, 2010).

Outra possibilidade é que esteja ocorrendo a degradação da fibra de SPME devido a sua constante exposição a espécies ácidas, como por exemplo, o ácido clorídrico produzido a partir da degradação do diclorometano. E também a outras espécies oxidantes como, por exemplo, o ozônio (Fitzsimmons *et al.*, 2000; Wallis *et al.*, 2007).

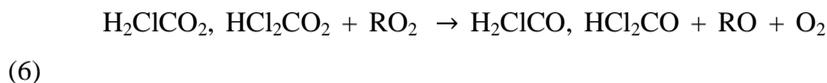
O mecanismo de decomposição do diclorometano (Ho *et al.*, 1992; Fitzsimmons *et al.*, 2000; Sugasawa *et al.*, 2009) sugere que a reação é iniciada pela decomposição unilateral do DCM, resultando num átomo de cloro livre, seguida por uma reação do cloro com DCM, resultando em HCl.



Os radicais clorados produzidos nas equações 2 e 3 podem reagir com o oxigênio na presença de outras moléculas (M) e formar radicais peróxidos:



que podem então se decompor ou se tornar estável e então reagir com eles mesmos ou outros radicais



Os radicais clorados podem então reagir e resultar em HCOCl e COCl<sub>2</sub>.



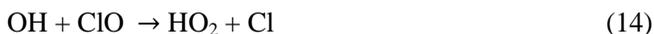
No plasma de ar atmosférico, o impacto dos elétrons produz espécies como O<sub>3</sub>, O, N e N<sub>2</sub>. Na presença de oxigênio atômico, o DCM é removido de maneira relativamente lenta, porém a produção de OH no sistema acelera o processo de decomposição do DCM (Abd Allah *et al.*, 2014).



Conforme aumenta a concentração de oxigênio no sistema, ozônio é formado pela recombinação de átomos de oxigênio e moléculas e se torna um importante reagente devido a sua longa vida sob as condições do plasma.



Monóxido de cloro, ClO, será formado na reação de átomos de cloro com ozônio e pela reação de átomos de oxigênio excitados com o diclorometano (Ho *et al.*, 1992; Fitzsimmons *et al.*, 2000). Átomos de cloro pode ser regenerados pela rápida reação do radical ClO com átomos de oxigênio ou radicais OH.



A reação de oxigênio com átomos de cloro e HCOCl, nos leva a formação de CO.

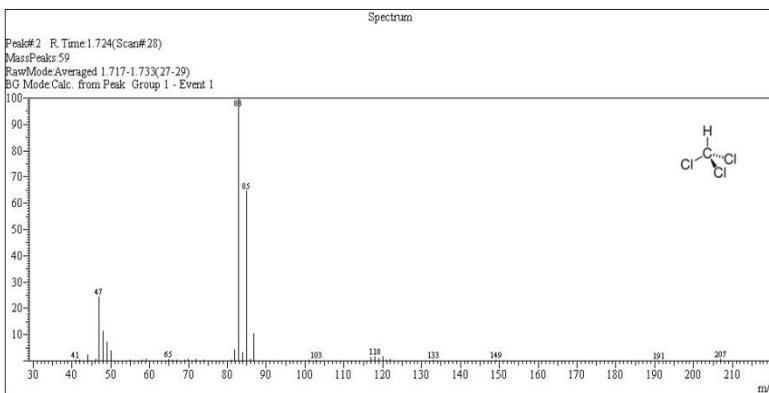


A recombinação de átomos de cloro resultará em cloro molecular, o que nos sugere que a maior parte dos produtos gerados na presença de oxigênio sejam CO, COCl<sub>2</sub>, HCl e Cl<sub>2</sub> (Ho *et al.*, 1992; Fitzsimmons *et al.*, 2000; Sugasawa *et al.*, 2009; Abd Allah, 2012; Abd Allah *et al.*, 2014).

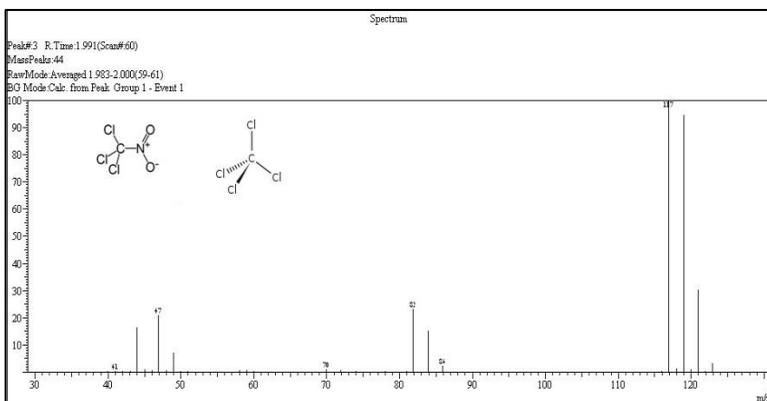
Abd Allah (2012, 2014) sugere que além de HCl, produtos como tetracloreto de carbono e cianeto de hidrogênio podem ser formados devido reações secundárias no sistema. Estes compostos

foram os principais observados neste trabalho e estão mostrados nas figuras 14 e 15.

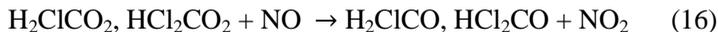
**Figura 15** - Espectro de massas, tempo de residência 1,72, 95%  
Clorofórmio.



**Figura 16** - Espectro de massas, tempo de residência 1,9min, 91%  
Tricloronitrometano e 90% Tetracloreto de Carbono



Coma presença de oxigênio no sistema, também é observada a formação de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .



O  $\text{NO}_2$ , possivelmente contribui para a formação do composto tricloronitrometano (ou cloropicrina) apresentado na figura 16. O tricloronitrometano é um derivado clorofórmico já identificado em processos oxidativos de tratamento de água (Merlet *et al.*, 1985; Hu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013).

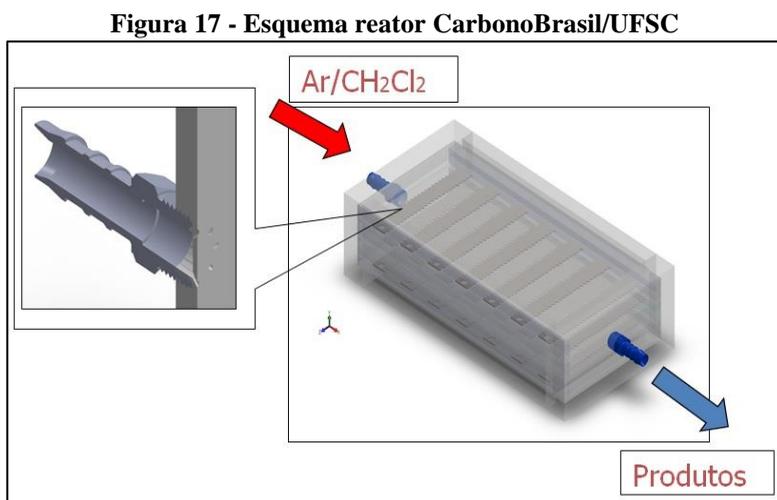
Apesar das limitações técnicas para quantificação e identificação dos produtos da reação, ficou evidente a eficácia do sistema proposto, pois concentrações superiores a  $662,5 \text{ mg. L}^{-1}$  foram reduzidas a menos de  $0,01 \text{ mg. L}^{-1}$ . Futuramente, outra técnica, como por exemplo, espectrometria de infravermelho, FTIR, poderia ser usada para fins comparativos na quantificação do diclorometano e confirmação de modelos cinéticos de reações. Para compreendermos as reações químicas na zona de plasma, espectroscopia de absorção a laser *in situ* também poderia ser utilizada.

Diante do exposto, numa parceria com o Instituto CarbonoBrasil de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, surgiu a possibilidade de escalonarmos o sistema e aplicá-lo em escala pré-industrial.

#### 5.4. ESCALONAMENTO DO REATOR

Foi desenvolvido um reator capaz de trabalhar com fluxo de gás mais elevado visando uma aplicação comercial desta tecnologia e possíveis correções nos processos de coleta e análise. O projeto para desenvolvimento foi financiado pela Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL e pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D, e intitulado “Desenvolvimento de processo para destruição de óleo contaminado por organoclorados por incineração, assistido por plasma para o tratamento dos gases tóxicos gerados”.

Abaixo são apresentados esquemas e resultados obtidos com reator CarbonoBrasil/UFSC<sup>1</sup>.



Fonte: Instituto Carbono Brasil.

<sup>1</sup> A apresentação destes dados foi autorizada pelo Instituto CarbonoBrasil.

Os valores obtidos para a área do diclorometano antes e após as degradações estão dispostos na tabela 10.

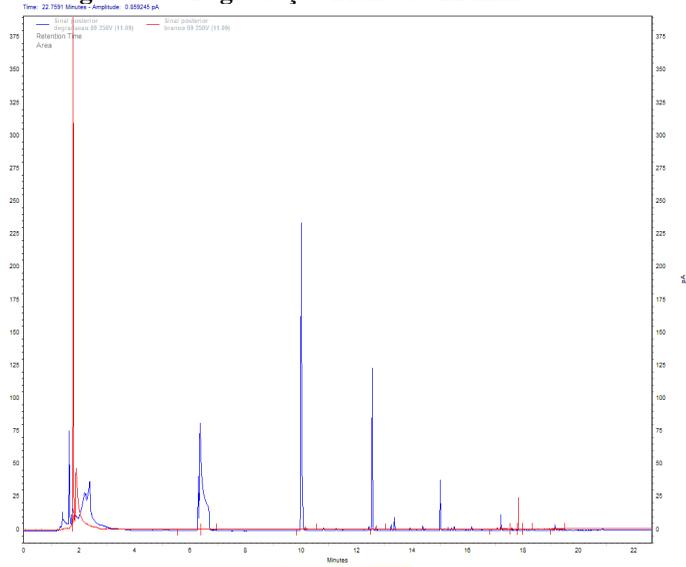
**Tabela 11** - Percentuais de Degradação Obtidos para o reator CarbonoBrasil/UFSC utilizando tensão de 250V no primário.

| Fluxo (L min <sup>-1</sup> ) | Área                           | Área                         | Percentual de degradação (%) |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                              | cromatográfica antes do reator | cromatográfica após a reação |                              |
| 1                            | 4020963                        | 790350                       | 80,3                         |
| 3                            | 4421045                        | 759798                       | 82,8                         |
| 5                            | 4220174                        | 690281                       | 83,6                         |

A tabela 11 indica que os percentuais de degradação obtidos são superiores a 80% nas condições utilizadas. Os valores referentes às áreas cromatográficas tanto antes como depois da reação de degradação apresentam valores maiores aos observados nas duas curvas de calibração já obtidas. O reator escalonado apresenta excelentes resultados de degradação, chegando a 83,6%, porém, em trabalhos futuros do grupo de pesquisa, para que a quantificação de degradação deste sistema seja realizada, será necessário a construção de uma curva de calibração que esteja na faixa analítica entre 0,01 e 50 mg.L<sup>-1</sup>.

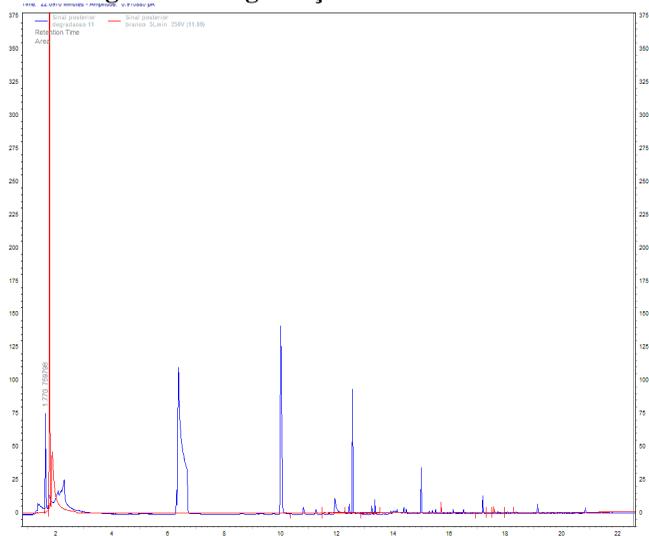
As figuras a seguir mostram os cromatogramas obtidos para as reações realizadas. A linha vermelha indica as reações com o reator desligado (“branco”) e a linha azul a reações de degradação do composto. O tempo de retenção do diclorometano é de aproximadamente 1,8 minutos.

**Figura 18 - Degradação Fluxo de 1L.min<sup>-1</sup>.**

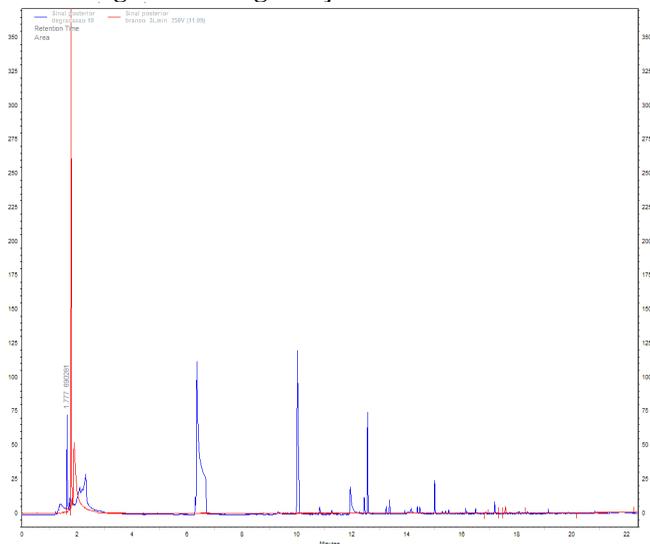


Fonte: o autor/CarbonoBrasil

**Figura 19 - Degradação Fluxo de 3 L.min<sup>-1</sup>.**



Fonte: o autor/CarbonoBrasil

**Figura 20 - Degradação Fluxo de 5 L.min<sup>-1</sup>**

Fonte: o autor/ CarbonoBrasil

Assim, percebe-se nas figuras a excelente eficiência do reator escalonado na degradação do diclorometano e a também a formação preferencial de alguns produtos na reação. A identificação destes compostos ainda não foi realizada devido a interrupção do projeto por falta de recursos. Estuda-se utilizar novas técnicas instrumentais para acompanhar a reação, como a já citada FTIR.

## 6. CONCLUSÃO

O reator de descarga de barreira dielétrica proposto e desenvolvido para o estudo da conversão de diclorometano mostrou-se muito eficiente dentro das condições estudadas. Utilizando um planejamento experimento foi possível determinar a melhor condição

operacional para o sistema, ficando esta ajustada em 200V de tensão no primário do transformador Neonena e 11,4kV na saída.

Apesar da boa estabilidade do sistema e elevada eficiência de conversão, acima de 99,49%, a identificação e quantificação mais criteriosa dos produtos da reação foram limitadas pelos equipamentos e ferramentas disponíveis para o estudo.

As análises elétricas do reator através do osciloscópio evidenciaram uma alta quantidade de micro descargas no reator de DBD proposto, fato que corrobora com as altas taxas de conversões obtidas e avaliadas por GC-FID.

O reator escalonado apresentou resultados de 83,6 % de degradação. Apresenta vantagens por operar com fluxos de gás superiores, na ordem de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e é adequado para concentrações de diclorometano na ordem de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e para ser utilizado como último estágio de limpeza de gases.

Para trabalhos futuros do grupo de pesquisa, pretende-se concluir a identificação e quantificação dos produtos da reação empregando outras técnicas analíticas e comparando-as entre si. Determinar com exatidão a energia dissipada pelo sistema na zona de plasma e relacionar com as espécies químicas formadas e elaborar um estudo de cinética em fluxo para este e diversos outros poluentes, como metano,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.

Usar um reator de quartzo para eliminar a formação de espécies de silício, facilitando a identificação dos subprodutos formados.

## REFERÊNCIAS

A.T.S.D.R. **Toxicological Profile for Methylene Chloride**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp14.pdf>. 2000

ABD ALLAH, Z. **Non-thermal atmospheric pressure plasma for remediation of volatile organic compounds**. 2012. (Tese de Doutorado). The University of Manchester

ABD ALLAH, Z.; WHITEHEAD, J. C.; MARTIN, P. Remediation of Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Using Non-thermal, Atmospheric Pressure Plasma Generated in a Packed-Bed Reactor. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 1, p. 558-565, 2014. ISSN 0013-936X 1520-5851.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2009. ISBN 854700549.

BAI, Y.-H. et al. Non-thermal plasmas chemistry as a tool for environmental pollutants abatement. In: (Ed.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol 201**: Springer, 2009. p.117-136. ISBN 1441900314.

BALDISSARELLI, V. Z. et al. Plasma-assisted production of carbon black and carbon nanotubes from methane by thermal plasma reform. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 126-132, 2014. ISSN 0103-5053.

BENETOLI, L. O. D. B. Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso. 2011.

BENETOLI, L. O. D. B. et al. Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, p. 1669-1678, 2011. ISSN 0103-5053.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1475740301.

BO, Z. et al. Effects of oxygen and water vapor on volatile organic compounds decomposition using gliding arc gas discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 27, n. 5, p. 546-558, 2007. ISSN 0272-4324.

BOURIG, A. **Combustion modification by non-thermal plasma**. 2009. PhD Thesis, Otto-von-Guericke University

BRISSET, J.-L. et al. Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 5761-5781, 2008. ISSN 0888-5885.

BUSS, K. Die elektrodosenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenszillographen. **Archiv für Elektrotechnik**, v. 26, n. 4, p. 261-265, 1932. ISSN 0003-9039.

CHANG, J.-S. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 571-576, 2001. ISSN 1468-6996.

CHEN, H. L. et al. Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—interaction, integration, and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1, p. 1-9, 2008. ISSN 0926-3373.

CHIROKOV, A.; GUTSOL, A.; FRIDMAN, A. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 487-495, 2005. ISSN 1365-3075.

D'HAESELEER, W. D. The importance of fusion development towards a future energy source. **Fusion engineering and design**, v. 66, p. 3-15, 2003. ISSN 0920-3796.

DASCALESCU, L. et al. Optimization of electrostatic separation processes using response surface modeling. **Industry Applications, IEEE Transactions on**, v. 40, n. 1, p. 53-59, 2004. ISSN 0093-9994.

ELIASSON, B.; HIRTH, M.; KOGELSCHATZ, U. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 20, n. 11, p. 1421, 1987. ISSN 0022-3727.

FITZSIMMONS, C. et al. The chemistry of dichloromethane destruction in atmospheric-pressure gas streams by a dielectric packed-bed plasma reactor. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 25, p. 6032-6038, 2000. ISSN 1089-5639.

FRIDMAN, A. **Plasma chemistry**. Cambridge University Press, 2008. ISBN 1139471732.

GLEIZES, A.; GONZALEZ, J.-J.; FRETON, P. Thermal plasma modelling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 9, p. R153, 2005. ISSN 0022-3727.

HAMMADI, N. et al. Experimental investigation of the dielectric barrier discharge using design of experiments. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 3, p. 836-840, 2012. ISSN 10263098.

HARLING, A. M.; WALLIS, A. E.; WHITEHEAD, J. C. The Effect of Temperature on the Removal of DCM using Non-Thermal, Atmospheric-Pressure Plasma-Assisted Catalysis. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. 4, p. 463-470, 2007. ISSN 16128850  
16128869.

HO, W.-P.; BARAT, R. B.; BOZZELLI, J. W. Thermal reactions of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures: Implications for chlorine inhibition of CO conversion to CO<sub>2</sub>. **Combustion and Flame**, v. 88, n. 3, p. 265-295, 1992/03/01/ 1992. ISSN 0010-2180. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001021809290035N>>.

HOLBROOK, M. T. Methyl chloride. In: (Ed.). **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**, v.16, 2003. p.371-380. ISBN 0471238961.

HU, J. et al. Halonitromethane formation potentials in drinking waters. **Water research**, v. 44, n. 1, p. 105-114, 2010. ISSN 0043-1354.

IJIMA, S. et al. Decomposition of dichloromethane and in situ alkali absorption of resulting halogenated products by a packed-bed non-thermal plasma reactor. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 13, n. 3, p. 206-212, 2011. ISSN 1438-4957.

ISTADI; AMIN, N. A. S. Co-generation of synthesis gas and C<sub>2</sub>+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. **Fuel**, v. 85, n. 5, p. 577-592, 2006/03/01/ 2006. ISSN 0016-2361. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105003285>>.

KAJIYAMA, H. et al. Future perspective of strategic non-thermal plasma therapy for cancer treatment. **Journal of clinical biochemistry and nutrition**, v. 60, n. 1, p. 33-38, 2017. ISSN 0912-0009.

KHALAF, P. I. D. S., I. G.; CARASEK, E.; DEBACHER, N. A. Produção de gás de síntese por plasma térmico via pirólise de metano e dióxido de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1491-1495, 2011.

KHAN, F. I.; KR GHOSHAL, A. Removal of volatile organic compounds from polluted air. **Journal of loss prevention in the process industries**, v. 13, n. 6, p. 527-545, 2000. ISSN 0950-4230.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, 2003. ISSN 0272-4324.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 10, p. 1819-1828, 1999. ISSN 0033-4545.

KUNDU, S. et al. **Experimental investigation of alumina and quartz as dielectrics for a cylindrical double dielectric barrier discharge reactor in argon diluted methane plasma**. 2011. 178-189.

LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 14, n. 8, p. 627-637, 1928. ISSN 0027-8424 1091-6490.

MANLEY, T. The electric characteristics of the ozonator discharge. **Transactions of the electrochemical society**, v. 84, n. 1, p. 83-96, 1943. ISSN 0013-4651.

MERLET, N.; THIBAUD, H.; DORE, M. Chloropicrin formation during oxidative treatments in the preparation of drinking water. **Science of The Total Environment**, v. 47, p. 223-228, 1985. ISSN 0048-9697.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos:- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010. ISBN 8577807134.

PEI, X. et al. Inactivation of a 25.5  $\mu\text{m}$  Enterococcus faecalis biofilm by a room-temperature, battery-operated, handheld air plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 16, p. 165205, 2012. ISSN 0022-3727.

PERATT, A. L. Advances in numerical modeling of astrophysical and space plasmas. **Astrophysics and Space Science**, v. 242, p. 93-163, 1997.

PRADO, A. G. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003. ISSN 0100-4042.

PREIS, S.; KLAUSON, D.; GREGOR, A. Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry. **Journal of environmental management**, v. 114, p. 125-138, 2013. ISSN 0301-4797.

REZOUGA, M. et al. Experimental Modelling of the Breakdown Voltage of Air Using Design of Experiments. **Journal of Advances in Electrical and Computer Engineering**, v. 9, n. 1, 2009.

RODRIGUES, M.; IEMMA, A. **Planejamento de Experimentos e otimização de processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos** Casa do Pão Editora: Campinas 2005.

ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering Volume 1 Principles*. Bristol and Philadelphia. **Institute of Physics publishing**, 1995.

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo**. 2004. 140 Dissertação de Mestrado (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina

SHESTAKOVA, M.; SILLANPÄÄ, M. Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1258-1267, 2013. ISSN 00456535.

SUGASAWA, M.; ANNADURAI, G.; FUTAMURA, S. Reaction Behavior of Toluene-Dichloromethane Mixture in Nonthermal Plasma. **Ieee Transactions on Industry Applications**, v. 45, n. 4, p. 1499-1505, Jul-Aug 2009. ISSN 0093-9994. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000268281700036 >.

SUGASAWA, M.; TERASAWA, T.; FUTAMURA, S. Additive effect of water on the decomposition of VOCs in nonthermal plasma. **Industry Applications, IEEE Transactions on**, v. 46, n. 5, p. 1692-1698, 2010. ISSN 0093-9994.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, 2006. ISSN 05848547.

U.S.H.H.S. **12th Report on Carcinogens - Report on carcinogens: carcinogen profiles**: United States Department of Health and Human Services - National Toxicology Program 2011.

URASHIMA, K.; CHANG, J.-S. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, n. 5, p. 602-614, 2000. ISSN 1070-9878.

VIALLE, M.; TOUZEAU, M.; GOUSSET, G. Kinetics of O (1S) and O (1D) metastable atoms in a DC oxygen glow discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, n. 3, p. 301, 1991. ISSN 0022-3727.

VON ENGEL, A. *Ionized Gases* American Institute of Physics. **New York**, p. 63, 1994.

VON SIEMENS, W. Ozone production in an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge. **Poggendorfs Annale**, v. 102, p. 66-122, 1857.

WALLIS, A. E.; WHITEHEAD, J. C.; ZHANG, K. The removal of dichloromethane from atmospheric pressure nitrogen gas streams using plasma-

assisted catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 1-2, p. 111-116, 2007. ISSN 09263373.

WANG, C. et al. The effect of air plasma on barrier dielectric surface in dielectric barrier discharge. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1698-1702, 2010. ISSN 0169-4332.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Momographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide**. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. v.71 1999.

ZHANG, T.-Y. et al. Degradation kinetics and chloropicrin formation during aqueous chlorination of dinoseb. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2662-2668, 2013. ISSN 0045-6535.

ZHUKOV, M. F.; ZASYPKIN, I. **Thermal plasma torches: design, characteristics, application**. Cambridge Int Science Publishing, 2007. ISBN 1904602029.

ZOETEMAN, B. C. J. et al. Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. **Chemosphere**, v. 9, n. 4, p. 231-249, 1980/01/01/ 1980. ISSN 0045-6535. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653580900806>>.

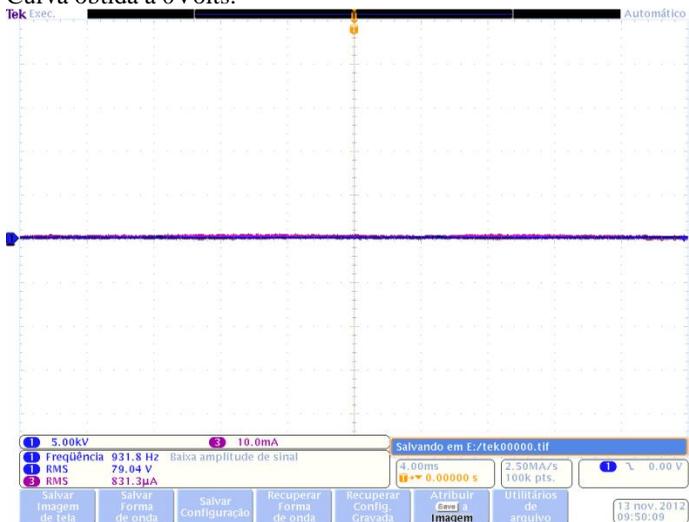
## ANEXOS

## ANEXO I

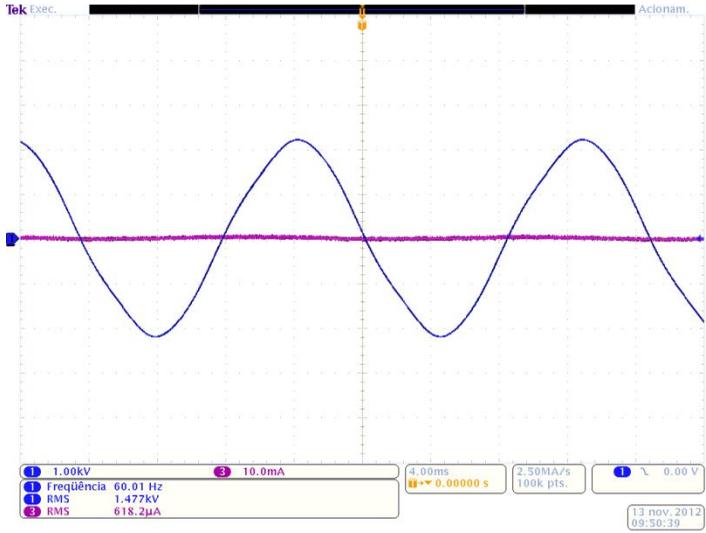
## Caracterização elétrica

Curvas de corrente e tensão obtidas pela caracterização elétrica do sistema com a tensão medida no primário.

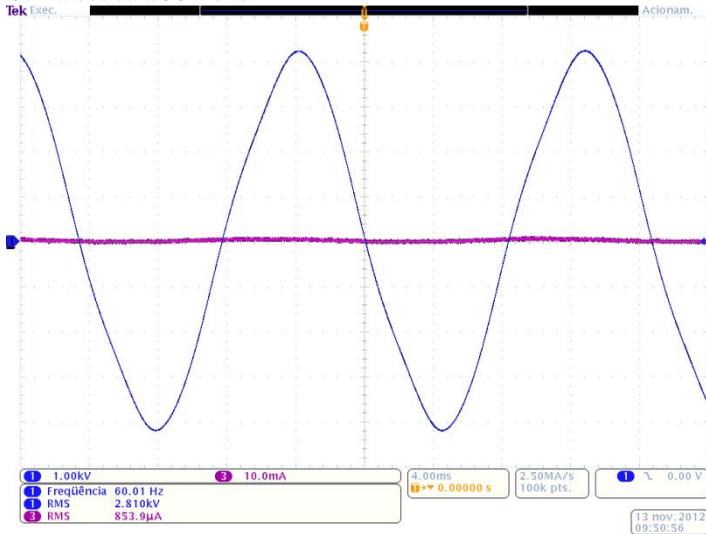
Curva obtida a 0Volts:



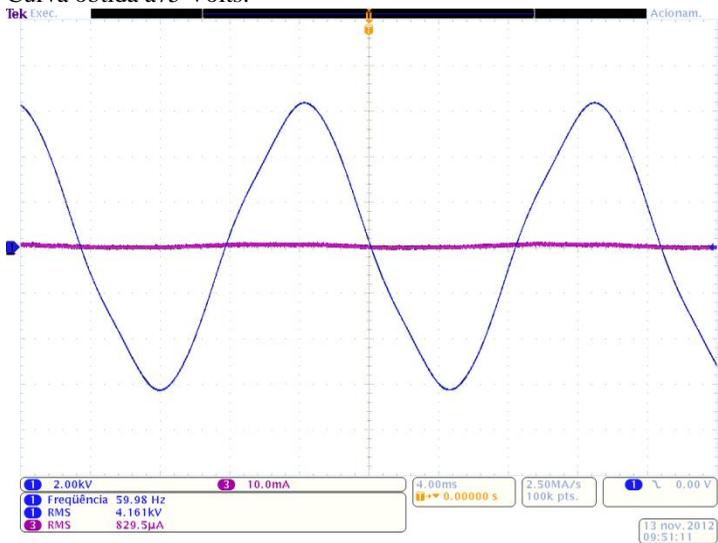
## Curva obtida a 25Volts:



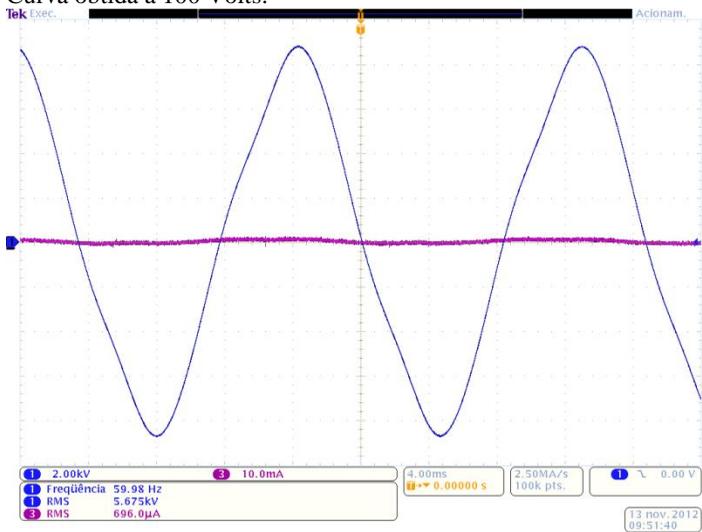
## Curva obtida a 50 Volts:



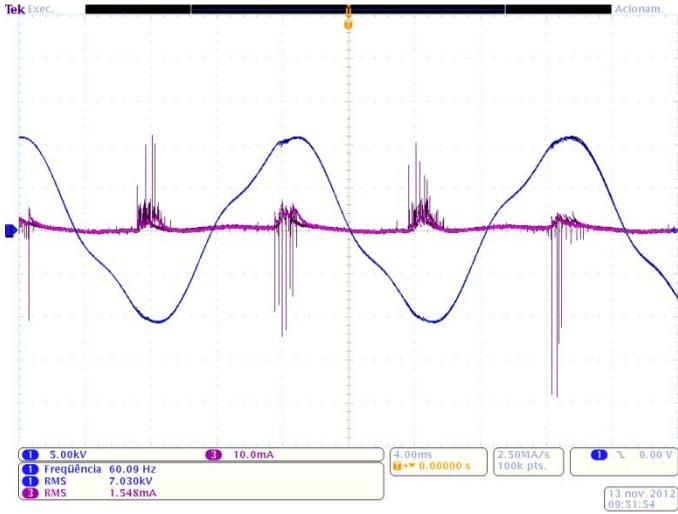
## Curva obtida a 75 Volts:



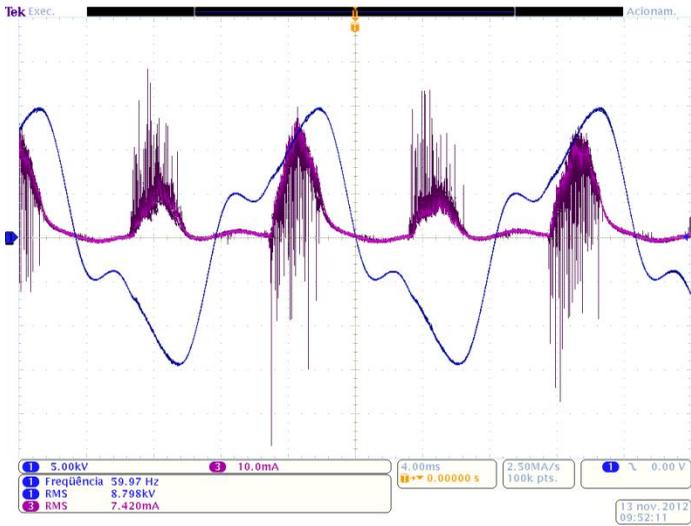
## Curva obtida a 100 Volts:



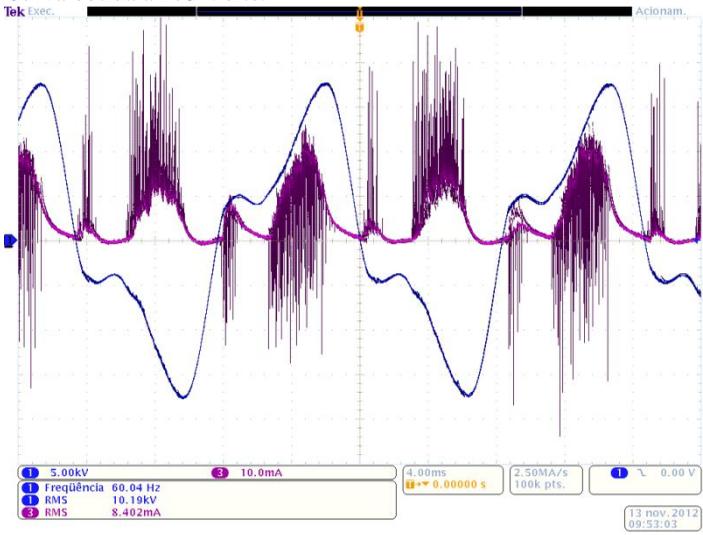
Curva Obtida a 125 Volts:



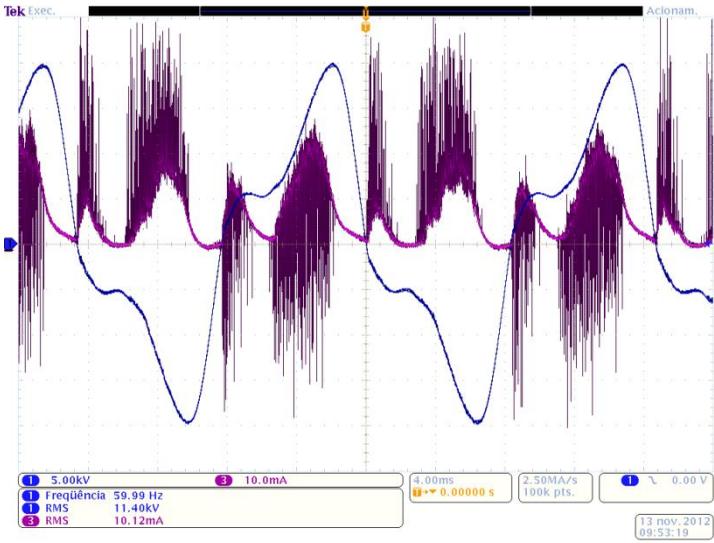
Curva obtida a 150 Volts:



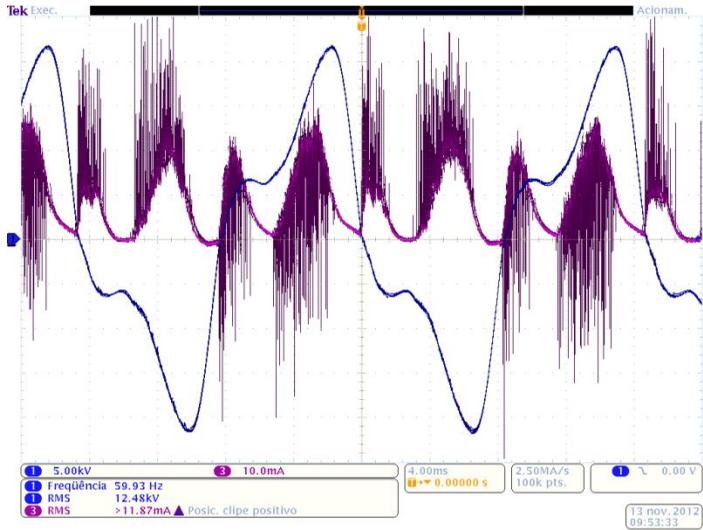
Curva obtida a 175 Volts:



Curva obtida a 200Volts:



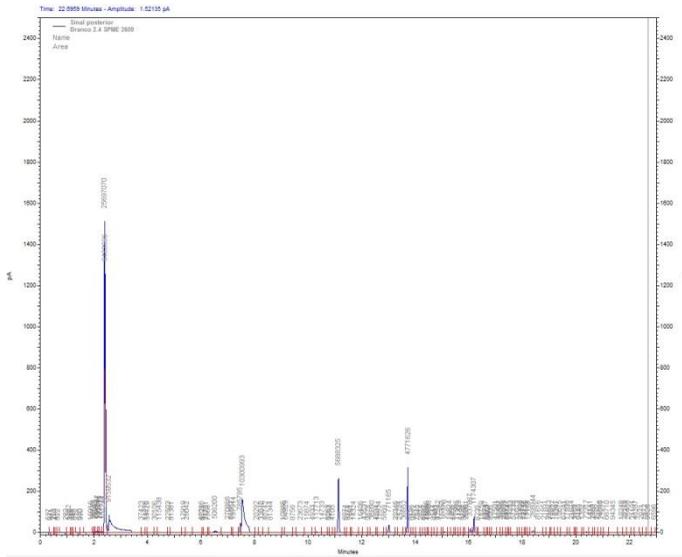
Curva obtida a 225 Volts:



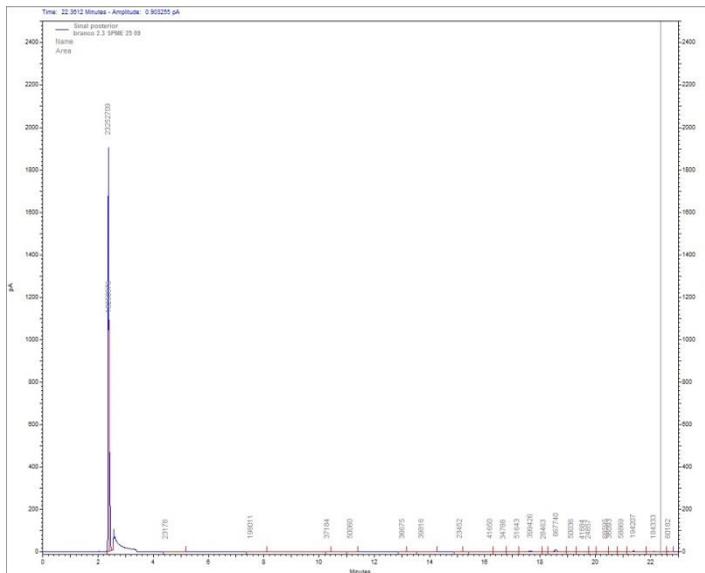




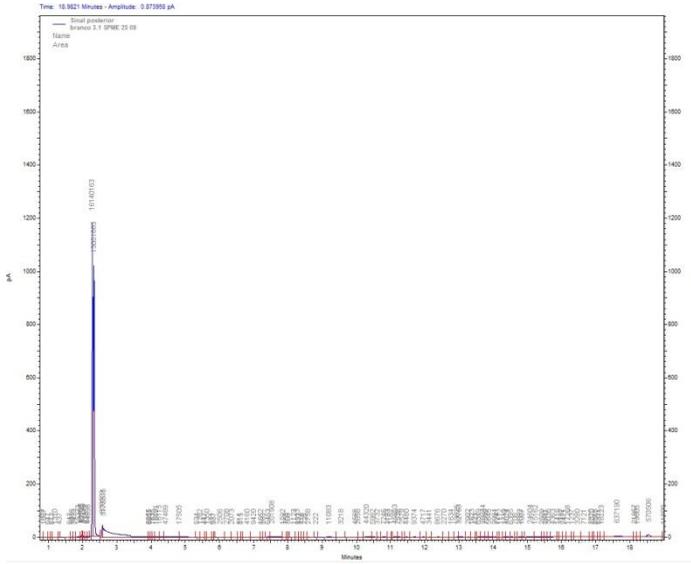
### Branco 2.3



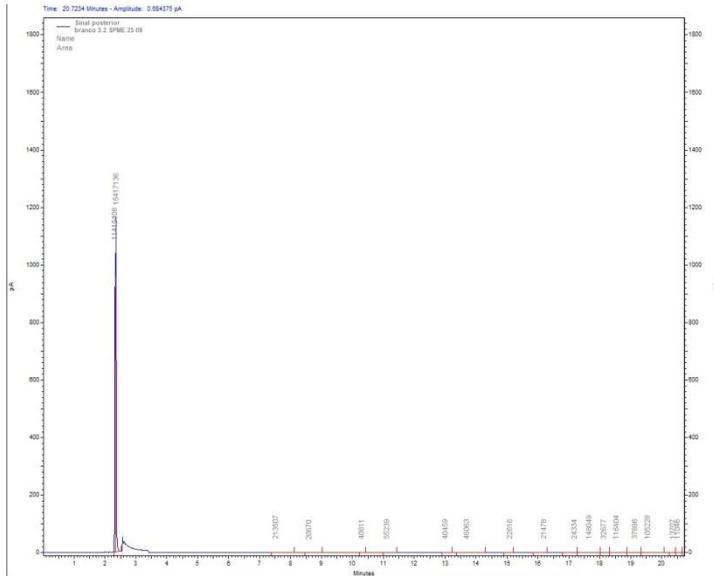
### Branco2.4



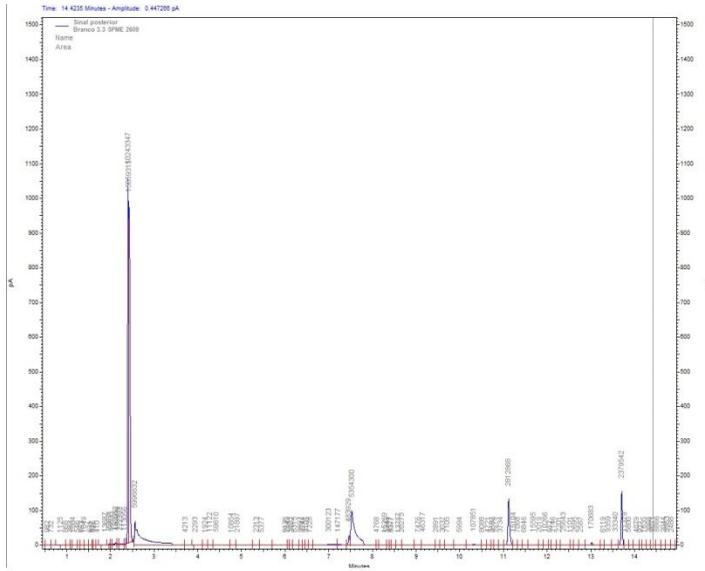
### Branco 3.1



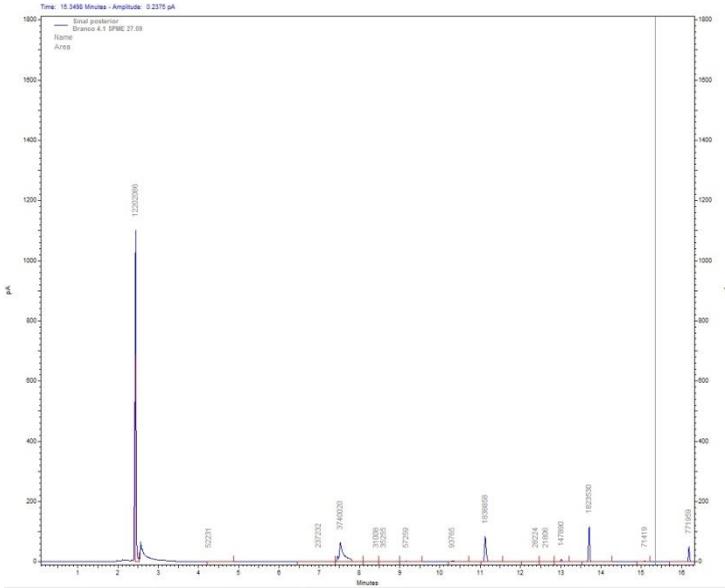
### Branco 3.2



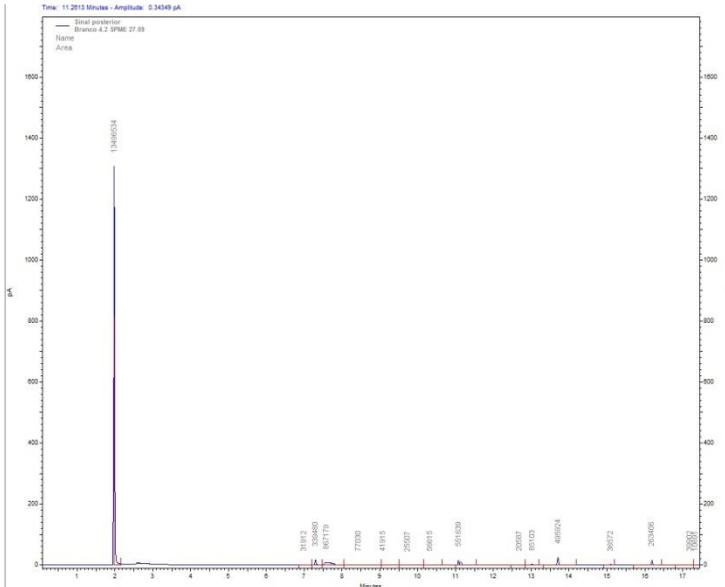
### Branco 3.3



### Branco 4.1



### Branco 4.2



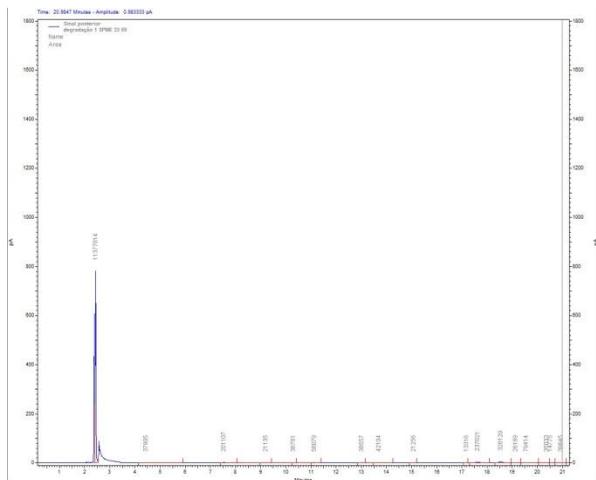




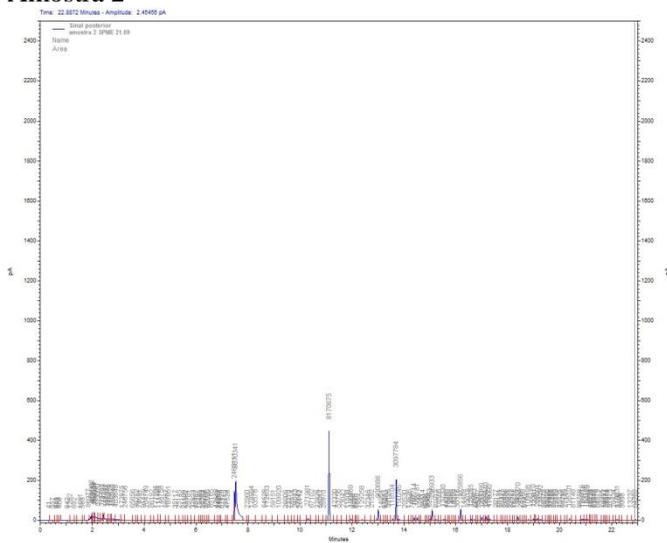
## ANEXO III

## Cromatogramas – Degradação

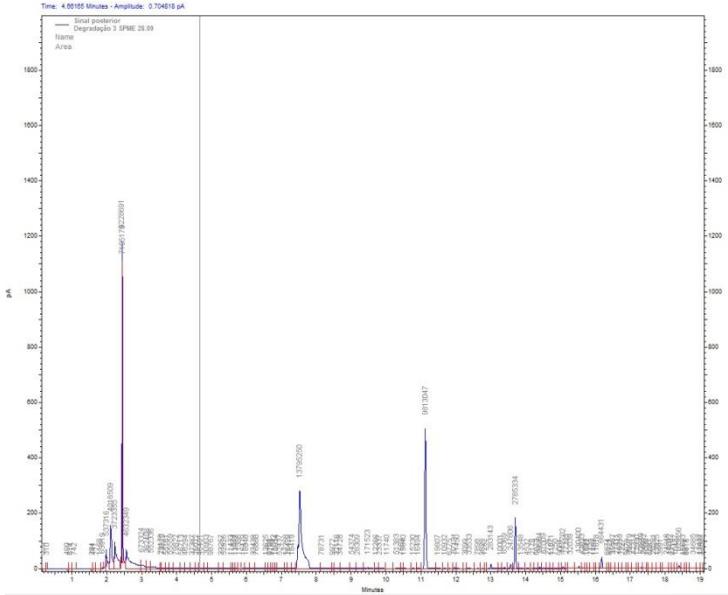
## Amostra 1



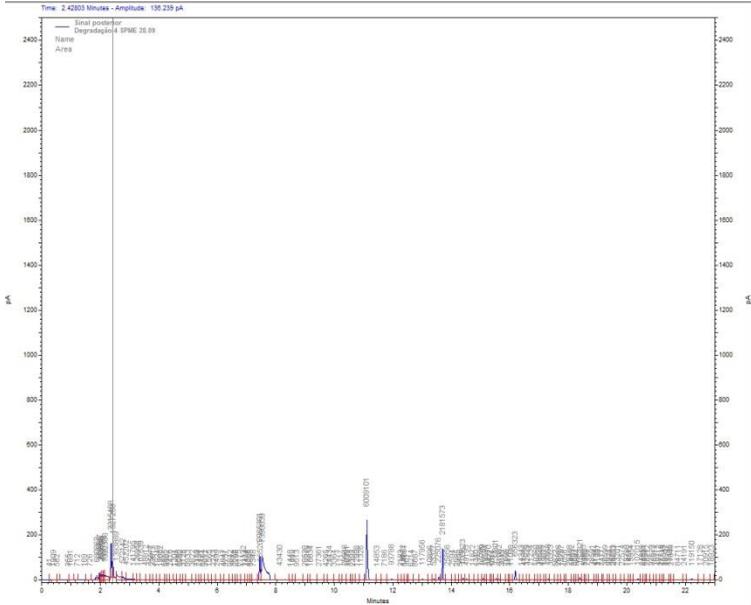
## Amostra 2



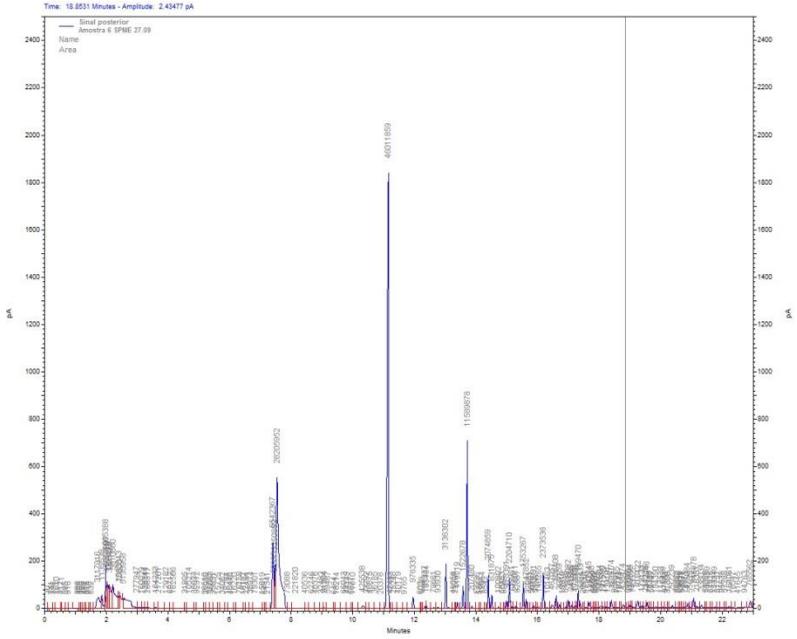
### Amostra 3



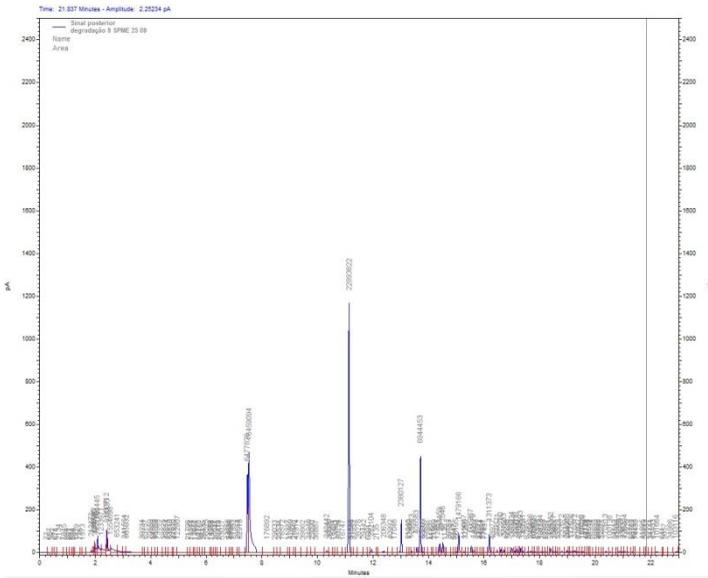
### Amostra 4



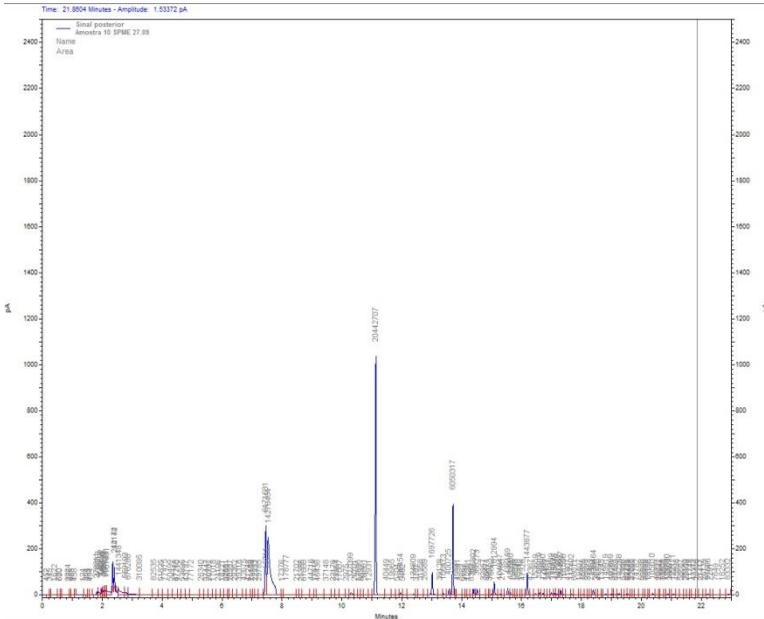




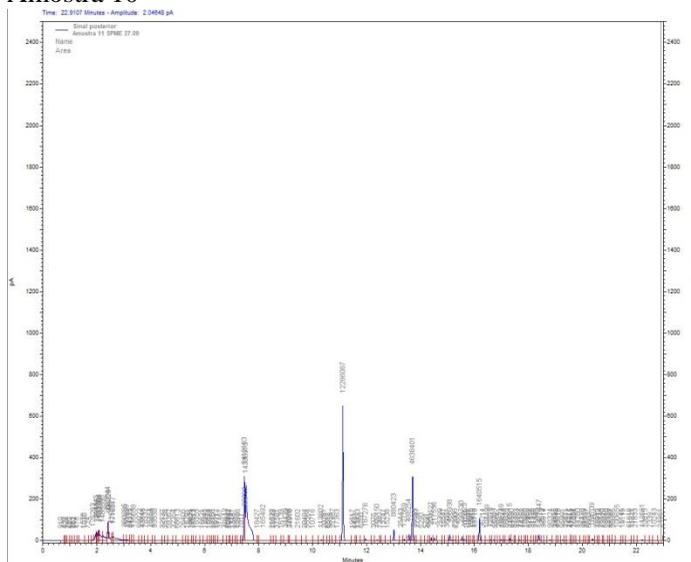
### Amostra 8



### Amostra 9



## Amostra 10



## Amostra Diclorometano puro

