



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ELIMINAÇÃO DE ORGANOCLORADOS POR PLASMA TÉRMICO DE
CORRENTE CONTÍNUA**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de doutor em química.

**ALUNA: ANELISE LEAL VIEIRA CUBAS
ORIENTADOR: IVAN GONÇALVES DE SOUZA
CO-ORIENTADOR: NITO ANGELO DEBACHER**

Florianópolis, julho de 2004

Anelise Leal Vieira Cubas

**ELIMINAÇÃO DE ORGANOCLORADOS POR PLASMA TÉRMICO DE
CORRENTE CONTÍNUA**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em
Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade
Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 16 de julho de 2004.

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilhera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
Orientador

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
(Co-orientador)

Prof. Dr. Fabio Augusto
(Relator - UNICAMP)

Prof. Dr. Clederson Paduani
(UFSC)

Prof. Dr. Marcos Tadeu Grassi
(UFPR)

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
(UFSC)

Prof. Dr. Ricardo José Nunes
(UFSC)

Dedico esta dissertação:

Aos meus pais,

Ao meu marido e ao meu filho.

“Pobre de quem teve medo de correr riscos. Porque este talvez não se decepcione nunca, não tenha desilusões, nem sofra como aqueles que têm um sonho a seguir. Mas quando olhar para trás, porque sempre olhamos para trás, vai escutar seu coração dizendo: O que fizeste com o milagre que Deus semeou por teus dias? O que fizeste com os talentos que teu Mestre te confiou? Enterraste fundo em uma cova, porque tinhas medo de perdê-los. Então esta é a tua herança: a certeza de que desperdiçaste a tua vida”.

(Paulo Coelho)

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores: Ivan Gonçalves de Souza e Nito Angelo Debacher que sempre apoiaram e acreditaram no meu trabalho, enriquecendo meus conhecimentos e nunca negando ajuda.

À todos os colegas do laboratório que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos professores da pós-graduação e funcionários do departamento de química pelo apoio.

À banca examinadora pelo tempo dispensado na correção da tese.

Ao CNPq pelo suporte financeiro através do fornecimento de uma bolsa de estudos.

À minha família pelo incentivo constante, o amor, o carinho e a compreensão nos momentos difíceis.

À UFSC por proporcionar a oportunidade da obtenção do título de doutor.

À Deus por tudo.

Sumário

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice de abreviações.....	vi
1. Introdução	1
1.1. Problemática	4
1.2. Justificativa	4
1.3. Objetivos	5
1.3.1. Objetivo principal	5
1.3.2. Objetivo Específico	5
2. Fundamentação Teórica	6
2.1. Resíduos Químicos Perigosos	6
2.1.2. Poluição Atmosférica	8
2.1.2.1. Organoclorados	9
2.1.2.1.1. Tetracloreto de Carbono	11
2.1.2.1.2. Clorofórmio	14
2.1.2.2. Dioxinas e Furanos	16
2.2. Incineração	21
2.2.1. Tecnologias de Incineração	23
2.3. Plasma	27
2.3.1. Tecnologia de Plasma Térmico	28
2.3.1.1. Plasma de acoplamento indutivo	29
2.3.1.2. Plasma Arco DC	32
2.3.1.2.1. Tochas de Arco Não-transferido	33
2.3.1.2.2. Tochas de Arco Transferido	34
2.3.1.2.3. Sistema Geminado de Tocha	36
2.4. Fonte de Corrente Contínua	38
2.5. Micro-extração em fase sólida - SPME	39
3. Metodologia	44
3.1. Parte Experimental	45
3.1.1. Construção e Otimização das Tochas	45
3.1.1.1. Tocha de Eletrodo de Grafite – TEG	46
3.1.1.2. Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio – TET	49
3.1.2. Procedimentos Analíticos	55
3.1.2.1. Materiais	55
3.1.2.1.1. Espectrômetro de Massa – CG-SM	55
3.1.2.1.2. Fibra de SPME	56
3.1.2.1.3. Seringa air-tight	56
4. Resultados e Discussão	58
4.1. Otimização das Tochas	58
4.1.1. Tocha de Eletrodo de Grafite - TEG	58
4.1.2. Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio – TET	62

4.2. Procedimentos Analíticos	64
4.2.1. Tetracloreto de Carbono	65
4.2.2. Clorofórmio	77
5. Conclusões	86
6. Referências Bibliográficas	88
7. Anexos	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de formação da molécula 1,2,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxina.....	19
Figura 2: Porcentagem de resíduo incinerado em alguns países do mundo.....	22
Figura 3: Tocha de plasma de acoplamento indutivo.....	30
Figura 4: Diagrama de uma tocha de ICP e a bobina de RF mostrando a formação do plasma.....	31
Figura 5: Tocha de arco não transferido de corrente contínua.....	33
Figura 6: Tochas de corrente contínua simples e geminadas.....	35
Figura 7: Esquema da fonte de corrente contínua.....	38
Figura 8: Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000.....	41
Figura 9: Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.....	41
Figura 10: Representação do processo de sorção dos analitos.....	42
Figura 11: Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido.....	43
Figura 12: Foto da tocha com eletrodo de grafite – TEG.....	46
Figura 13: Tocha de Eletrodo de Grafite.....	47
Figura 14: Campânula coletora dos gases da tocha TEG.....	48
Figura 15: Desenho esquemático do sistema.....	50
Figura 16: Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio.....	51
Figura 17: Corte lateral da tocha de eletrodo de Tungstênio.....	52
Figura 18: Corte lateral da peça inferior da câmara de pirólise.....	53
Figura 19: Vaporizador de amostra.....	54
Figura 20: Amostrador de gases.....	54
Figura 21: Comportamento do plasma da TEG para correntes e vazões de gás variadas.....	59
Figura 22: Relação da vazão de gás para nebulização com a vazão de	

amostra.....	60
Figura 23: Cromatogramas dos gases resultantes da pirólise para diferentes vazões de entrada de amostra.....	61
Figura 24: Relação da vazão de gás com a vazão de amostra vaporizada.....	62
Figura 25: Comportamento do plasma da TET para correntes e vazões de amostra variadas.....	63
Figura 26: Cromatogramas das análises realizadas na TEG.....	65
Figura 27: Cromatogramas das análises realizadas na TET.....	66
Figura 28: Espectro de massa do CCl_4	68
Figura 29: Espectro de massa do C_2Cl_4	69
Figura 30: Espectro de massa do C_2Cl_6	70
Figura 31: Espectro de massa do C_4Cl_6	71
Figura 32: Espectro de massa do C_6Cl_6	72
Figura 33: Espectro de massa do C_5Cl_6	73
Figura 34: Espectro de massa do C_5Cl_8	74
Figura 35: Análise química dos sólidos resultantes da pirólise do CCl_4 por energia dispersiva de raio X.....	76
Figura 36: Cromatogramas das análises na TET com CHCl_3	78
Figura 37: Espectro de massa do CHCl_3	80
Figura 38: Espectro de massa do C_2HCl_3	81
Figura 39: Espectro de massa do C_2HCl_5	82
Figura 40: Espectro de massa do C_6HCl_5	83
Figura 41: Espectro de massa do C_3Cl_6	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Organoclorados mais utilizados e seus efeitos toxicológicos.....	10
Tabela 2: Mecanismos de pirólise do CCl ₄	14
Tabela 3: Critérios para seleção de sistemas de arco de plasma transferido.....	36
Tabela 4: Especificação típica para catodo e anodo de tochas.....	36
Tabela 5: Especificações da fonte de corrente contínua.....	39
Tabela 6: Desvio padrão e desvio padrão relativo dos compostos formados na pirólise do CCl ₄ na TET.....	77

Resumo

Os compostos organoclorados se caracterizam pela ligação cloro-carbono e constituem uma parcela significativa do total de produtos usados como solventes ou reagentes na indústria química. A hidrofobicidade, persistência e bioacumulatividade dos organoclorados constituem um grave risco para seres vivos e o meio ambiente quando descartados de forma inadequada. A incineração térmica é a tecnologia mais conhecida para a eliminação desses compostos. Entretanto, a formação de dioxinas e furanos, substâncias mais tóxicas que o material de partida, inviabilizam o processo em pequena escala. Uma alternativa altamente viável é a pirólise por plasma de corrente contínua. Características tais como altas temperaturas e caráter redutor conferem a essa tecnologia as condições ideais para eliminação de resíduos de várias classes independente do estado físico destes. Entretanto, poucos dados são apresentados na literatura referentes à caracterização e quantificação química dos sub-produtos gerados por esse processo. Assim, no presente trabalho organoclorados tais como tetracloreto de carbono e clorofórmio foram pirolisados em dois sistemas a plasma, ambos constituídos por tochas de plasmas de arco não transferido projetadas e desenvolvidas especialmente para este trabalho: tocha com eletrodo de grafite (TEG) e tocha com eletrodo de tungstênio (TET). As tochas se diferenciam pelo material empregado para a construção dos eletrodos e pela forma de inserção de amostra. A tocha TET está inserida dentro de uma câmara de pirólise. Para ambas as tochas foi construído um sistema para amostragem e coleta dos sub-produtos gasosos gerados pelo processo. Os produtos formados em grandes quantidades foram carbono sólido e gás cloro. O carbono sólido foi identificado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos gases, além do cloro outros compostos presentes nos gases foram analisados através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa - GC-MS, após pré-concentração através da técnica de micro-extração em fase sólida - SPME. Os compostos encontrados nos gases resultantes da pirólise do tetracloreto de carbono foram: tetracloroetileno, hexacloro-etano; 1,1,2,3,4,4 - hexacloro-1,3-butadieno; 1,2,3,4,5,5-hexacloro-1,3-ciclopentadieno; Octacloro-ciclopenteno. Na pirólise do clorofórmio os compostos encontrados foram: tetracloreto de carbono; tricloroetileno; tetracloroetileno; pentacloroetano; Hexacloro-etano; 1,1,2,3,4,4 - hexacloro-1,3-butadieno; 1,2,3,4,5,5-hexacloro-1,3-ciclopentadieno; pentaclorobenzeno e 1,1,2,3,3,3-hexacloro 1-propeno. O presente trabalho comprovou que a tecnologia de plasma térmico, empregada para a eliminação dos organoclorados tetracloreto de carbono e clorofórmio não conduz à formação de dioxinas e furanos embora ocorra a formação de pequenas quantidades de organoclorados com menor grau de toxicidade. A tocha com eletrodo de tungstênio apresentou melhores resultados, pois possibilitou trabalhar com vazões maiores e não apresentou problemas de deteriorização do eletrodo como no caso da tocha com eletrodo de grafite. Ambas as tochas apresentaram simplicidade operacional e dimensões reduzidas, viabilizando a construção de equipamentos móveis para o tratamento de resíduos líquidos em pequena escala.

Abstract

Organochloride compounds are characterized by their chlorine-carbon bond and constitute a significant part of the total products used as solvents or reagents in the chemical industry. Besides that, organochlorides also present some characteristics such as toxicity, hydrophobia, persistence, and bioaccumulation, which represent a serious risk for both the organisms and the environment when they are disposed in an inadequate way. The most well known technology for the elimination of this class of compounds is the thermal incineration. However, the formation of dioxins and furans, substances that are more toxic than the original material¹, render the process infeasible in small scale. A promising alternative for the destruction of residual organochlorides is their pyrolysis, made through the process of thermal plasma direct current. This methodology presents a series of important characteristics such as high temperatures and a highly reducing atmosphere, thus, allowing chemical reorganization and the formation of compounds with a lower level of toxicity than the original material. However, neither the analysis of the products formed by the pyrolysis of these organochlorides nor the discussions regarding the possible products formed by thermal pyrolysis are present in the literature. Therefore, in the present study, organochlorides such as carbon tetrachloride and chloroform went through pyrolysis in two plasma systems, both of them constituted by torches of non-transferred arch-shaped plasma projected and developed specially for this study: torches with graphite electrodes (TEG) and a torch with tungsten electrode (TET). These torches differ as concerns the material used to the construction of the electrodes and by the form of sample insertion, being TET inserted inside a pyrolysis chamber. A system for sampling and collection of gaseous products generated by the process was built up for both the torches. The main products that were formed were the solid carbon and chlorine gas. The solid carbon was identified by scanning electron microscopy (SEM). The gaseous products were analyzed through gas chromatograph equipped with detection by mass spectrometry (GC-MS), using a sampling technique (consisted of the concentration by the extraction in solid phase) - SPME and by air-tight syringe. The compounds found in the resulting gases of the carbon tetrachloride pyrolysis were: as tetrachloroethylene; hexachloro-ethane; 1,1,2,3,4,4 hexachloro 1,3- butadiene; 1,2,3,4,5,5 - hexachloro 1,3 - cyclopentadiene and octachloro-cyclopentadiene. In the chloroform pyrolysis the following compounds were found: carbon tetrachloride; trichloroethylene; tetrachloroethylene; pentchloroethane; 1,1,2,3,4,4 hexachloro 1,3- butadiene; 1,2,3,4,5,5 - hexachloro 1,3 - cyclopentadiene; pentchlorobenzene e 1,1,2,3,3,3-hexachloro 1-propene. The present study demonstrates that the thermal plasma technology can be employed to eliminate carbon tetrachloride and chloroform since there is no formation of dioxins and furans, although there is the occurrence of the formation of small quantities of organochlorides. The torch with tungsten electrode achieved better results because it made possible to work with higher outflows and did not present deterioration problems in the electrode as in the torch with graphite electrode. Both the torches showed operational simplicity and reduced dimensions, making it feasible the construction of movable equipment for the treatment of liquid residues in small scale.

ÍNDICE DE ABREVIações

GC-MS – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

EPA - United States Environmental Protection Agency

CETESB – Companhia estadual de tecnologia e saneamento básico de São Paulo

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

COV – compostos orgânicos voláteis

POP – poluentes orgânicos persistentes

TEQ – unidade de equivalência de toxicidade

PCB – bifenilas policloradas

DF – dibenzofurano

PCDD – policloreto dibenzodioxinas

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ICP – plasma de acoplamento indutivo

ICP-AES – Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente
acoplado

ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

ICP-FTS - plasma de acoplamento indutivo com transformada de fourrier

RF – radiofrequência

DC – direct current

TIG – eletrodo de tungstênio que trabalha com gás inerte

SPME – micro-extração em fase sólida

PDMS – polidimetilsiloxano

TEG – tocha com eletrodo de grafite

TET – tocha com eletrodo de tungstênio

CCFM – Centro de Ciência Físicas e Matemáticas

$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda máximo da luz emitida

MEV – microscópio eletrônico de varredura.

1. INTRODUÇÃO

A todo o momento toneladas de resíduos sólidos, líquidos e gasosos são lançadas diretamente no meio ambiente. Em muitos casos, estes apresentam propriedades que além de trazerem sérios riscos à saúde pública podem comprometer a vida sobre o planeta. Dentre uma série de propriedades destaca-se a toxidez, patogenicidade, corrosividade, reatividade e inflamabilidade. Alguns apresentam efeito retardado e outros atuam de forma prolongada por muitas gerações^{1, 2}.

A vigilância e o controle do lançamento de poluentes no meio ambiente é extremamente rígida nos países desenvolvidos. Com relação ao Brasil, a importância dada a esse problema vem crescendo aceleradamente. A legislação torna-se mais rígida forçando universidades e indústrias a desenvolverem tecnologias cada vez mais eficazes para o tratamento de seus resíduos.

A redução de escala e a reciclagem são as principais medidas tomadas a esse respeito. Porém, ainda resta um enorme volume de resíduos finais, que são dispostos no ambiente de maneira onerosa, precisando de tratamento específico para que possam retornar ao meio ambiente de forma inerte e segura.

As tecnologias envolvendo processos térmicos têm sido muito usadas para esta finalidade. A mais antiga e mais conhecida destas tecnologias é a incineração, na qual os resíduos são queimados a temperaturas acima de 800°C em mistura rica em oxigênio, durante um tempo pré-determinado. O resíduo é convertido, através da oxidação, a um material menos volumoso, mais tóxico ou

mais inerte que o original^{3,4}, podendo gerar energia, já que gases combustíveis como: hidrogênio, monóxido de carbono e metano produzidos durante a incineração podem ser utilizados para aquecimento e geração de eletricidade. Entretanto, no caso de resíduos químicos perigosos tais como organoclorados por exemplo, além dos fornos de incineração, o sistema necessita de onerosas torres de lavagem de gases para retenção de dioxinas (organoclorado carcinogênico produzido principalmente pela incineração de compostos clorados) geradas por oxidação incompleta.

Apesar de eficiente, o tratamento por incineração não dá uma solução final para as dioxinas que ficam retidas no sistema hidráulico de lavagem, ou vão direto para a atmosfera.

A pirólise (decomposição pelo calor) de organoclorados por plasma térmico é um processo novo e muito atrativo como tratamento final de resíduos químicos contendo esses compostos^{5,6}. Devido às altas temperaturas, o plasma térmico pode oferecer boa eficiência de destruição. Outra importante vantagem é a ausência de oxigênio no processo⁷ o que minimiza a possibilidade da formação de compostos tóxicos nos gases como dioxinas e furanos (grupo de compostos semelhantes às dioxinas em estrutura e toxicidade).

Os processos conhecidos por “plasma térmico” apresentam uma série de propriedades que os capacitam para a decomposição dessas substâncias. Ao serem submetidos a condições de altas temperaturas, os gases podem ter suas propriedades totalmente alteradas. Em temperaturas da ordem de 2000°C, as moléculas se dissociam em estado atômico. Já em 3000°C grande parte dos

elétrons são retirados e os átomos são ionizados¹. Esse gás ionizado é conhecido por plasma e, vantagens tais como boa condutividade elétrica e alta viscosidade são características fundamentais do plasma.

As temperaturas alcançadas por plasmas térmicos dependem do tipo de gás a ser empregado na sua formação. Desta forma, temperaturas da ordem de 6.000°C até 50.000°C podem ser obtidas. São essas elevadas temperaturas que provocam a rápida e completa pirólise de substâncias orgânicas bem como a fusão e vitrificação de certos resíduos inorgânicos. Vantagens tais como baixo custo, alta eficiência de tratamento e dimensões reduzidas fazem do plasma um excelente instrumento para tratamento de resíduos atualmente⁸.

O plasma pode ser aplicado na eliminação de resíduos de várias maneiras independente do estado físico do resíduo, podendo ser utilizado direto no resíduo a ser eliminado ou como tratamento complementar da incineração sendo desta forma aplicado nas cinzas ou nos gases resultantes da queima, eliminando a toxicidade e reduzindo o volume no caso das cinzas.

1.1. PROBLEMÁTICA

O desenvolvimento de instituições cuja atividade básica fundamenta-se em trabalhos laboratoriais gera uma carga de resíduos poluentes, que se não for tratada de forma adequada pode assumir proporções incontroláveis.

Os resíduos químicos perigosos gerados nos laboratórios das universidades e instituições de pesquisa se destacam por apresentarem uma grande diversidade, porém em quantidades pequenas aos volumes gerados por indústrias. Isso torna difícil sua eliminação, pois para as grandes empresas de incineração é inviável economicamente transportar e incinerar resíduos em pequenas quantidades e de composição variada.

1.2. JUSTIFICATIVA

A destruição de resíduos químicos de composição variada em pequena escala foi o que conduziu a presente tese no sentido do desenvolvimento de um forno a plasma de pequenas dimensões visando a eliminação de pequenas quantidades de diferentes tipos de resíduos livre do problema da geração de gases tóxicos.

A tecnologia do plasma térmico, além da decomposição dos resíduos químicos de qualquer natureza, reduz a emissão total de gases sendo uma opção limpa, e ambientalmente segura para tratamento final de resíduos líquidos perigosos.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Principal:

Desenvolver tecnologia para o tratamento de resíduos líquidos organoclorados, empregando plasma de corrente contínua como fonte geradora de energia térmica.

1.3.2. Objetivos Específicos:

- Projetar, construir e avaliar um sistema de bancada para a eliminação de resíduos organoclorados por plasma térmico;
- Efetuar a pirólise por plasma dos solventes organoclorados: tetracloreto de carbono e clorofórmio;
- Identificar os compostos presentes nos gases resultantes do processo de pirolise através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – GC-MS.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. RESÍDUOS QUÍMICOS PERIGOSOS

Milhões de toneladas de resíduos são gerados a cada ano no Brasil e no mundo. Uma considerável fração desses resíduos é considerada perigosa. A EPA estimou que somente em 1979 cerca de 39 milhões de toneladas de resíduos perigosos foram gerados nos Estados Unidos. No Brasil não se tem dados estatísticos similares. Atualmente a CETESB estima que são gerados apenas na região metropolitana da Grande São Paulo cerca de 187,68 mil toneladas/ano de resíduo perigoso provenientes principalmente de indústrias³.

De forma geral os resíduos podem ser classificados em resíduos sólidos urbanos e industriais e resíduos líquidos urbanos e industriais². Os resíduos sólidos urbanos são resíduos domésticos ou comerciais inertes que em quantidades definidas são recolhidos e tratados pelo poder público. Da mesma forma os resíduos líquidos urbanos chamados de efluente também são de responsabilidade do poder público. Em relação aos resíduos sólidos e líquidos industriais o tratamento e a disposição final são de responsabilidade da unidade geradora².

Uma terceira variedade que erroneamente é classificada como resíduo industrial são os resíduos gerados pelas universidades e institutos de pesquisa. Esses são de composição variada e as quantidades são consideradas pequenas quando comparadas àqueles gerados pelo setor industrial. Sua disposição e tratamento também são de responsabilidade do órgão gerador².

Segundo a ABNT² os resíduos sólidos são classificados em:

- resíduos de classe I : perigosos;
- resíduos de classe II: não-inertes
- resíduos de classe III: inertes

Os resíduos de classe I, considerados perigosos, são aqueles que apresentam periculosidade, entendendo-se por periculosidade a característica de um resíduo, que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente.

Os resíduos também podem ser caracterizados como perigosos se apresentarem as seguintes características: Inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade e patogenicidade.

Os resíduos perigosos geram poluentes extremamente agressivos ao meio ambiente, dentre esses resíduos encontram-se os resíduos industriais, hospitalares, radioativos, oriundos de laboratórios de pesquisa entre outros.

Catástrofes ambientais, resultado do tratamento impróprio ou da disposição inadequada desses resíduos, vêm chamando a atenção de todo o setor público, industrial e governamental. A minimização e a reciclagem podem fornecer uma solução parcial para minimizar o crescimento do problema. Porém, a solução final para os resíduos perigosos é complexa e depende do tipo de resíduo a ser eliminado⁹.

A disposição de resíduos perigosos gerados principalmente pelas indústrias e universidades é cara e complicada. O método convencional para o tratamento de resíduos líquidos e sólidos orgânicos é a incineração, porém cuidados

especiais são necessários para a disposição das cinzas e eliminação dos gases tóxicos resultantes da combustão.

2.1.2. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Dos gases lançados na atmosfera os maiores contaminantes são os óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material particulado. Este último inclui em seu conteúdo metais pesados. A emissão de dioxinas, furanos, compostos orgânicos voláteis clorados ou não, e metais têm recebido atenção do mundo todo, sob rígido controle. Outros vapores e gases perigosos estão sob monitoração localizada, visando a saúde e a segurança das pessoas sujeitas a exposição em vários processos de manufatura e prestação de serviços, assim como na fabricação de produtos químicos^{1,9}.

Na incineração de resíduos municipais, por tonelada de resíduos queimados são produzidos 800kg de gases residuais, a maioria desses gases são CO₂, SO₂, NO_x, HCl, HF, CO, N₂O, etc¹⁰. Esses gases devem ser removidos completamente ou levados a um nível permitido pela legislação brasileira vigente.

Fadiga, náusea, irritação na garganta e nos olhos devido a qualidade do ar freqüentemente são causados pela existência de ozônio, compostos orgânicos voláteis (COV) e bactérias. Mais recentemente foi observado que os COV afetam significativamente a saúde de pessoas que vivem em centros urbanos e operários de fábricas¹¹.

As maiores fontes de lançamentos de óxidos de nitrogênio, enxofre e monóxido de carbono são as fontes estacionárias e não estacionárias de

combustão. Dentre elas estão as fornalhas, caldeiras e motores de combustão interna¹. A incineração de resíduos perigosos sem um bom sistema de lavagem de gases também colabora significativamente para o aumento da concentração desses gases poluentes.

2.1.2.1 – ORGANOCLORADOS

Alguns compostos de carbono com cloro, denominados organoclorados, são encontrados em pequenas quantidades na natureza. Tendo em vista sua toxicidade para algumas plantas e insetos, muitos desses compostos organoclorados, produzidos sinteticamente pela reação do cloro com hidrocarbonetos derivados do petróleo, são extensivamente usados como herbicidas e pesticidas, embora banidos pela legislação em muitos países como no Brasil. Outros são utilizados na fabricação de plásticos, na indústria de eletrônicos, na indústria mecânica (óleos hidrossolúveis oriundos de frezadoras e tornos mecânicos). Como solvente são largamente utilizado na indústria de tintas e em laboratórios de pesquisa nas universidades⁷.

Os organoclorados mais utilizados estão listados na tabela 1 juntamente com seus efeitos tóxicos¹¹.

A ligação cloro-carbono se caracteriza por ser resistente e de difícil ruptura. A presença de cloro também diminui a reatividade de outras ligações em moléculas orgânicas. Para muitas aplicações a falta de reatividade representa vantagens, para outras, não. No caso de compostos de baixa reatividade em contato com a natureza, por exemplo, prevalece o acúmulo dos mesmos no meio

ambiente com base em sua lenta degradação. Outro agravante destes compostos para o meio ambiente é seu caráter hidrofóbico, ou seja, são pouco solúveis em água, porém são mais solúveis em meios que contêm hidrocarbonetos como óleos e gorduras. A hidrofobicidade resulta no seu acúmulo em organismos vivos, incluindo peixes, humanos e outros animais⁷.

Desta forma, todo o planeta, incluindo todas as coisas vivas estão expostas à contaminação desses compostos seja por sua toxicidade, persistência, hidrofobicidade e habilidade para bioacumulação.

Tabela 1: Organoclorados mais utilizados e seus efeitos toxicológicos

Organoclorado	*ppmv	fórmula	efeitos
Tetracloroeto de carbono	10	CCl ₄	carcinogênico
Dicloroetano	10	CH ₂ ClCH ₂ Cl	paralisa do sistema nervoso central
Diclorometano	200	CH ₂ Cl ₂	tontura, náusea, dores de cabeça, paralisia das extremidades
Cloreto de metila	5	CH ₃ Cl	carcinogênico
Clorofórmio	10	CHCl ₃	doenças de fígado e rim
Cloreto de Etila	5	C ₂ H ₅ Cl	provável carcinogênico
Tricloroetano	200	CH ₂ ClCHCl ₂	prováveis defeitos de nascença, problemas de coração
Tricloroetileno	50	CHCl=CCl ₂	doenças de fígado e rim, e carcinogênico
Cloreto de Vinila	10	CH ₂ CHCl	carcinogênico

*ppmv: valor máximo permitido em relação a emissões desses compostos na atmosfera. Adaptada de Urashima¹¹

Uma mistura pode ser classificada como carcinogênica se contém componentes carcinogênicos em quantidade maior ou igual a 0,1%¹².

Com base nas características nocivas dos organoclorados, o mais seguro para a preservação do meio ambiente é a eliminação radical desses compostos. As tecnologias mais empregadas para este propósito são oxidação catalítica, adsorção por carvão ativado granular e incineração térmica¹³, sendo a última a mais conhecida e utilizada. No entanto, quando incinerados esses compostos podem gerar gases tóxicos formados principalmente por dioxinas e furanos que podem se acumular na cadeia alimentar. Para destruição completa, os gases resultantes da combustão de organoclorados devem ser submetidos a temperaturas superiores a 1400°C em atmosfera livre de oxigênio^{14,15}.

2.1.2.1.1. Tetracloreto de Carbono¹⁶

Tetracloreto de carbono - CCl₄, contém 92% de cloro em massa, é considerado o mais tóxico dos clorometanos e o mais instável sob condições de oxidação térmica, miscível em muitos líquidos orgânicos comuns é um poderoso solvente muito utilizado em laboratórios de química e na produção de asfalto, borracha clorada, etil celulose, gorduras, gomas, ceras e etc.

Dados físicos: ponto de ebulição: 77°C; ponto de fusão: -23°C; solubilidade em água: 0,8mg/L; densidade do vapor: 5,32; temperatura crítica: 283,2°C.

As seguintes impurezas podem ser encontradas numa amostra de tetracloreto de carbono: 1 mgL^{-1} de acidez, como HCl, 1 mgL^{-1} de dissulfeto de carbono, 20 mgL^{-1} de água e 150 mgL^{-1} de clorofórmio.

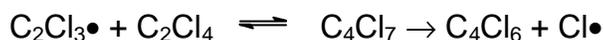
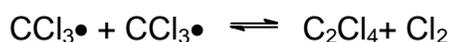
Na temperatura de 400°C , a decomposição térmica do tetracloreto de carbono ocorre muito lentamente. Temperaturas entre 900 a 1300°C , a dissociação é completa, formando percloroetileno, hexacloroetano e liberando cloro. O vapor do tetracloreto de carbono quando submetido a um arco elétrico também forma percloroetileno e hexacloroetano, bem como hexaclorobenzeno, carbono no estado elementar e cloro¹⁶.

O tetracloreto de carbono é o mais antigo e mais usado solvente clorado empregado para limpeza a seco e como desengordurante. Conseqüentemente, suas propriedades tóxicas e narcóticas são preocupantes, pois estudos mostram que o tetracloreto de carbono é o solvente comum mais prejudicial à saúde. A exposição a níveis excessivos de vapor é caracterizada por efeitos anestésicos comparados ao éter ou clorofórmio e lesões nos tecidos de alguns órgãos como fígado e rins. Exposições prolongadas ou repetidas exposições de curta duração podem causar lesões sérias e letais¹⁶.

O tetracloreto de carbono quando descartado no meio ambiente é fotoquimicamente decomposto na estratosfera, sendo considerada uma substância depletiva de ozônio na natureza, pois compostos como CCl_4 não possuem sumidouro troposférico porque não experimentam processos normais de remoção. Eles são insolúveis em água; portanto, não são eliminados do ar pela chuva, não são atacados por radicais hidroxilas ou outros gases atmosféricos,

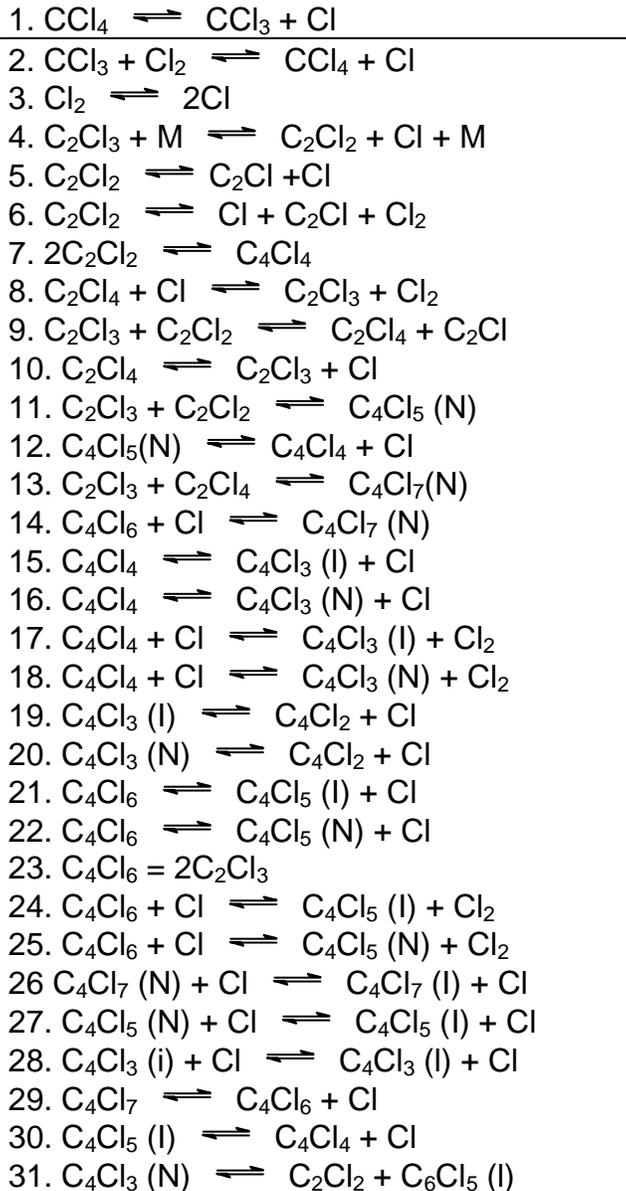
pelo que não são decompostos por esta via, e não são dissociados fotoquimicamente pela luz visível⁷.

Reações de pirólise do tetracloreto de carbono: Os processos de pirólise do tetracloreto de carbono são geralmente considerados mecanismos de radical livre¹⁷. O CCl₄ inicialmente pode decompor-se pela ruptura da ligação C-Cl, formando então intermediários reativos similares (•CCL₃, :CCl₂) sob condições pirolíticas¹⁸. A tendência à estabilização geralmente causa o crescimento molecular nesses casos¹⁹. As reações abaixo mostram algumas rotas da pirólise de decomposição do CCl₄²⁰.



Na tabela 2 pode ser visualizado o mecanismo de pirólise do CCl₄.

O estudo cinético da pirólise de outros organoclorados em reatores tubulares evidenciou a formação de compostos em comum. Taylor²² reportou que os produtos da pirólise do tetracloroetano até 1273 K eram: carbono sólido, Cl₂, CCl₄, C₄Cl₆ e C₆Cl₆. Delfosse²³ estudou a pirólise do hexaclorobenzeno entre 900 e 1200°C encontrando além destes produtos o C₂Cl₆, C₅Cl₆, C₈Cl₈ e produtos de maior massa molar identificados por espectroscopia de massa de sólidos. Estes dados indicam que há possivelmente uma interconversão reversível destes compostos em altas temperaturas.

Tabela 2: Reações de pirólise do CCl_4 .²¹

Adaptada de Taylor²¹.

2.1.2.1.2. Clorofórmio¹⁶

Clorofórmio é miscível com os principais solventes orgânicos, e levemente solúvel em água. Decompõe-se em temperaturas ordinárias, na luz do sol e na ausência de ar ou no escuro na presença de ar. Muito utilizado no passado para

fins medicinais (anestésico e na fabricação de penicilina) principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, hoje seu uso se restringe principalmente na manufatura de monoclorodifluormetano, um refrigerante, e como matéria prima para plásticos politetrafluoretileno.

Dados físicos: ponto de ebulição: 61,3°C; ponto de fusão: -63,2°C; densidade do vapor: 4,36kg/m³; solubilidade em água (T=20°C): 8,22g/kg; temperatura crítica:263,4°C.

Usado como solventes em laboratórios de química, o clorofórmio dissolve celulose acetato e benzoato, etil celulose, óleos essenciais, gorduras, halogênios, metil metacrilato, óleos minerais, resinas, borrachas, óleos vegetais e uma larga faixa de compostos orgânicos comuns¹⁶.

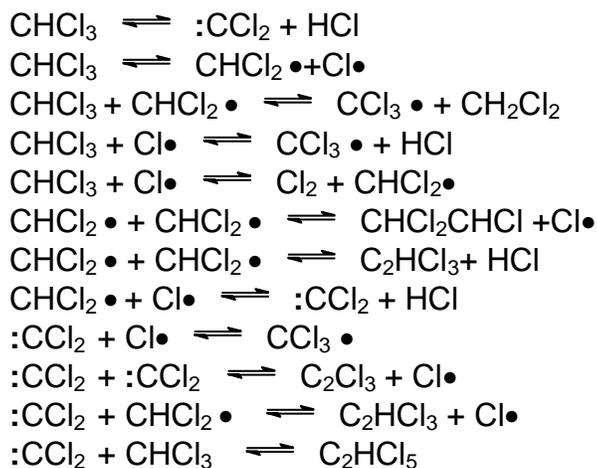
Uma amostra representativa de clorofórmio de boa qualidade contém as seguintes substâncias (quantidades máximas): 300 mgL⁻¹ de água; 2 mgL⁻¹ de ácido (como HCl); 200 mgL⁻¹ de cloreto de metileno; 550 mgL⁻¹ de bromoclorometano; 1500 mgL⁻¹ de tetracloreto de carbono; 20 mgL⁻¹ de resíduo. Cloro dissolvido não deve ser detectável.

Clorofórmio resiste a decomposição térmica em temperaturas em torno de 290°C. A pirólise do clorofórmio em temperaturas acima de 450°C, produz tetracloroetileno, ácido clorídrico e um número de clorohidrocarbonos em menor quantidade. A pirólise do clorofórmio resulta em tetracloroetileno, hexacloroetano e tetracloreto de carbono. Hexaclorobenzeno, monóxido de carbono, ácido clorídrico e tetracloreto de titânio são formados quando o vapor do clorofórmio é decomposto por óxido de titânio quente¹⁶.

Os efeitos tóxicos do clorofórmio são parecidos com os do tetracloreto de carbono. A inalação ou ingestão acarreta em danos para o fígado e rins, a inalação de altas concentrações pode resultar em distúrbios de equilíbrio e perda de consciência.

Reações de pirólise do clorofórmio: Pesquisas de pirólise do clorofórmio indicam que inicialmente a fissão da ligação C-Cl é o passo dominante, só então o átomo de cloro produz a abstração do átomo de hidrogênio, pois as forças da ligação C-Cl são mais fracas que C-H¹⁸.

Estudos sugerem que a reação $\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_2 + \text{HCl}$ é a reação dominante inicial de decomposição do CHCl_3 . As reações abaixo mostram algumas seqüências de reações de decomposição do clorofórmio²⁴.



2.1.2.2. DIOXINAS E FURANOS

Os gases lançados por incineradores estão carregados de impurezas presentes nos resíduos, além destas, são formadas novas substâncias no momento da queima. Algumas das novas substâncias (SO_2 , SO , SO_3 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , HCl), já foram exaustivamente estudadas pelos pesquisadores,

entretanto, em 1977, as autoridades responsáveis pelo controle dos gases emitidos pelos incineradores de resíduo urbano na Holanda e na Suécia encontraram nas cinzas e nos gases dos incineradores substâncias tóxicas denominadas dioxinas e furanos. Um alerta geral foi dado às autoridades em todos os países da Europa e nos EUA onde são usados os processos de incineração de resíduo urbano⁴.

Apesar de só terem sido descobertas em 1977, de acordo com as amostras de solos e sedimentos em lagos, a maior entrada dessas substâncias (dioxinas e furanos) no meio ambiente em países desenvolvidos iniciou-se da década de 30 e 40 com o início do processo de industrialização, tendo seus maiores picos nas décadas de 60 e 70. A produção das mesmas continua até hoje, porém numa taxa menor, em torno de 50% do que acontecia nas épocas de pico⁷.

O decréscimo dessas emissões deve-se basicamente as práticas adotadas pelas nações industrializadas a fim de reduzir a produção e a dispersão desses compostos tóxicos⁷.

Os institutos de pesquisa e as universidades européias iniciaram pesquisas para identificar a origem e os processos de formação dessas substâncias. Uma vez que elas não existem no resíduo antes do mesmo ser incinerado e, no entanto, aparecem nas cinzas e nos gases dos incineradores, deveriam estar sendo produzidas durante a queima do resíduo ou formadas a partir de substâncias simples existentes no mesmo. As pesquisas demonstraram que as dioxinas são produzidas a partir da matéria orgânica e dos materiais plásticos componentes do resíduo e que as moléculas dessas substâncias ficam retidas nas

partículas de fumaça que saem das chaminés com os gases gerados na queima do resíduo⁴.

As determinações das quantidades de dioxina emitidas com os gases revelaram que em cada 1000 L de gases que saem das chaminés, existem aproximadamente, 1×10^{-9} g de dioxina, portanto, uma quantidade muito pequena. Porém, nos países europeus são incineradas, desde a década de 1950, grandes quantidades de resíduos, isto é, 30 anos antes de serem descobertas essas substâncias nas cinzas dos incineradores⁴.

As dioxinas e furanos constituem uma classe de substâncias orgânicas em que alguns compostos são extremamente tóxicos. Podem estar presentes no resíduo, porém, podem também ser formadas sob certas condições durante o resfriamento dos gases incinerados, na faixa de 300°C. Podem, ainda, formar-se durante a ocorrência de irregularidades operacionais que prejudicam a incineração.

Devido à sua toxicidade, persistência, hidrofobicidade e a capacidade de bioacumulação é que essas substâncias entraram na lista dos 12 compostos que devem ser banidos, chamados de Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) do Programa Ambiental das Nações Unidas que foi chamado para uma ação internacional a fim de reduzir os riscos à saúde humana e ao meio ambiente dessas 12 substâncias²⁵.

A agência de proteção ambiental norte-americana – Environmental Protection Agency – EPA – estabeleceu o limite de 30 ng/Nm³ para o total de dioxinas e furanos emitidos de incineradores de resíduos municipais com

capacidade igual ou maior que 250 t/dia. Na Alemanha, o limite para a emissão de dioxinas e furanos em incineradores de resíduos perigosos é de 0,1 ng/Nm³ TEQ (unidade de equivalência de toxicidade, que tem como referência a 2,3,7,8 tetracloro dibenzo-para-dioxina)²⁶.

As dioxinas e os furanos não são uma única substância. O termo "dioxinas" refere-se a um grupo de 75 congêneres químicos e o termo "furanos" de 135 composições, na maioria de elevada toxicidade²⁷.

A fonte de dioxinas encontradas no meio ambiente podem ser produzidas pelo acoplamento de dois compostos de clorofenol específicos. Considerando 1,2,7,8,tetraclorodibenzo-p-dioxina (1,2,7,8 TCDD); ele pode ter sido formado pela eliminação de 2 moléculas de HCl de duas moléculas de clorofenol por dois caminhos⁽⁷⁾ conforme a reação visualizada na figura 1.

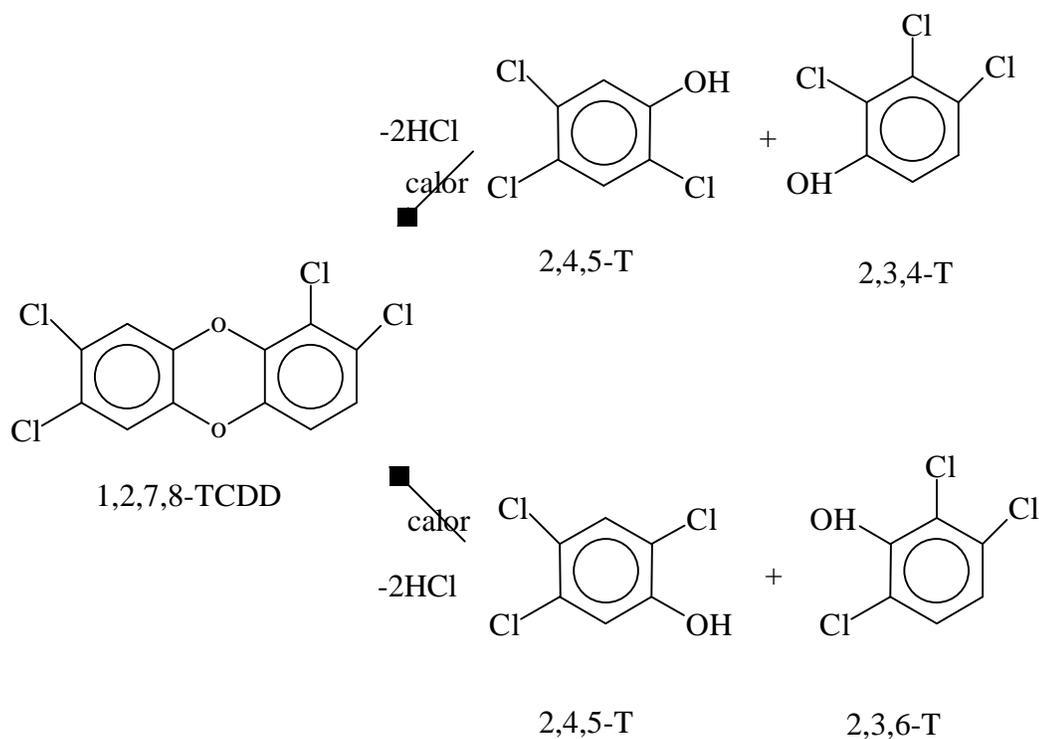
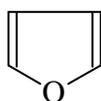


Figura 1: Reação de formação da molécula 1,2,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxina.

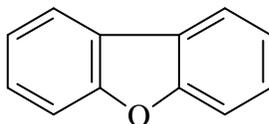
A molécula 1,2,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxina no meio ambiente pode ser formada pela combinação de uma molécula de 2,4,5-triclorofenol com um congênere 2,3,4 ou 2,3,6-substituído. Infelizmente algumas dioxinas sofrem rearranjo de substituintes durante sua formação de maneira que esse tipo de abordagem “retrossintética” não é um guia infalível da origem das dioxinas descobertas no meio ambiente⁷.

Quando os organoclorados PCB (bifenilas policloradas) são aquecidos na presença de oxigênio podem resultar na produção de pequenas quantidades de dibenzofuranos. Estes compostos são estruturalmente similares as dioxinas, a diferença está na ausência de um átomo de oxigênio no anel central. O anel de furano básico contém cinco átomos: um átomo de oxigênio e quatro átomos de carbono ligados por duplas ligações.



Furano

O dibenzofurano (DFs) tem dois anéis de benzeno unidos por uma ligação simples e por um átomo de oxigênio.



A maior parte dos átomos de cloro encontrados nos compostos PCBs originais estão presentes no dibenzofurano e no policlorato dibenzofuranos (PCDDs)⁷.

2.2. INCINERAÇÃO

A incineração é um processo de engenharia que utiliza a decomposição térmica através da oxidação para converter o material a ser incinerado em um material menos volumoso, menos tóxico e mais inerte que o original. As condições operacionais mais importantes são temperatura, tempo de residência e turbulência. Estas condições variam conforme a estrutura química, estado físico do resíduo e o tipo de incinerador utilizado ³.

Mundialmente, a incineração tem sido realizada objetivando não só a redução de massa (até 85%), volume (até 97%) e periculosidade dos resíduos^{28,29}, mas também a possibilidade de geração de energia ³.

Em vários países as políticas governamentais são direcionadas para que os processos térmicos sejam empregados para o tratamento de seus resíduos, devido à segurança quanto a riscos ambientais e a elevada redução de volume e peso. A figura 2 apresenta a porcentagem de lixo incinerado em alguns países somente no ano de 1996. Por outro lado, vários países desenvolvidos, como a Suíça, Alemanha, entre outros, estão, cada vez mais, impondo restrições drásticas ao conteúdo máximo de material orgânico permitido nos aterros sanitários, e as previsões indicam que estes países devam atingir índices superiores a 70% de incineração até 2004 ²⁶.

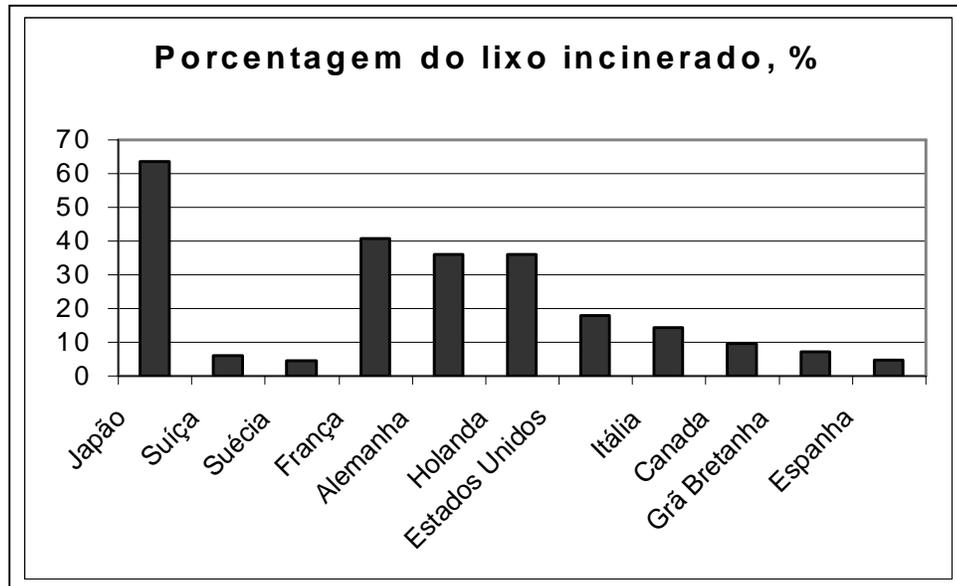


Figura 2: Porcentagem de resíduo incinerado em alguns países do mundo²⁶

O Brasil praticamente não incinera seus resíduos. Segundo o IPT (1995) apenas 0,1% dos resíduos são incinerados. Os principais incineradores de resíduos perigosos industriais no Brasil são:

CIBA especialidades químicas LTDA – Taboão da Serra-SP

ELLI LILLY – Cosmópolis-SP

BASF – Guaratinguetá - SP

Clariant (antiga Hoescht) – Suzano

RHODIA – Cubatão-SP

BAYER - Belford Roxo – RJ

CETREL – Camaçari-BA

As vantagens da incineração, como a redução drástica de volume, redução do impacto ambiental em comparação com os aterros sanitários, desintoxificação e a recuperação de energia colidem com algumas desvantagens, como custo de

construção e manutenção elevado, varia de 80 US\$/t para resíduo urbano a 800 US\$/t para resíduos perigosos; a exigência de mão de obra qualificada, problemas operacionais e limite de emissões gasosas para dioxinas e furanos³⁰.

Incineradores que trabalham com resíduos perigosos são mais elaborados que aqueles que incineram o resíduo municipal, nesse caso é extremamente importante que todo o resíduo inicial seja destruído e o controle de emissão de gases seja rigorosamente monitorado⁷.

2.2.1. TECNOLOGIAS DE INCINERAÇÃO ^{31,32,33,34}

A literatura apresenta várias tecnologias de incineração. A melhor delas depende do tipo de resíduo a ser incinerado, principalmente do seu estado físico. Dentre as principais tecnologias estão o forno rotativo, injeção líquida, leito fluidizado; fornos múltiplos e co-incineração.

Os resíduos líquidos podem ser eliminados por injeção líquida, forno rotativo ou leito fluidizado, este mais utilizado para incineração de lodos. Fornos rotativos, fornos múltiplos e leito fluidizado também podem ser usados para eliminar resíduos sólidos e pastosos. Já a co-incineração é utilizada para a eliminação de resíduos em qualquer estado físico.

O forno rotativo é um cilindro, revestido com materiais refratários, levemente inclinado em relação ao plano horizontal. Com a rotação do forno os resíduos são agitados, misturados, secos e queimados em temperaturas que variam de 820 a 1600°C continuamente e completamente enquanto quantidades

suficientes de ar abastecem o forno. Os incineradores deste tipo são empregados para eliminar resíduos sólidos ou efluentes líquidos industriais perigosos, uma vez que, em virtude das possibilidades de controle da queima por meio da variação da velocidade de rotação do forno, a eliminação completa dos resíduos fica assegurada.

Vantagens como excelente mistura assegurada pela rotação do forno que provoca reviradas periódicas do resíduo, possibilidade de incinerar todo o tipo de resíduo independente ou em combinação, eficiente recuperação de energia esbarram-se em algumas desvantagens como os custos elevados que envolvem instalação, manutenção além da geração de grandes quantidades de material particulado.

As câmaras de combustão com injeção líquida são caracterizadas por possuir bicos atomizadores para a incineração do resíduo líquido em suspensão. Estas câmaras podem ser utilizadas para eliminar qualquer resíduo líquido combustível.

A tecnologia de injeção líquida é utilizada em plantas industriais. Os principais resíduos eliminados por esta tecnologia são: líquidos orgânicos contendo halogenados, líquidos orgânicos contendo nitrogênio, enxofre, flúor, fósforo, silicone ou sódio. A principal vantagem desta técnica é a incineração de uma grande variedade de resíduos líquidos, baixo custo de instalação e manutenção devido principalmente à inexistência de partes móveis. Entre as desvantagens destacam-se a impossibilidade de incineração de resíduos que não podem ser atomizados pelo bico do queimador e o rigoroso controle da

temperatura que deve ser mantida pelo poder calorífico do resíduo; caso isto não ocorra é necessário a utilização de um combustível auxiliar.

O incinerador de leito fluidizado é utilizado para a incineração de resíduos industriais e municipais. Composto por um leito cilíndrico vertical formado de material inerte em grânulos mantidos em alta turbulência por vazão de ar recirculante é adequado para resíduos na forma de lodo. A alimentação do resíduo, que pode estar em qualquer estado físico, entra no reator acima ou através do leito.

As principais vantagens deste tipo de incinerador são: incineração de resíduos em qualquer estado físico, facilidade e baixo custo de construção. A principal desvantagem desta tecnologia está na dificuldade da remoção de materiais residuais incorporados ao leito, necessitando de procedimentos operacionais especiais para evitar danos ao mesmo.

O incinerador composto por fornos múltiplos é constituído de compartimentos em série para acomodar diferentes fases da incineração e facilitar a separação de material particulado; é utilizado para eliminar lodos de esgoto, alcatrão e resíduos combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, inclusive os resíduos industriais.

Dentre as principais vantagens deste incinerador estão a possibilidade de alimentação com resíduos com propriedades químicas e físicas diferentes e elevada eficiência de queima, dependendo do número de fornos utilizados. As desvantagens são: resposta de temperatura lenta durante o ajuste dos queimadores atribuído ao alto tempo de residência dos resíduos; dificuldade de

controlar a queima de combustíveis suplementares e altos custos de manutenção devido a presença de partes móveis^{3,7,19}.

A co-incineração refere-se a uma incineração conjunta de qualquer resíduo industrial ou não, em qualquer estado físico, com refugos e borras. Todo o processo de incineração existente pode ser utilizado por este caso especial de mistura de correntes de resíduo visando a obtenção de uma melhor destruição dos mesmos. Uma unidade básica de co-incineração apresenta os seguintes componentes: sistema de alimentação, pós-queimador, queimadores secundários, fornos fixos e/ou rotativo, e finalmente um sistema com dispositivos para controle da poluição atmosférica.

Todo o resíduo que possa ser destruído por incineração é candidato potencial para a co-incineração. As vantagens da co-incineração são: possibilidade de incineração de resíduos perigosos, incorporação das vantagens do tipo de incinerador utilizado e representação de um potencial para a destruição dos resíduos através dos meios de incineração disponíveis atualmente. As desvantagens desta tecnologia variam de acordo com o incinerador utilizado.

A co-incineração pode ser realizada em fornos rotativos, fornos siderúrgicos, caldeiras, tipos de fornos industriais, desde que compatibilizados ao tipo de resíduo a ser incinerado.

Apesar dos diferentes tipos de fornos de incineração, nenhum deles elimina totalmente os resíduos, pois como resultado da incineração temos os gases e as cinzas. Os gases necessitam de um sistema de lavagem para sua completa descontaminação. Este processo resulta em um efluente que exige tratamento especial antes de ser lançado no meio ambiente. As cinzas apesar de ocuparem

pouco volume não deixam de ser um resíduo sólido da incineração. Quando contém material tóxico devem ser dispostas em aterros especiais, se forem inertes podem ser dispostas em aterros sanitários.

2.3. PLASMA

O plasma é um gás ionizado que contém um número igual de partículas positiva e negativamente carregadas^{35,36}. Também conhecido como o quarto estado da matéria, foi identificado pela primeira vez em 1879 pelo físico inglês William Crookes. Contudo, a palavra “plasma” foi aplicada pela primeira vez a um gás ionizado por Irving Langmuir, químico e físico americano, em 1929.

O plasma pode ser guiado por campos elétricos e magnéticos que permitem controlá-lo. As pesquisas sobre plasma estão rendendo uma maior compreensão do universo, além de prover muitos usos práticos como novas técnicas industriais, produtos ao consumidor, fonte térmica para eliminação de resíduos e um prospecto de energia abundante³⁷.

Os processos a plasma térmico que estão em uso ou sendo desenvolvidos em vias de comercialização são: recobrimento físico e químico a plasma; síntese de pós finos; decomposição a plasma; metalurgia a plasma; fonte espectroscópica; densificação de refratários e outros materiais, além das conhecidas máquinas de corte a plasma^{38,39}. Dessas tecnologias a única de interesse do presente trabalho é a decomposição a plasma.

Os principais atrativos do uso de plasma na decomposição térmica de substâncias são¹:

- Elevadas temperaturas causam rápida e completa pirólise da substância orgânica, assim como fundem e vitrificam certos resíduos inorgânicos;
- Alta densidade de energia possibilita a construção de reatores de pequenas dimensões; também favorece a construção de unidades móveis;
- O emprego de energia elétrica reduz a vazão total de gás resultando em instalações menores para processamento dos gases provenientes da exaustão. O grande número de opções de gases para geração do plasma torna flexível o controle sobre fatores químicos do processo;
- Com instalações menores e alta densidade de energia, os tempos de partida e paradas são reduzidos;

O plasma pode ser aplicado no tratamento de resíduos urbanos, biomédicos e industriais, podendo ser aplicado direto nos resíduos, nas cinzas e amianto ou nos gases resultantes da incineração⁴⁰.

2.3.1. TECNOLOGIA DE PLASMA TÉRMICO

Há várias formas de se produzir o plasma, a escolha depende da aplicação desejada. As mais utilizadas são o plasma de acoplamento indutivo e o plasma arco DC (corrente contínua), os mesmos serão detalhadamente descritos a seguir.

2.3.1.1. PLASMA DE ACOPLAMENTO INDUTIVO

O plasma de acoplamento indutivo também chamado de ICP (Inductively Coupled Plasma) é produzido por corrente de radiofrequência e utilizado principalmente com finalidades analíticas.

Sua formação ocorre em função de um fluxo de gás, normalmente argônio, que atravessa uma região onde se encontra uma bobina de indução alimentada por um sistema gerador de radiofrequência. A bobina de indução é constituída de 2 a 4 espiras refrigeradas internamente por um fluxo de água⁴¹.

As primeiras investigações sobre propriedades das descargas produzidas sem eletrodos foram apresentadas por Babat⁴¹ em 1942. Posteriormente, em 1947, este autor distinguiu entre as descargas capacitivas sem eletrodos, formada por campos elétricos, e as descargas produzidas pela ação de campos magnéticos alternados.

Em 1961, Reed⁴² descreveu a construção de um sistema de plasma, formado por uma tocha constituída por três tubos concêntricos, onde as espécies químicas eram introduzidas por arraste no canal central da tocha. Este autor utilizou este sistema para efetuar crescimento de cristais. Posteriormente, Greenfield⁴³ em 1964 e Went⁴⁴ e Fassel⁴⁴ em 1965 publicaram os primeiros resultados analíticos utilizando plasma com acoplamento indutivo. Ambos os grupos de pesquisa concluíram que o plasma era uma fonte espectroscópica que apresenta alta sensibilidade e não é afetado por interferências químicas. A partir de 1965, o interesse em aplicar plasma induzido em espectrometria cresceu de tal forma, que se encontra associado com emissão atômica (ICP-AES), com espectrometria de massa (ICP-MS) e com transformada de fourier (ICP-FTS).

Ao circular a corrente elétrica, pela bobina é criado um campo magnético oscilante, com linhas de campo orientadas axialmente, formando elipses fechadas. O fluxo de gás atravessa esse campo magnético. Para iniciar o processo do plasma, uma espira de Tesla (faísca) proporciona os primeiros elétrons. Estes elétrons livres são acelerados pelo campo magnético e rapidamente alcançam a energia necessária para ionizar o gás através de colisões, produzindo mais elétrons e iniciando um processo em cascata. O equilíbrio é alcançado quando a energia liberada pelo plasma for igual a energia cedida pela fonte de radiofrequência. O gerador de radiofrequência opera entre 27 e 56MHz, dependendo do fabricante, e a potência varia entre 1 e 3kW. Um esquema da tocha ICP é mostrado na figura 3.

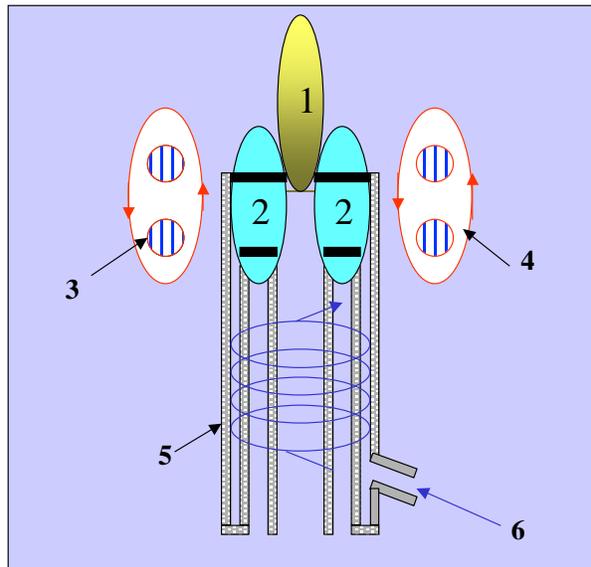


Figura 3: Tocha de plasma de acoplamento indutivo⁽²⁶⁾. 1- Região de emissão; 2- Plasma; 3- Bobinas de indução; 4-Campo magnético; 5- Tubo de quartzo; 6- Entrada tangencial de Argônio.

O plasma forma-se na tocha, a qual é constituída por três tubos concêntricos de quartzo com entradas independentes em cada seção anular. Na seção anular externa, o gás é introduzido tangencialmente produzindo o chamado "vórtex de Reed" que serve como isolante térmico dos tubos de quartzo e centraliza o plasma. Na seção anular intermediária entra gás auxiliar, necessário para estabilizar o plasma, e na seção interna entra o aerossol formado pela nebulização da amostra líquida com gás. As bobinas de radiofrequência provocam a excitação do gás e o plasma é disparado por uma bobina tesla e depois se auto-sustenta. Argônio é o gás comumente usado para arraste da amostra e para a produção de plasma³⁷. Na figura 4 observa-se a tocha de ICP, a bobina de indução e a formação do vórtex de Reed.

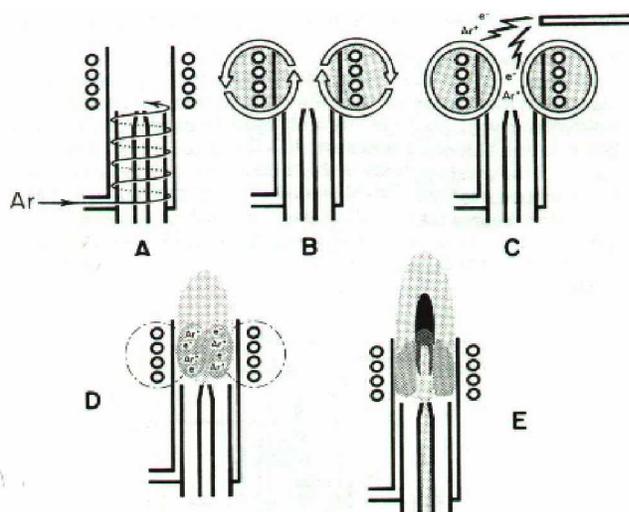


Figura 4. Diagrama de uma tocha de ICP e a bobina de RF mostrando a formação do plasma³⁷. **A** – o argônio gasoso é introduzido na tocha na forma de redemoínho. **B** – Aplicação de uma corrente de alta frequência sobre a bobina de indução gera um campo magnético oscilante. **C** – A faísca produz alguns elétrons livres no argônio. **D** – Os elétrons livres são acelerados pelo campo magnético produzido pela bobina de indução, provocando a ionização do gás, produzindo mais elétrons e iniciando um processo em cascata. **E** - A amostra, na forma de aerossol é introduzida diretamente no plasma através do capilar.

A temperatura produzida pela tocha pode atingir 10.000 K, garantindo a completa atomização de elementos presentes na amostra injetada e gerando um espectro atômico extremamente rico em comprimentos de onda de interesse analítico. O plasma é instantaneamente formado e mantido, na forma toroidal, enquanto o fluxo de gás e a alimentação da bobina de indução permanecem constantes⁴¹.

Este tipo de plasma também é utilizado para eliminação de resíduos líquidos^{45,46}. O resíduo é injetado no centro da tocha onde as temperaturas são mais elevadas o que colabora para sua completa destruição, porém apresenta como desvantagem o alto custo da fonte de radiofrequência.

2.3.1.2. PLASMA ARCO DC¹

Quando um gás flui entre dois eletrodos submetidos a uma diferença de potencial e alta corrente, na presença de alguns portadores positivos ou negativos, se estabelece um arco entre os eletrodos formando o plasma DC ou plasma de corrente contínua. Os principais dispositivos para a geração de plasma arco DC são as tochas de arco de plasma que podem ser de arco não transferido ou arco transferido. O arco é dito não transferido quando é produzido no interior do dispositivo de geração que contém os eletrodos e do qual sai o gás ionizado. As tochas de arco transferido utilizam um eletrodo emissor, estando o receptor do arco localizado fora da tocha, podendo ser um outro eletrodo ou o material sob aquecimento interligado ao circuito através de um eletrodo.

As tochas de arco transferido utilizam corrente contínua para geração e são muito utilizadas para soldagem; as tochas de arco não transferido podem ser de corrente contínua ou de corrente alternada.

2.3.1.2.1. Tochas de Arco Não Transferido

A tocha convencional de plasma não transferido de corrente contínua consiste de um eletrodo de tungstênio-toriado (liga de Tungstênio com 2% de tório) que serve como catodo (emissor de elétrons) e um corpo anular de cobre que atua como coletor ou anodo; o arco se forma entre estes eletrodos. O anodo anular de cobre é resfriado com água. Um fluxo de gás envolve a superfície do eletrodo (geralmente argônio ou nitrogênio), confinando e estabilizando a área de contato do arco em pontos da superfície metálica quente. A figura 5 mostra esquematicamente uma tocha típica de arco não transferido gerado por corrente contínua¹.

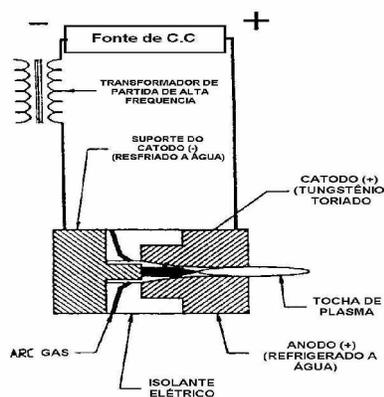


Figura 5: Tocha de arco não transferido de corrente contínua⁴⁶

As tochas de arco não transferido geralmente empregam eletrodos cilíndricos em função da inversão de polaridade nessas configurações. Os níveis de potência ficam entre 1 kW e 6MW⁴⁷. A eficiência de aquecimento fica entre 50% e 90% e aumenta com o fluxo de gás³⁸.

2.3.1.2.2. Tochas de Arco Transferido

Na tocha de arco transferido, o arco de plasma se forma entre o eletrodo contido no interior da tocha e o contra-eletrodo conduto, que deve estar eletricamente conectado ao lado do retorno do suprimento da energia elétrica. Sistemas de arco transferido são particularmente empregados em fornalhas para fusão, uma vez que este modo de acoplamento direto ao material fundido assegura alta eficiência no processo. O gás injetado em torno do eletrodo para estabilizar o arco é geralmente argônio ou nitrogênio¹.

Há dois tipos de tochas quanto a geração do arco transferido¹:

- Tochas simples com um eletrodo emissor de gás ionizado e outro sendo uma peça no equipamento ou o próprio material a ser fundido;
- Tochas geminadas utilizando um eletrodo como emissor do gás e outro eletrodo para onde o arco é direcionado diretamente ou através da massa sob aquecimento.

Estes sistemas de geração podem ser de polaridade direta (o eletrodo emissor é o catodo) ou inversa, dependendo da aplicação particular.

Quanto ao material dos eletrodos, as tochas emissoras de arco simples ou geminadas podem ser feitas de metal, com refrigeração a água, ou de tubos de grafite.

Para as partidas do sistema as tochas estão normalmente dotadas de circuitos para possibilitar a operação sob arco transferido¹.

As tochas simples e geminadas estão mostradas esquematicamente na figura 6.

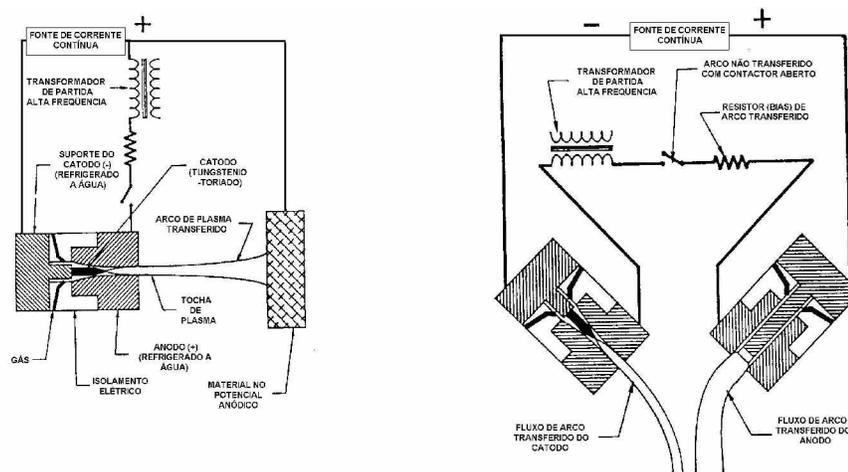


Figura 6: Tochas de corrente contínua simples e geminadas⁴⁶

No caso das tochas de arco simples, elementos condutores são instalados no corpo da fornalha para conduzir o retorno da corrente. O tipo de tocha empregado dependerá dos parâmetros operacionais e objetivos específicos do processo, incluindo: composição química e vazão do material da alimentação, qualidade do produto ou limites de emissão para o meio ambiente. A tabela 3 resume os méritos relativos de cada sistema e a tabela 4 as especificações típicas dos eletrodos⁴⁶.

Tabela 3 – Critérios para Seleção de Sistemas de Arco de Plasma transferido⁴⁶

ITEM	Tochas Simples		Tochas Geminadas	
	Refrigeradas	Grafite	Refrigeradas	Grafite
capacidade máxima amperagem disponível	Limitada	Alta	Limitada	Alta
temperatura máxima de operação (c)	8000	>30000	>5000	>30000
necessidade de anodo de fundo	>3000	>3000	>3000	>3000
adequabilidade para atmosfera oxidante	sim	Sim	Não	Não
eficiência energética típica (% , plantas comerciais)	sim	Limitada	Sim	Limitada
grau de automação	75-80	>85	75-80	>85
vida útil da tocha (horas)	médio/bom	Bom	médio/bom	Bom
	~1000	ND	~1000	ND

Tabela 4 - Especificação Típica para Catodo e Anodo de Tochas⁴⁶

Item	Catodo	Anodo
corrente contínua	50 – 8000 A	50 – 5000 A
voltagem	30 - 400 V	30 - 400 V
potência bruta	0,01 – 3,2 MW	0,01 – 2,0 MW
diâmetro da tocha	70mm	70mm
gás	Argônio	Argônio
vazão de gás	~25 litros/min/1000 A	~50 litros/min/1000 A
pressão do gás	3 Bar	3 Bar
refrigerante	Água deionizada	Água deionizada
perda de energia para o refrigerante	10 - 70kW	15 - 130kW

2.3.1.2.3. Sistema geminado de Tochas de plasma¹

Os sistemas de tochas geminadas refrigeradas usam tochas com polaridade direta ou reversa. Há dois distintos mecanismos de acoplamento do arco:

- a) Propiciando movimento angular às tochas, de forma a permitir um acoplamento direto no espaço livre;
- b) Por conexão através do meio fundido.

Os sistemas de tochas geminadas oferecem um certo número de vantagens sobre a tocha simples, a saber:

1. Não há nenhum contato direto do anodo com o material sob tratamento o que elimina custos de manutenção no eletrodo de fundo e possibilidades de contaminação do material fundido;
2. O sistema é particularmente eficiente no aquecimento de gases e vapores. Além disso, o resíduo em tratamento, quer seja líquido, gás ou sólido pode ser injetado diretamente na zona de acoplamento do arco;
3. Para uma dada operação o arco geminado aumentará significativamente a voltagem do sistema (e daí a potência);
4. Partidas em fornalhas frias e com escória são facilitadas.

Tochas geminadas estão sendo empregadas em aplicações de processamento de resíduos para fusão de sucata de vidro e cinzas de incineradores.

2.4. FONTE DE CORRENTE CONTÍNUA^{48,49}

A fonte de corrente contínua⁴⁸, utilizada comercialmente para soldagem pelo processo TIG (Tungsten Inert Gás) produz plasma em correntes que variam de 33 a 200 A.

A figura 7 mostra um esquema da fonte de corrente contínua que é composta basicamente por duas partes, a primeira constituída de um transformador redutor (TR1) e um reator chaveador (R) da intensidade de corrente e a segunda parte responsável pela retificação da corrente alternada em corrente contínua sendo constituída por quatro diodos retificadores e dois capacitores.

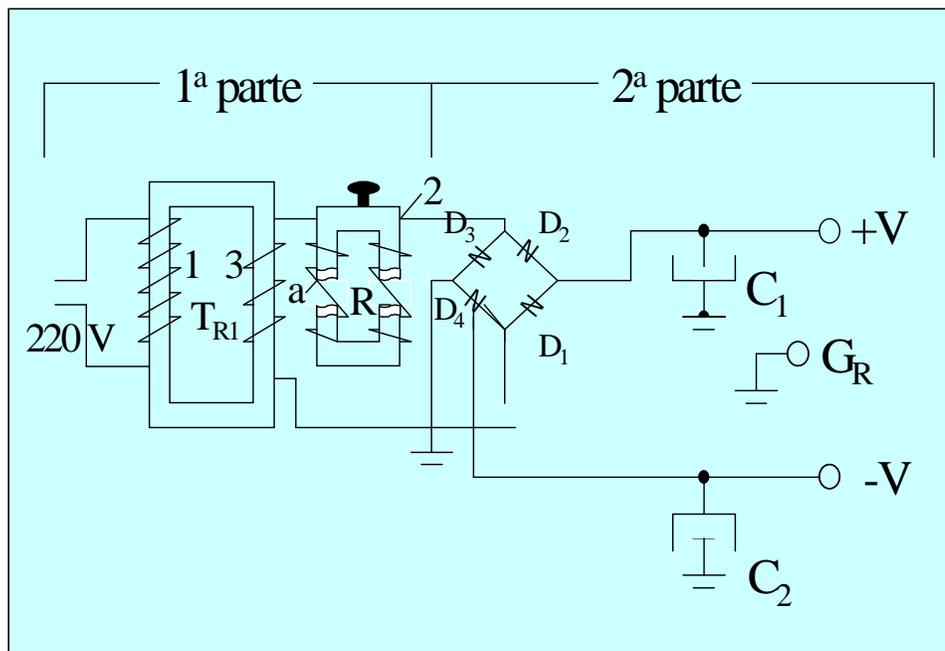


Figura 7 - Esquema da fonte de corrente contínua⁴⁹ Tr₁ - Transformador;
R- Reator; D₁, D₂, D₃ e D₄: Diodos Retificadores; C₁ e C₂:
Capacitores; G_R: Terra.

Mecanismo: A bobina primária 1 de TR1 está conectada a rede (220 V). Um dos terminais da bobina 2 do reator (R), está conectado em série a bobina secundária 3 de TR1 e a um dos braços do retificador em ponte constituído pelos diodos (D_1 , D_2 , D_3 , D_4). O outro terminal da bobina secundária do transformador está conectado ao outro braço da ponte retificadora. O núcleo do regulador 2 é constituído de duas partes que formam um contorno fechado através da fenda “a”, cuja magnitude se modifica deslocando a parte móvel do núcleo. O aumento da fenda resulta no aumento da intensidade da corrente e vice-versa. A tensão contínua é filtrada pelos capacitores (C_1 e C_2). A tabela 5 mostra as especificações da fonte.

Tabela 5: Especificações da fonte de corrente contínua⁴⁸

Corrente máxima de Pulso	200 A
Corrente Nominal 100% FC	100 A
Dimensões	467 x 500 x 580 mm
Peso	83 kg
Tensão em vazio	68V
Alimentação	220,380 V 3 ~

2.5. MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA – SPME

Uma alternativa promissora para metodologias de preparo de amostras é a micro-extração em fase sólida (SPME), a qual é uma opção relativamente recente^{50, 51} que vem sendo utilizada quando há necessidade de criar um elo entre a matriz da amostra e o instrumental analítico. A SPME apresenta-se como uma

técnica de preparo de amostras que apresenta poucas etapas em seu procedimento e tem a vantagem de ser rápida e simples.

O princípio da técnica é a partição do analito entre a amostra matriz e um micro-componente extrator, o qual consiste de uma fase polimérica líquida ou sólida que recobre uma fibra de sílica fundida. O dispositivo básico de micro-extração em fase sólida consiste de um bastão de fibra ótica de sílica fundida de 100mm de comprimento. 10mm de uma das extremidades da fibra são recobertos com um fino filme polimérico.

A Figura 8 apresenta um dispositivo de SPME baseado numa micro-seringa HamiltonTM série 7000. A Figura 9 representa a primeira versão comercial do dispositivo de SPME introduzida pela Supelco em 1993. Em ambos os casos, a haste de metal, que atua como pistão na micro-seringa, é substituída por um micro-tubo de aço inoxidável com um diâmetro interno (DI) ligeiramente maior que o diâmetro externo (DE) da haste de sílica fundida. Tipicamente, os primeiros 5 mm de revestimento são retirados da fibra de 15 mm, a qual é então inserida dentro do micro-tubo. Uma cola epóxi resistente a altas temperaturas é usada para montar a fibra. A movimentação do êmbolo permite expor a fibra durante a extração e dessorção e protege-la dentro da agulha durante a estocagem e perfuração do septo⁵².

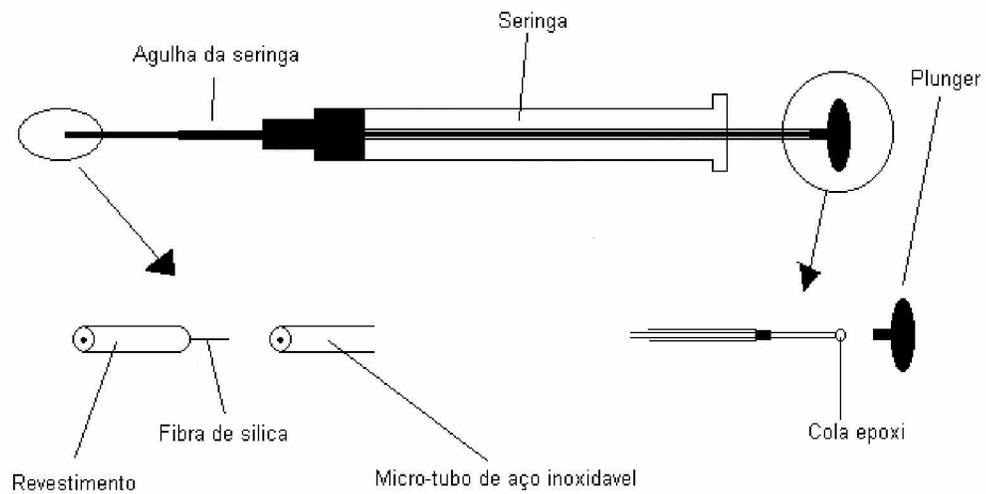


Figura 8 - Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000.

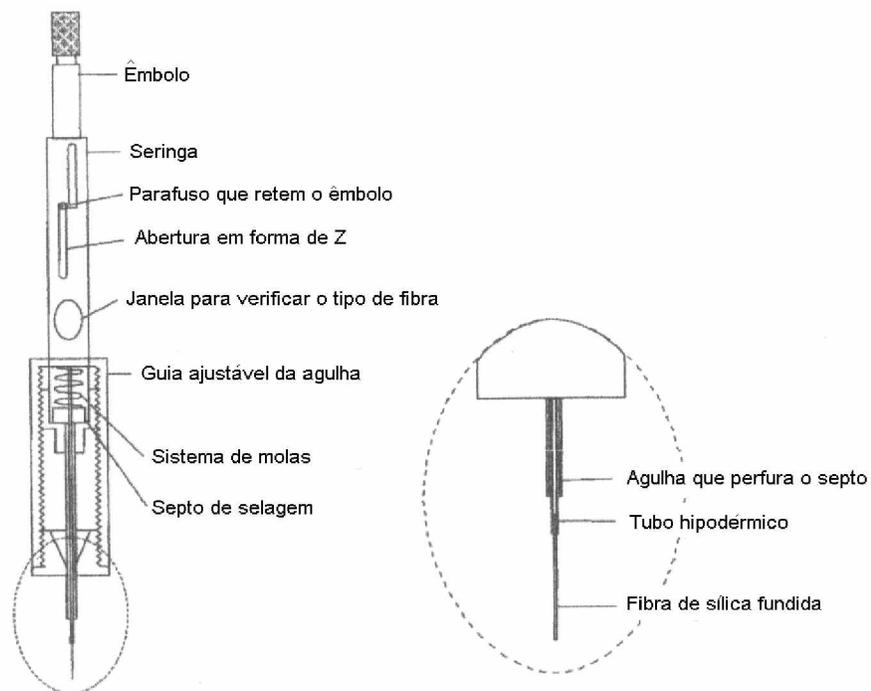


Figura 9 - Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

A técnica de SPME envolve apenas duas etapas de manipulação. A primeira consiste em expor a fibra revestida diretamente à amostra, sendo que nesta etapa ocorre a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento. Assim, nesta etapa ocorre a sorção dos analitos. Esta etapa está representada na Figura 10. Na segunda etapa, a fibra contendo os analitos concentrados é transferida para o instrumento analítico onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos. A etapa de dessorção dos analitos geralmente é realizada introduzindo-se a fibra no injetor aquecido do cromatógrafo e está representada na Figura 11.

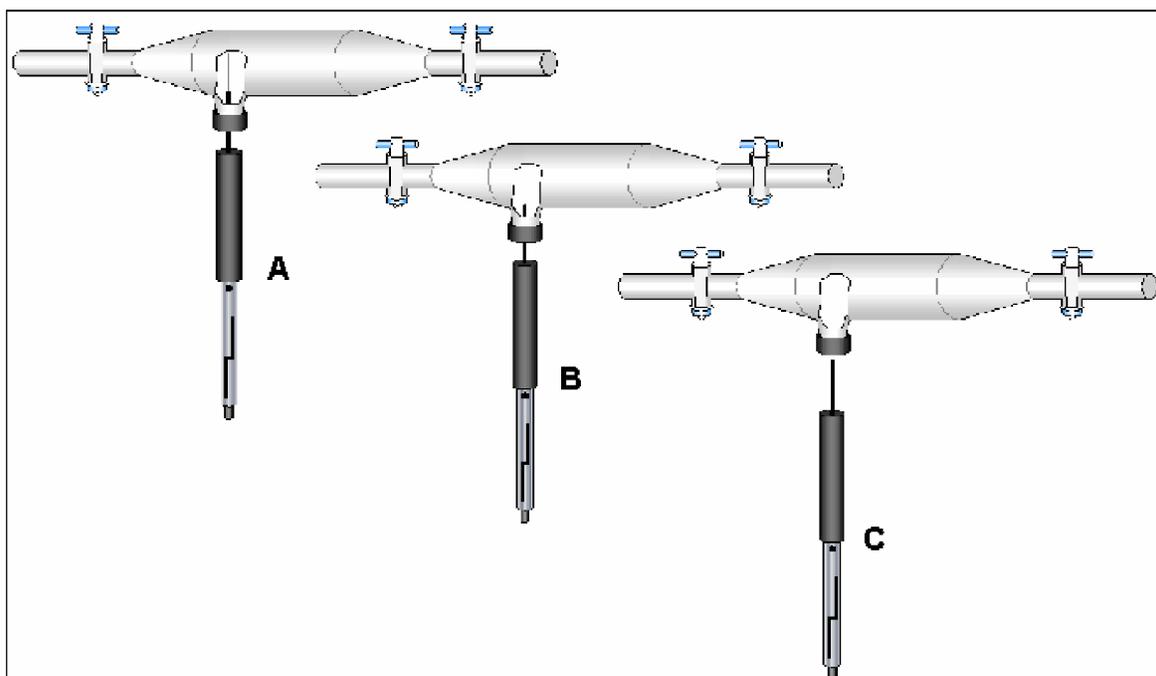


Figura 10 – Representação do processo de sorção dos analitos. A – Exposição da fibra à amostra; B – Recolhimento da fibra para o interior do holder; C – Retirada do holder do amostrador.

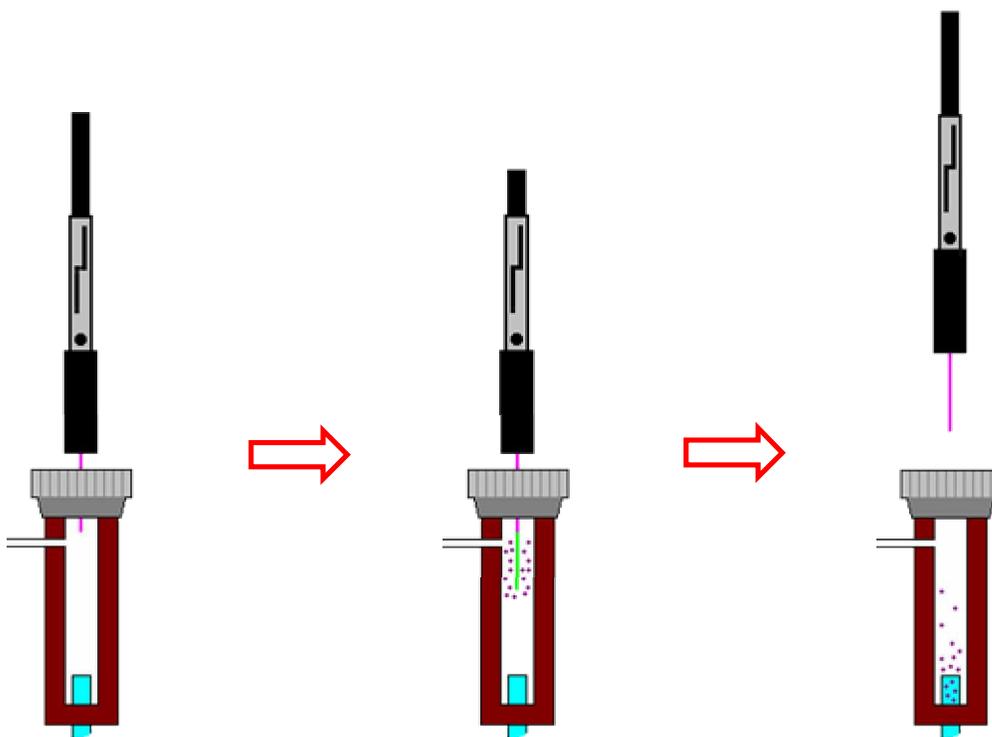


Figura 11 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido.

O emprego da técnica de SPME neste trabalho se caracteriza como uma alternativa interessante como procedimento de pré-concentração uma vez que a mesma se fundamenta na adsorção dos produtos gasosos em uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) e a posterior dessorção térmica no injetor do cromatógrafo gasoso.

3. METODOLOGIA

Dois sistemas de tochas para geração de plasma foram desenvolvidos durante a realização deste trabalho. O primeiro baseou-se na proposta de Margoshes *et al*⁵³, uma tocha com eletrodos de grafite (TEG)⁴³ constituída de um sistema com nebulização pneumática integrada. Problemas operacionais provocados principalmente pelo desgaste destes eletrodos resultaram no abandono desse sistema. Optou-se pela construção de uma segunda tocha, agora com eletrodo de tungstênio, a qual foi denominada "câmara de pirólise" ou tocha com eletrodos de tungstênio (TET).

O transporte do líquido a ser pirolizado até o centro do vortex de Reed³⁷ em cada tocha obedece mecanismos diferentes. Na tocha TEG o transporte se dá por nebulização pneumática⁵³ conforme acima descrito. Na tocha TET, o líquido sob forma de fino aerossol, formado por vaporização, é arrastado para o interior da tocha pelo fluxo de argônio responsável pela formação e manutenção do plasma.

Para ambas as tochas foi desenvolvido um sistema de coleta de gases visando o monitoramento analítico dos sub-produtos gerados pela pirólise.

Para produção de plasma, em ambas as tochas, foi empregado uma fonte de corrente contínua (figura 7) conectada aos respectivos terminais catódicos e anódicos destas. O gás utilizado para formar o plasma, nebulizar a amostra no caso da tocha TEG e vaporizar e arrastar a amostra na TET foi argônio com 99% de pureza.

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental foi dividida em duas etapas; a primeira envolveu a construção e otimização das tochas: primeiramente a tocha de eletrodo de grafite (TEG) e na seqüência a tocha com eletrodo de tungstênio (TET).

A segunda parte foi dedicada inteiramente à calibração e ajustes de fluxo, aos ensaios laboratoriais onde foram realizadas pirólises de diferentes organoclorados e ao monitoramento analítico dos gases resultantes da pirólise através de GC-MS.

3.1.1. CONSTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS TOCHAS

O projeto da tocha de eletrodo de grafite (TEG) foi baseado no modelo usado por Margoshes *et al*⁶³ sofrendo modificações tanto em termos de projeto, quanto em termos de materiais usados na sua construção. A tocha de eletrodo de tungstênio (TET) foi totalmente concebida baseando-se nas vantagens e desvantagens da TEG e tochas usadas em processos de soldagem similares. A construção de ambas as tochas foi realizada na oficina mecânica do CCFM e Laboratório de Instrumentação do Departamento de Química da UFSC.

Na otimização das tochas foram observadas condições ideais de operação tais como: vazão de gás, vazão de amostra, corrente, pressão, temperatura e características particulares de cada tocha como descrito a seguir.

3.1.1.1. Tocha de Eletrodo de Grafite - TEG

A tocha de eletrodo de grafite possui dois eletrodos de grafite e um nebulizador pneumático acoplado (figura12).

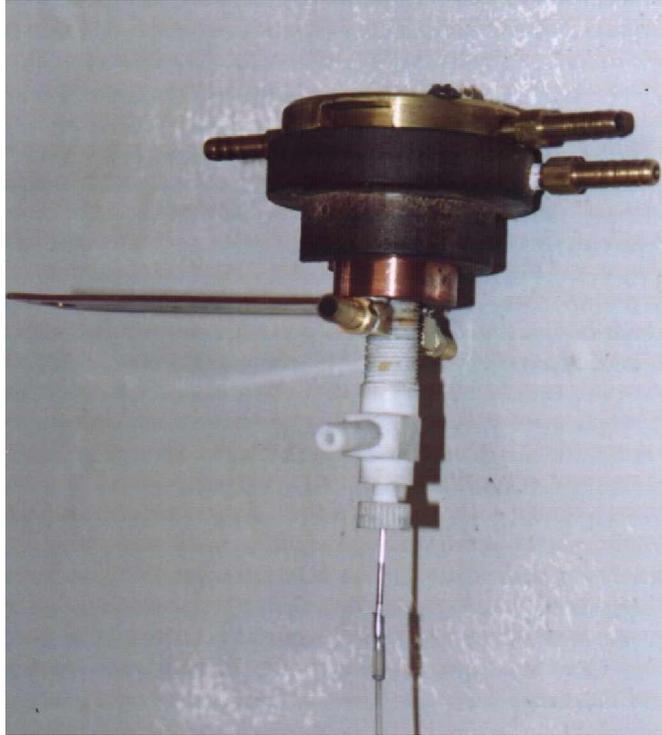


Figura 12: Foto da tocha com eletrodo de grafite - TEG

Mecanismo de funcionamento:

A figura 13 mostra um corte lateral da peça. A formação do plasma se estabelece entre o catodo (D) e o anodo (E), sob uma diferença de potencial em torno de 40 V, e corrente entre 40 e 200 A. O argônio responsável pela formação do plasma é introduzido helicoidalmente na câmara (H) pela entrada principal. A amostra é nebulizada no centro da tocha pelo atomizador (K) que também necessita de um fluxo de argônio auxiliar.

O catodo (D) é formado por um disco de grafite de 12 mm de espessura com um orifício central de 2 mm. O catodo é encaixado no centro de um disco de latão (C) de 20 mm de diâmetro refrigerado a água e preso por grampos (B) a um cilindro de baquelite (G) que serve como isolante térmico e elétrico.

O anodo (E) também de grafite com as mesmas dimensões do catodo é preso na ponta de um cilindro de latão (J) refrigerado a água que encaixa no cilindro de bakelite de 60mm de diâmetro. O atomizador (K) de teflon com 5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento com bico de grafite (F) é rosqueado no cilindro de latão com 50 mm de comprimento e diâmetro de 40 mm de comprimento. Um tubo capilar de aço inoxidável (L) com diâmetro interno de 0,5 mm é preso ao atomizador por um parafuso de teflon (M) para injeção de amostra.

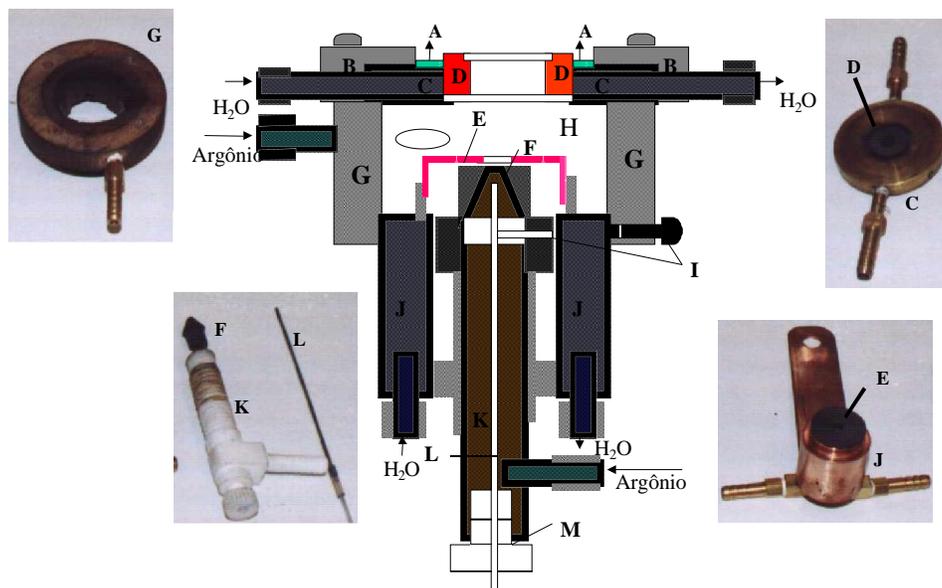


Figura 13: Tocha de Eletrodo de Grafite⁵³. A-Encaixe para o sistema de coleta de gases; B- Grampos suporte; C- Disco de latão refrigerado; D- Catodo; E- Anodo; F- Bico do Atomizador; G- Cilindro de bakelite; H- Câmara; I- Parafusos;J- Cilindro de latão refrigerado; K- Atomizador; L- Tubo capilar; M- Parafuso de teflon.

Tanto o anodo quanto o catodo são ligados à fonte de corrente contínua, através de parafusos de latão. A coleta dos gases é realizada através de uma campânula de quartzo (figura 14) posicionada sobre a tocha(A) que é conectada com a ampola do amostrador de gases(figura 20). A campânula auxilia na coleta e no resfriamento dos gases provenientes da pós pirolise.

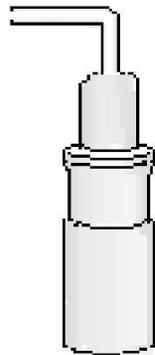


Figura 14:Campânula coletora dos gases da tocha TEG

Há muitas variáveis a serem consideradas para estabelecer as condições de operação da tocha. Correntes de 40 a 80 A são normalmente usadas com essa tocha de plasma. A redução da corrente pode tornar a “tocha” instável. Correntes elevadas provocam a deterioração do bico atomizador (F) em função do aumento da temperatura. O arco é iniciado por uma descarga de faísca momentânea de um circuito incorporado na fonte de corrente contínua.

O emprego do argônio para formação do plasma se deve ao baixo custo, baixo potencial de ionização e menor expansibilidade em relação aos outros gases inertes, embora outros gases também possam ser usados. Argônio também foi empregado como gás auxiliar do atomizador numa vazão em torno de 3 a 5 L/min.

A distância inter-eletródica ou distância entre os eletrodos é outra variável muito importante. Existe uma distância inter-eletródica ideal para o perfeito funcionamento da tocha. Distâncias abaixo do limite podem provocar descargas do tipo corona (arcos ou faíscas) tornando a formação do plasma extremamente instável. Por outro lado, com distâncias muito grandes o processo de formação do plasma não se estabelece.

3.1.1.2. Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio -TET

A tocha de eletrodo de tungstênio (TET) é constituída por duas peças, refrigeradas a água sendo que na peça superior situa-se a tocha de plasma de arco não transferido. A tocha é sustentada sobre a base por um cilindro de vidro e o conjunto que constitui a câmara de pirólise. A refrigeração é indispensável para o esfriar tanto os componentes da tocha quanto o cilindro de vidro. Além da câmara, o sistema necessita de um vaporizador de amostra e um amostrador de gases. A figura 15 mostra um desenho esquemático do conjunto que foi chamado de sistema de pirólise a plasma.

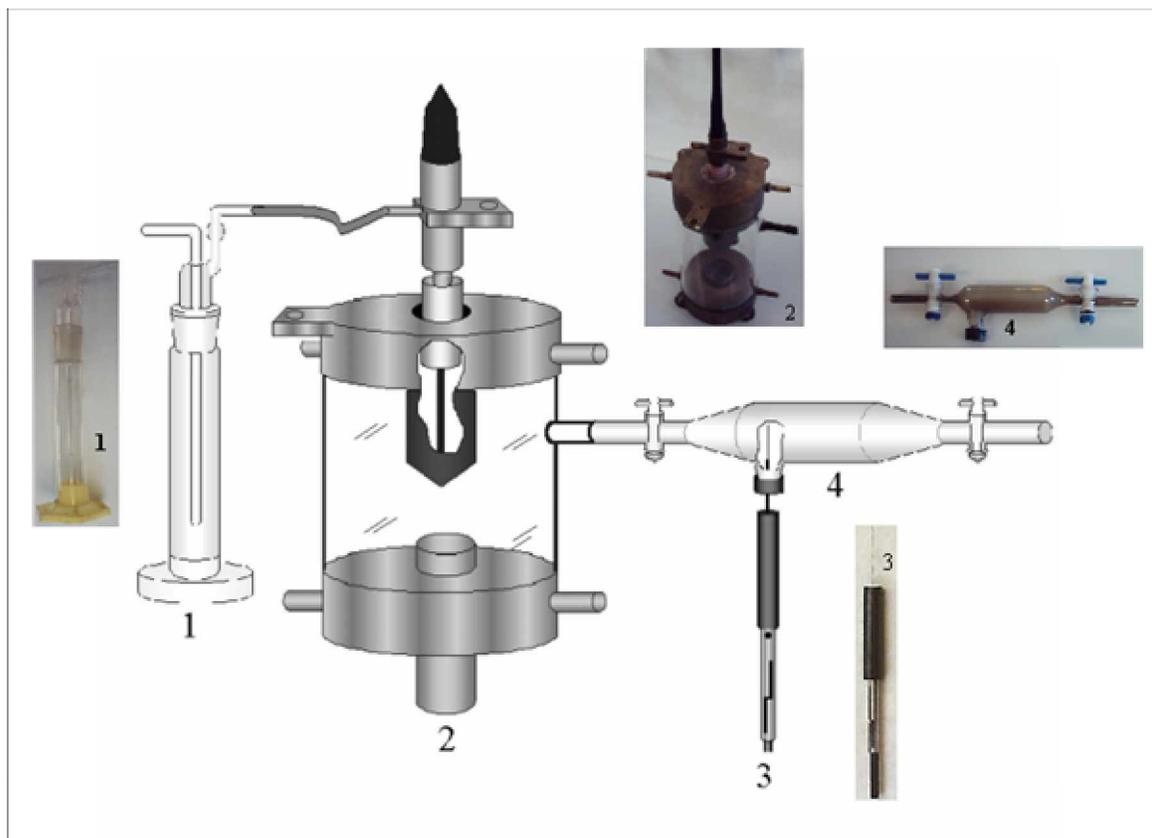


Figura 15: Desenho esquemático do sistema de pirólise a plasma. 1- vaporizador; 2- câmara de pirólise; 3- fibra de SPME ou seringa air-tight; 4- amostrador de gases.

Câmara de pirólise: A tocha de plasma presente na parte superior é formada por um tubo de cobre, refrigerado a água que atua como catodo e um eletrodo de tungstênio no centro, ambos isolados eletricamente. Entre eles passa o argônio para a formação do plasma juntamente com a amostra vaporizada. As figuras 16 e 17 mostram um desenho externo da câmara de vidro e um corte lateral da parte superior, respectivamente. A base da câmara (figura 16) possui um recipiente móvel de latão visando a pirólise de amostras sólidas. Neste caso, a amostra é colocada dentro do recipiente e exposta ao jato de plasma. As amostras

líquidas neste tipo de equipamento são vaporizadas e arrastadas pelo argônio para o interior da tocha onde são pirolisadas.

Os gases resultantes da pirólise chegam ao amostrador por uma saída na parede lateral do cilindro de vidro. A coleta dos gases para a análise era realizada através de seringa gas-tight ou pela fibra de SPME.

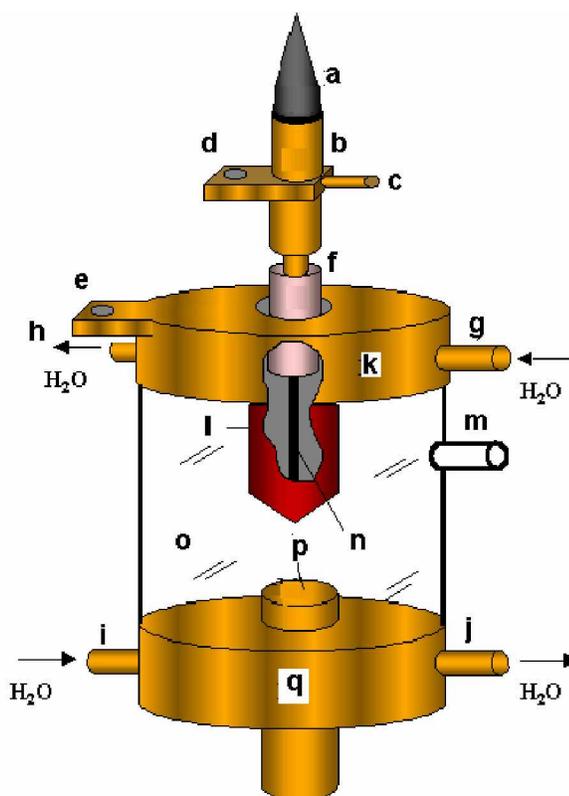


Figura 16: Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio. a – Suporte para o eletrodo; b – Luva de cobre, c – entrada de argônio, d e e – conexões elétricas, f – isolante cerâmico, g e i – entradas de água para refrigeração, h e j – saídas de água, k – peça superior de latão refrigerada, l – catodo de cobre refrigerado, m – saída de gás e coleta de amostra, n – eletrodo de tungstênio, o – câmara de vidro, p – cadinho de latão para amostra sólida, q – peça inferior de latão refrigerada.

Mecanismo de Funcionamento

Uma luva de cobre (b) de 40 mm de comprimento e com diâmetro interno de 10 mm, foi usada para fixar o suporte do eletrodo (a) ao eletrodo de Tungstênio (n) com 1 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento. A luva possui um orifício de 0,6 mm para a entrada de gás (c) e um dispositivo para conexão elétrica do anodo (eletrodo de tungstênio). Um isolante cerâmico (f) de 20mm de diâmetro foi fixado a um cilindro de latão (k) refrigerado a água (g,h) de 100 mm de diâmetro e posicionado entre o eletrodo de tungstênio e o catodo de cobre (l) com 6 mm de diâmetro interno e 65 mm de altura. Uma conexão elétrica também foi fixada no cilindro de latão para fornecer energia para o catodo. O plasma se forma entre o catodo e o anodo e é visualizado na saída da tocha dentro do cilindro de vidro (o).

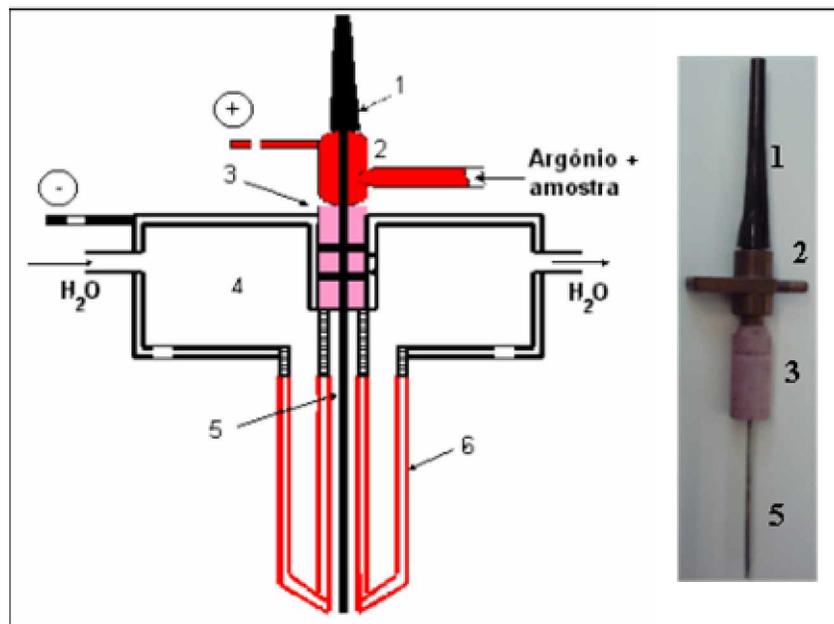


Figura 17: Corte lateral da tocha de eletrodo de Tungstênio. 1- Suporte para o eletrodo; 2- luva de cobre 3- Isolante cerâmico; 4- Câmara refrigerada; 5- Eletrodo de Tungstênio; 6- Catodo de cobre.

Através da figura 18 observa-se o arraste da amostra vaporizada pelo argônio para a região inter-eletródica - o anodo de Tungstênio (5) e o catodo de cobre (6), a luva de cobre (2) é ligada ao terminal positivo da fonte de corrente contínua fornecendo energia para o anodo, a outra conexão elétrica se localiza na câmara refrigerada e ligada ao terminal negativo da fonte que fornece energia para o catodo de cobre. O cilindro cerâmico (3) é responsável pelo isolamento elétrico entre o anodo e o catodo.

A figura 18 mostra um corte lateral na base da câmara de pirólise. A amostra sólida (1) é vista no cadinho maciço de latão móvel (2 ou 16) que fica pressionado por dois o'rings (4) no cilindro de latão refrigerado a água (3, 9 ou 10). Pés de latão (5,6) sustentam a câmara de pirólise.

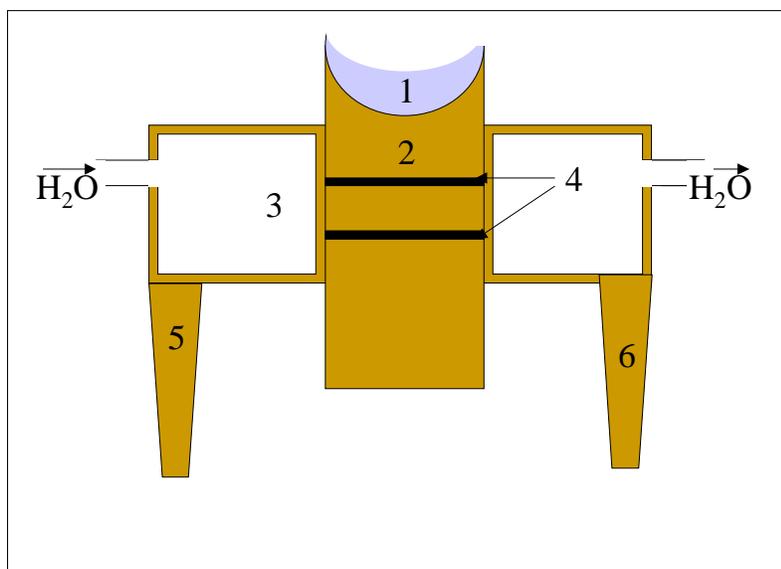


Figura 18: Corte lateral da peça inferior da câmara de pirólise. 1- Amostra sólida; 2-Cadinho de latão móvel; 3- Cilindro refrigerado a água; 4- O'rings; 5,6- Pés de latão.

Vaporizador: O vaporizador (figura 19) usado foi um frasco lavador de gases comum de laboratório feito de vidro. Possui na tampa duas aberturas

através de tubos onde ocorre a entrada de argônio e saída de amostra. O argônio entra com uma vazão de 30L/min e arrasta uma quantidade de 0,6mL/min amostra vaporizada. A figura 19 mostra o desenho esquemático do vaporizador.

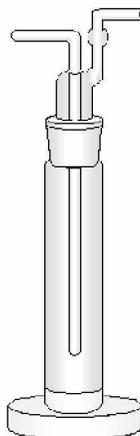


Figura 19: Vaporizador de amostra.

Amostrador de gases: O amostrador de gases foi construído em vidro e adaptado para ambas as tochas. A figura 20 mostra um desenho esquemático do amostrador de gases com a fibra de SPME inserida, exemplificando como ocorre a coleta de amostra.

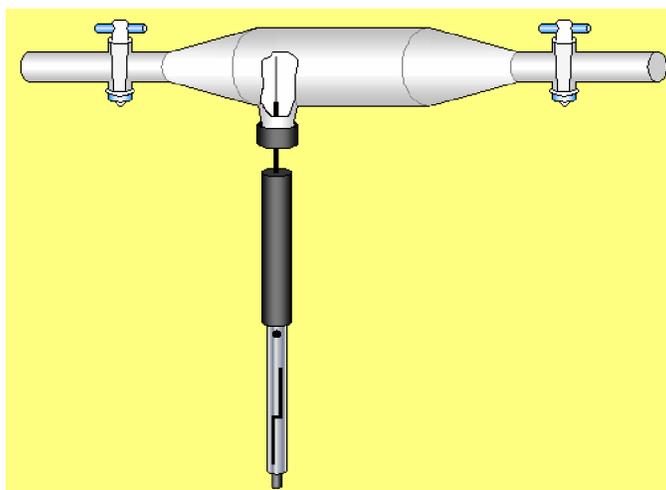


Figura 20: Amostrador de gases.

O amostrador de gases responsável pela retenção dos gases resultantes da pirólise é uma ampola de vidro de 100mL com torneiras de teflon em suas extremidades. No centro da ampola encontra-se um injetor com septo de silicone por onde são coletados pela técnica SPME ou pela seringa gas-tight os gases.

3.1.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Os procedimentos de análise foram conduzidos pirolizando-se amostras dos organoclorados tetracloreto de carbono e clorofórmio, ambos da marca Merk usados como recebidos e monitorando-se a composição dos gases resultantes através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

A injeção das amostras no equipamento GC-MS foi realizada através de duas técnicas:

- 1) SPME – microextração em fase sólida;
- 2) injeção direta da amostra usando uma seringa gás-tight de 5 mL.

3.1.2.1. Materiais

3.1.2.1.1. Espectrômetro de massa – CG-SM

As análises foram conduzidas num espectrômetro de massa SHIMADZU – GC-MS – QP 2000A, equipado com um injetor “split-splitless”. Foi usada uma coluna capilar de sílica fundida CPSIL 8B de 30 m × 0,25 mm ID e com a

espessura de filme de 0,25 μm em todas as análises cromatográficas. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com um fluxo de 1mL/min, modo de análise SCAN (varredura de espectros), modo de ionização utilizado foi o impacto eletrônico a 70 eV. O programa de temperatura usado para as análises cromatográficas foi: temperatura inicial de 40°C mantida por 3 min; em seguida a temperatura foi elevada até 280°C a 10°C min⁻¹ e foi mantida por 5 min. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 32 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 250°C. As amostras foram injetadas no modo “splitless” com o splitter sendo operado por 5 min.

3.1.2.1.2. Fibra de micro-extração em fase sólida (SPME)

A fibra usada na técnica SPME foi de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μm de espessura da Supelco (Bellefonte, PA, USA). De acordo com as instruções do fornecedor, a fibra foi condicionada sob nitrogênio a 310°C por 2 horas, antes de ser usada.

A fibra foi exposta aos gases contidos no amostrador por 30 minutos, para a completa sorção dos analitos. Posteriormente a fibra foi inserida no injetor aquecido do CG-MS para a dessorção e análise.

3.1.2.1.3. Seringa airtight

Para a técnica de injeção direta de amostra foi utilizada uma seringa gás-tight de 5mL da SGE (Scientific Glass Engineering), Ringwood, Austrália. A

seringa foi introduzida no septo presente no amostrador de gases para coleta dos gases resultantes da pirólise. Na seqüência o volume amostrado (5,0 mL) foi injetado no CG-MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram otimizadas as duas tochas de plasma: tocha com eletrodo de grafite (TEG) e tocha com eletrodo de tungstênio (TET). Posteriormente foram feitas as análises onde os compostos presentes nos gases resultantes da pirólise dos organoclorados tetracloreto de carbono e clorofórmio foram identificados por CG-SM.

4.1. OTIMIZAÇÃO DAS TOCHAS

4.1.1. Tocha de Eletrodo de Grafite - TEG

A tocha de eletrodo de grafite TEG é constituída por dois eletrodos de grafite móveis e um nebulizador pneumático acoplado. Os principais parâmetros otimizados nesta tocha foram: distância inter-eletródica, corrente, vazão de gás para formação do plasma, vazão de gás para nebulização da amostra e vazão de amostra.

Distância inter-eletródica: O plasma se estabelece entre os eletrodos tornando desta forma a distância inter-eletródica um parâmetro fundamental a ser otimizado. Observou-se que a distância ideal foi de 2 mm, distâncias maiores não ocasionavam a formação do plasma e distâncias menores provocavam descargas do tipo corona⁵⁹ através de arcos ou faíscas as quais provocavam a deteriorização dos eletrodos.

Intensidade de corrente e vazão de gás para formação do plasma: A intensidade de corrente e a vazão de gás ideal para o sistema proposto foram obtidas acionando-se a tocha em valores pré-fixados de corrente com variação da vazão de argônio de 1 a 13L/min. Para cada intensidade de corrente e vazão de gás observou-se o comportamento do plasma em relação ao tempo de funcionamento da tocha. Trabalhou-se com intensidades de corrente dentro da faixa permitida pela fonte de corrente contínua de 21 a 200 A. Os resultados podem ser visualizados no gráfico presente na figura 21.

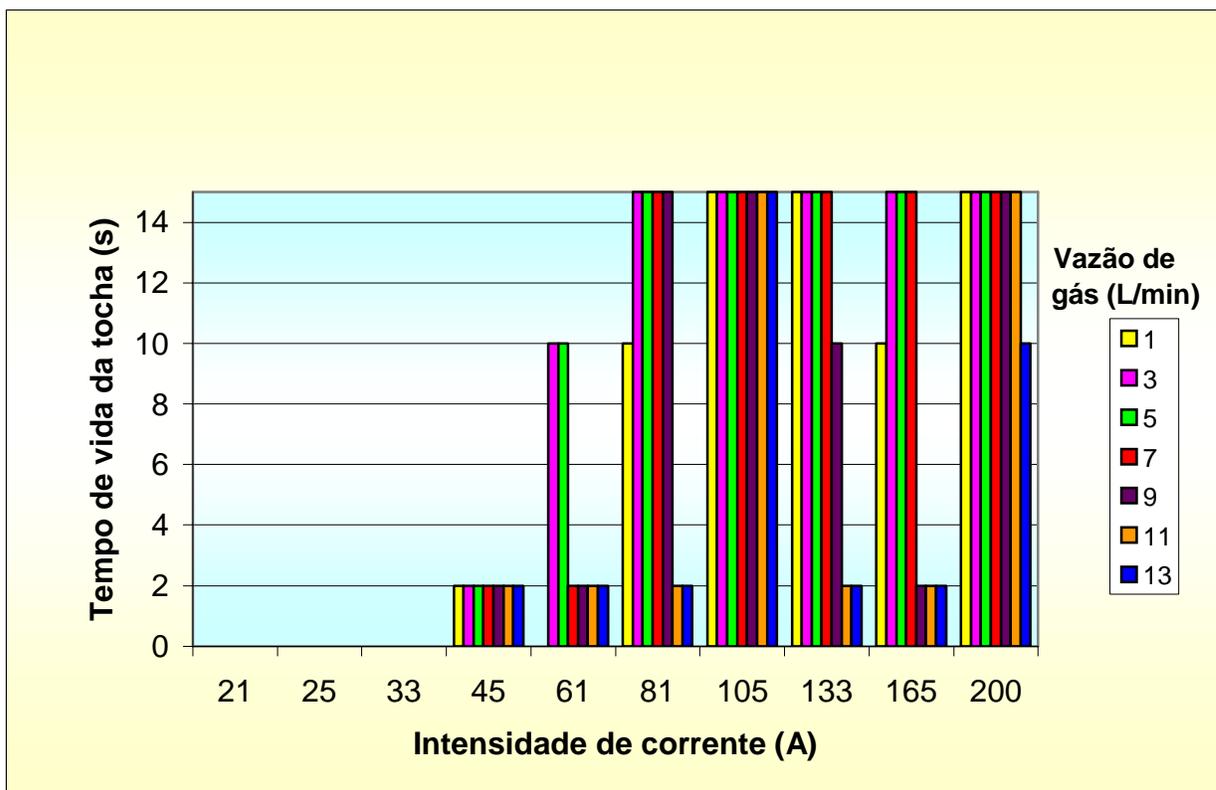


Figura 21: Comportamento do plasma da TEG para correntes e vazões de gás variadas.

Observou-se que para intensidades de correntes inferiores a 45 A não houve a formação do jato de plasma. No intervalo entre 45 a 200 A obteve-se

formação porém, com variação do tempo de vida da tocha. Um fato importante observado foi que para intensidades de corrente entre 105 e 200 A, o jato apresentou problemas de vibração independentemente da vazão utilizada.

Com base nos dados obtidos concluiu-se que as melhores condições de operação da tocha foram: intensidade de corrente de 81A e vazão de gás para formação do plasma de 7L/min.

Vazão de gás auxiliar para nebulização e taxa de aspiração de amostra: Para observar esses parâmetros primeiramente foi relacionada a quantidade de amostra aspirada pelo nebulizador com a vazão do gás. O gráfico presente na figura 22 mostra esta relação.

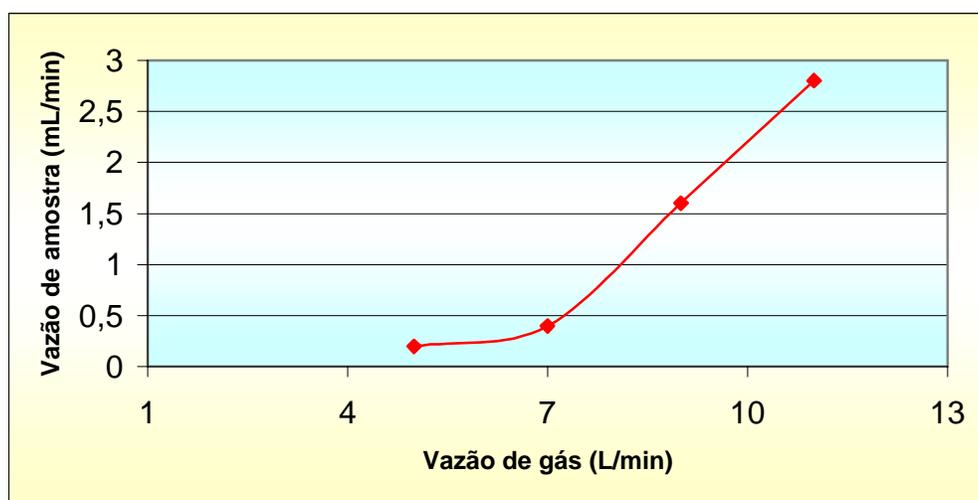


Figura 22: Relação da vazão de amostra com vazão de gás para nebulização.

O gráfico mostra um aumento linear de vazão de amostra aumentando a vazão de gás. Porém para vazões de amostra superiores a 0,4 mL/min os resultados cromatográficos mostraram que parte da amostra não era pirolisada pela tocha de plasma, ou seja, a pirólise foi incompleta.

Para otimizar a vazão de amostra usou-se CCl_4 em diferentes vazões. Antes de cada experimento foram realizados testes em branco do tetracloreto de carbono, onde o CCl_4 passou pela tocha desligada (antes da pirólise). Os compostos presentes nos gases resultantes da pirólise para diferentes vazões de entrada de amostra foram determinados por CG-SM. A figura 23 mostra os cromatogramas obtidos em relação ao branco da amostra e às vazões de 0,2; 0,3 e 0,4 mL/min.

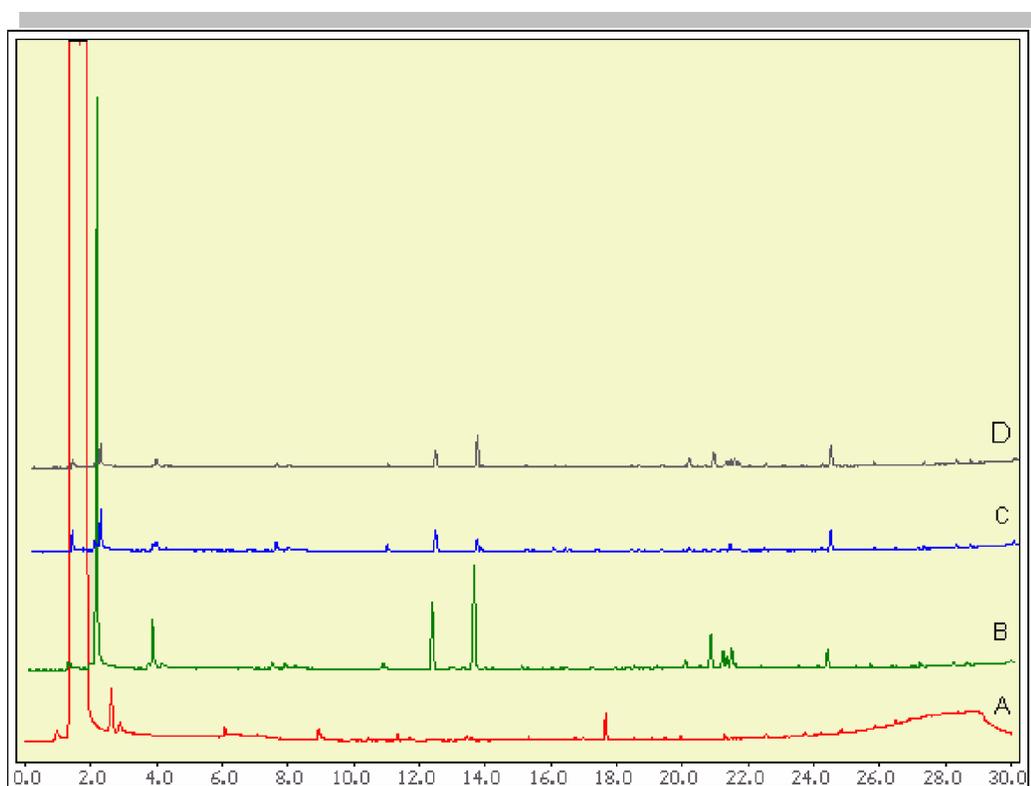


Figura 23: Cromatogramas resultantes das seguintes análises: A: branco do tetracloreto de carbono. B, C e D: análise dos gases resultantes da pirólise para as respectivas vazões de entrada de amostra: 0,4 mL/min, 0,3 mL/min e 0,2 mL/min.

Observou-se que altas vazões de amostra líquida promoviam pirólises incompletas de CCl_4 . Os cromatogramas visualizados na figura 23 revelam que baixas vazões provocavam a formação de picos com pequena intensidade

tornando-se impossível sua identificação no GC-MS. Desta forma, a vazão ideal para manter o equilíbrio entre aerossol formado e o pirolisado foi alcançado em 0,4 mL/min para a tocha em estudos.

4.1.2. Câmara de Pirólise com Tocha de Eletrodo de Tungstênio–TET.

A introdução de amostras líquidas na tocha com eletrodo de tungstênio foi realizada através da vaporização e arraste destas de forma contínua. Desta forma, a otimização de parâmetros tais como vazão de gás com amostra e fluxo de corrente tornou-se imprescindível. Nesta tocha também foi avaliada a temperatura do jato de plasma gerado.

Vazão de gás com amostra e Intensidade de corrente: O gráfico na figura 24 mostra a relação entre a taxa de nebulização (vazão de amostra) e a vazão do gás de arraste.

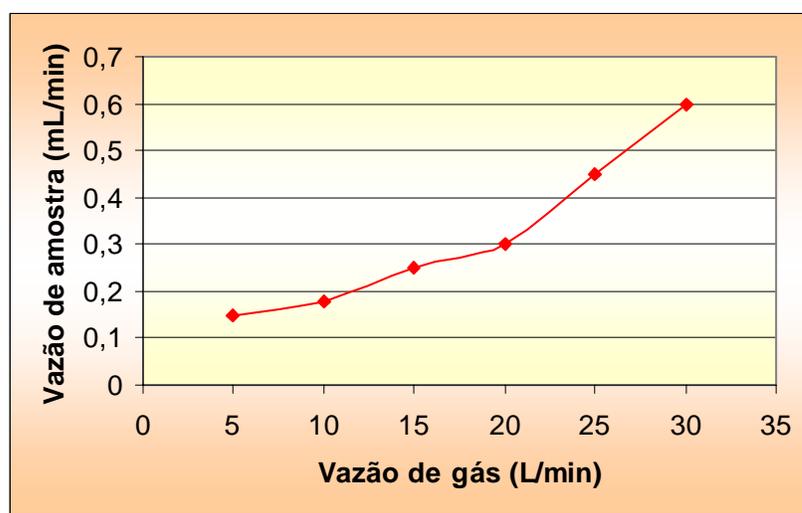


Figura 24: Relação de vazão de gás com a vazão de amostra vaporizada.

Observa-se um aumento significativo da taxa de nebulização (vazão de amostra) com o aumento da vazão do gás de arraste. Para vazões do gás de arraste inferiores a 25L/min a tocha apresentava muita instabilidade, exigindo ignição contínua.

A relação entre a vazão do gás com amostra, intensidade de corrente e tempo de vida da tocha foi realizada usando-se valores pré-fixados de corrente e variando-se a vazão de argônio com amostra. Tendo em vista que a distância inter-eletródica da tocha TET é maior que o da tocha TEG, foi necessário alterar a vazão de gás de formação e manutenção do plasma bem como as intensidades de corrente. Desta forma, trabalhou-se com vazões de argônio na faixa de 5 a 30L/min e intensidades de corrente entre 45 a 200 A. Para cada faixa de intensidade de corrente e vazão do gás de formação e manutenção do plasma observou-se o jato de plasma em relação ao tempo de vida da tocha (figura 25).

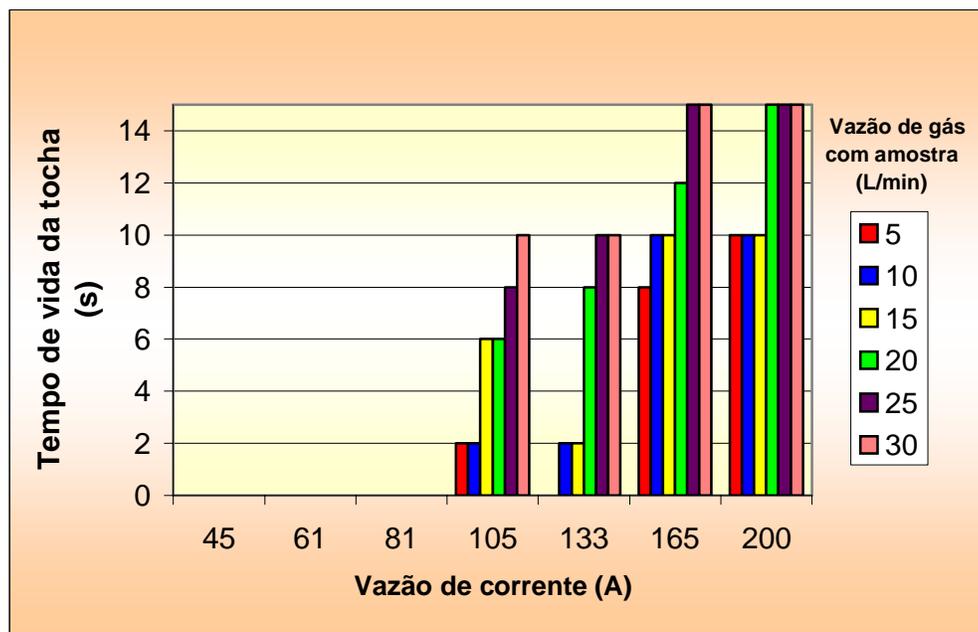


Figura 25: Comportamento do jato de plasma da TET para correntes e vazões de amostra variadas.

De acordo com a figura 25 observa-se que a relação tempo de vida da tocha, intensidade de corrente e vazão de gás de formação e manutenção do plasma aumenta proporcionalmente. Ou seja, aumentando-se a vazão de gás de formação e manutenção do plasma e a intensidade da corrente, aumenta-se o tempo de estabilidade do jato de plasma. Com intensidades de correntes inferiores a 105 A não se observou formação do jato de plasma. Para correntes entre 105 a 133 A, a tocha manteve-se ligada por apenas 10 s. Para intensidades de corrente entre 165 a 200 A e vazão de gás superior a 25 L/min a tocha manteve-se estável. O aumento da vazão do gás aumenta o tamanho do jato de plasma na parte inferior da tocha.

De acordo com os dados obtidos concluiu-se que as melhores condições de operação da tocha com eletrodo de tungstênio, foram observadas usando corrente de 200 A e vazão do gás de formação e manutenção do plasma de 30 L/min. A vazão da amostra nestas condições é de 0,6 mL/min (figura 24).

4.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A seguir estão descritos os resultados da pirólise dos compostos organoclorados nas tochas de plasma: tetracloreto de carbono na tocha com eletrodo de grafite e tetracloreto de carbono e clorofórmio na tocha com eletrodo de tungstênio. Os gases resultantes da pirólise foram analisados por GC-MS através de duas técnicas de injeção:

- 1- injeção direta de amostra utilizando seringa airtight;
- 2- microextração em fase sólida (SPME) (Pré-concentração)

4.2.1. Tetracloreto de carbono

O composto organoclorado tetracloreto de carbono foi pirólisado em ambas as tochas TEG e TET, que por sua vez trabalharam nas condições de operação otimizadas. As figuras 26 e 27 mostram os cromatogramas obtidos da análise dos gases resultantes destas pirólises. Estas análises foram realizadas através das duas técnicas de injeção propostas: seringa gastight e SPME. Antes de cada experimento foram realizados testes em branco do tetracloreto de carbono (antes da pirólise) e branco do plasma (tochas acionadas sem amostras). Para todas as análises foram utilizadas as mesmas condições cromatográficas, porém, para as análises com a TEG foi utilizada a coluna CPSIL 8B de 30 m × 0,25 mm ID e para as análises com a TET a coluna CBP-1 de 30 m.

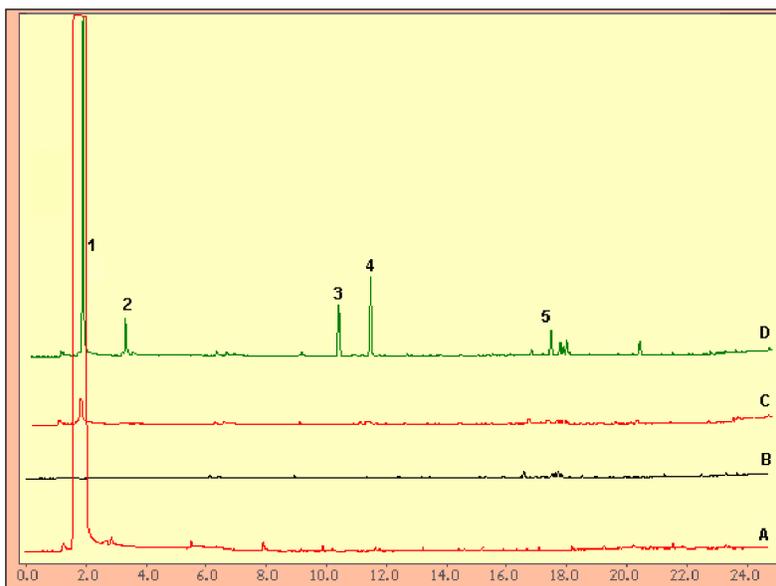


Figura 26: Cromatogramas das análises realizadas na TEG: A – branco do CCl_4 ; B – branco do plasma; C - gases resultantes da pirólise do CCl_4 usando injeção direta; D - gases resultantes da pirólise do CCl_4 usando spme.

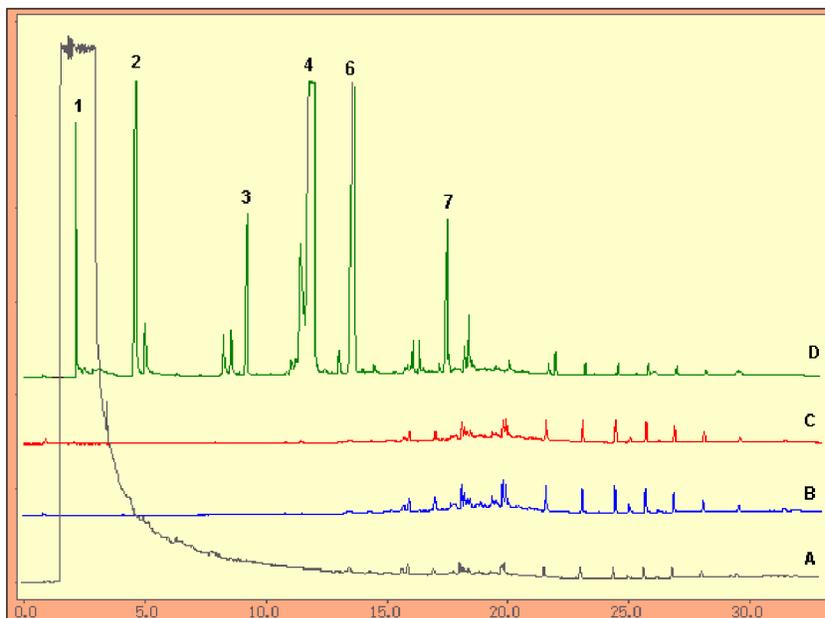


Figura 27: Cromatogramas das análises realizadas na TET: A – branco do CCl_4 ; B – branco do plasma; C - gases resultantes da pirólise do CCl_4 usando injeção direta; D - gases resultantes da pirólise do CCl_4 usando spme.

Nos cromatogramas das análises realizadas na TET do branco do plasma presente na figura 27, observou-se pequenos picos que quando identificados no GC-MS foram caracterizados como sendo impurezas do gás.

As figuras 26 e 27 apresentam os cromatogramas das análises realizadas nas amostras dos gases resultantes da pirólise do CCl_4 utilizando-se injeção direta com seringa gastight. A ausência de picos mostra que a injeção de 5 mL de gás através da técnica de injeção direta é pouco sensível para a detecção de compostos presentes em concentrações muito baixas. Por este motivo passou-se a utilizar a técnica de SPME.

As figuras 26 e 27 mostram os picos dos cromatogramas das análises realizadas nas amostras dos gases resultantes da pirólise do CCl_4 utilizando-se a técnica de SPME. Estes picos foram numerados para efeito de identificação.

Como as duas tochas, independentemente, formaram os mesmos compostos, então os mesmos números foram utilizados para identificá-los, com exceção dos compostos detectados nos picos de número 5, 6 e 7. O tempo de retenção dos compostos analisados, mostrados nos cromatogramas, apresentaram tempos diferentes devido ao uso de colunas distintas. A intensidade dos picos também varia resultado da diferença de vazão de entrada de amostra nas duas tochas.

Os picos presentes nos cromatogramas D visualizado nas figuras 26 e 27 foram identificados como:

- Picos:1: tetracloreto de carbono
- 2: tetracloroetileno
- 3: hexacloroetano
- 4: 1,1,2,3,4,4 – hexaclorobuta-1,3-dieno
- 5: hexaclorobenzeno
- 6: 1,2,3,4,5,5 – hexaclorociclopenta- 1,3 – dieno
- 7: octaclorociclopenteno

Os espectros de massa referentes aos picos observados foram identificados usando o banco de dados do GC-MS (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database). Os espectros de massa obtidos de todos os picos estão descritos a seguir, para efeito comparativo ao lado de cada espectro foi colocado o espectro do referido composto de acordo com o banco de dados da Nist. As possíveis reações de pirólise de decomposição do tetracloreto de carbono²⁰ que justificam a formação destes compostos também foram descritas.

Pico 1 - Tetracloreto de carbono: O CCl_4 foi facilmente identificado pela intensidade do pico e o tempo de retenção, a figura 28 mostra o espectro de massa obtido desse composto.

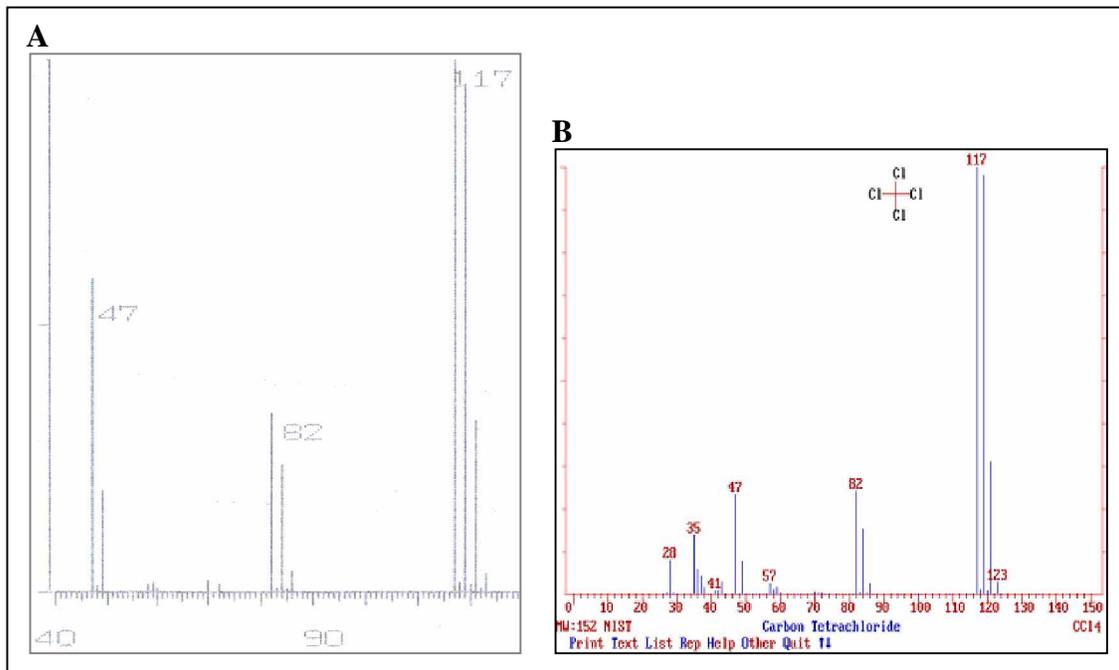


Figura 28: Espectro de massa do CCl_4 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Pico 2 – Tetracloroetileno C_2Cl_4 : O espectro de massa obtido deste pico pode ser visualizado na figura 29.

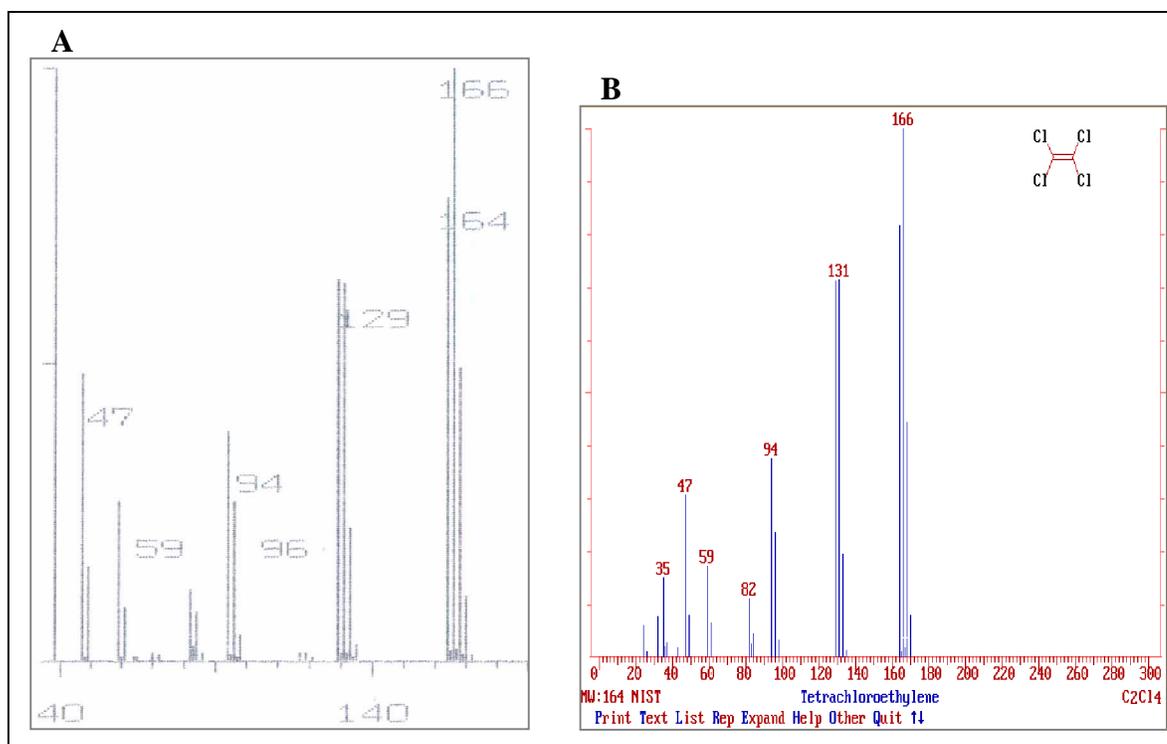
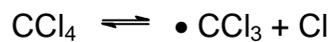


Figura 29: Espectro de massa do C_2Cl_4 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



Pico 3 – Hexacloroetano C_2Cl_6 : A figura 30 mostra o espectro de massa obtido deste composto.

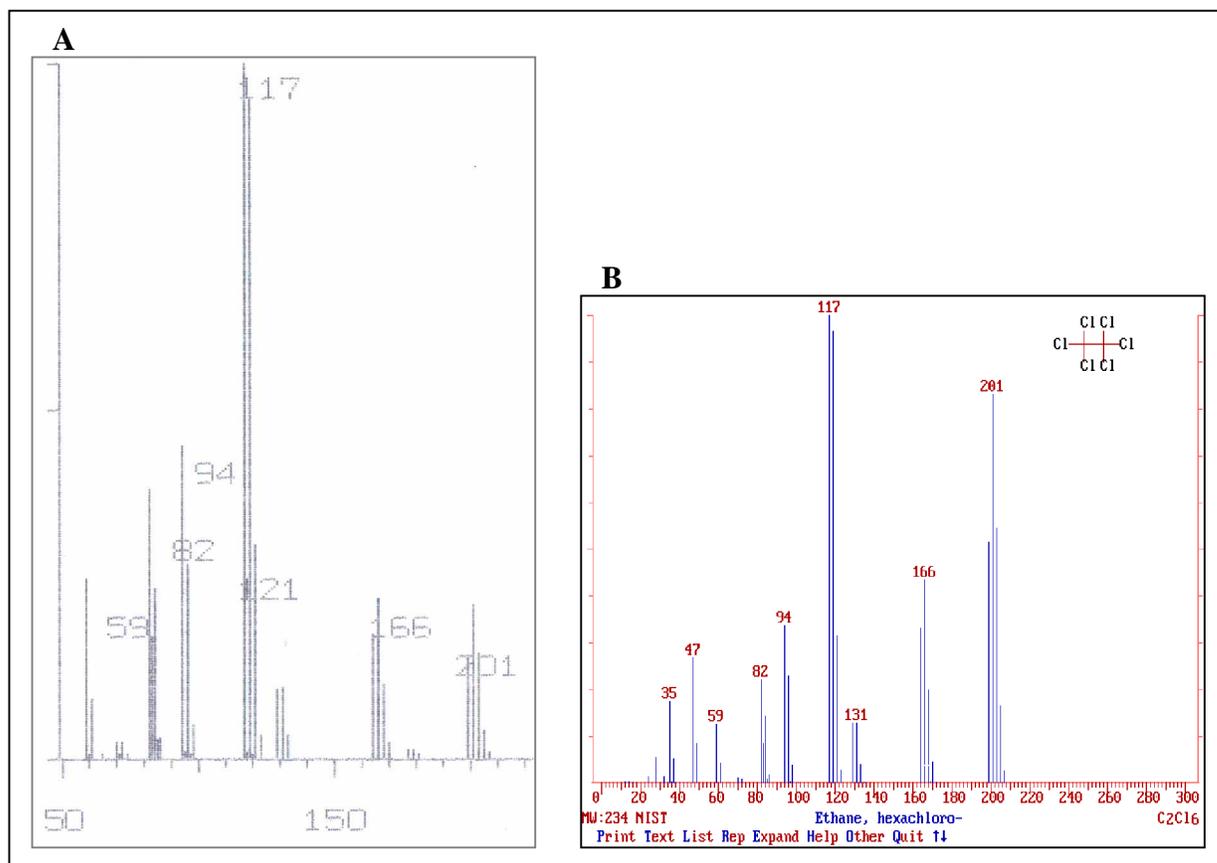
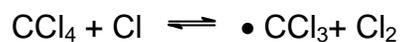


Figura 30: Espectro de massa do C_2Cl_6 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



Pico 4: 1,1,2,3,4,4 –hexaclorobuta- 1,3 – dieno C_4Cl_6 : O espectro de massa obtido do composto é visualizado na figura 31.

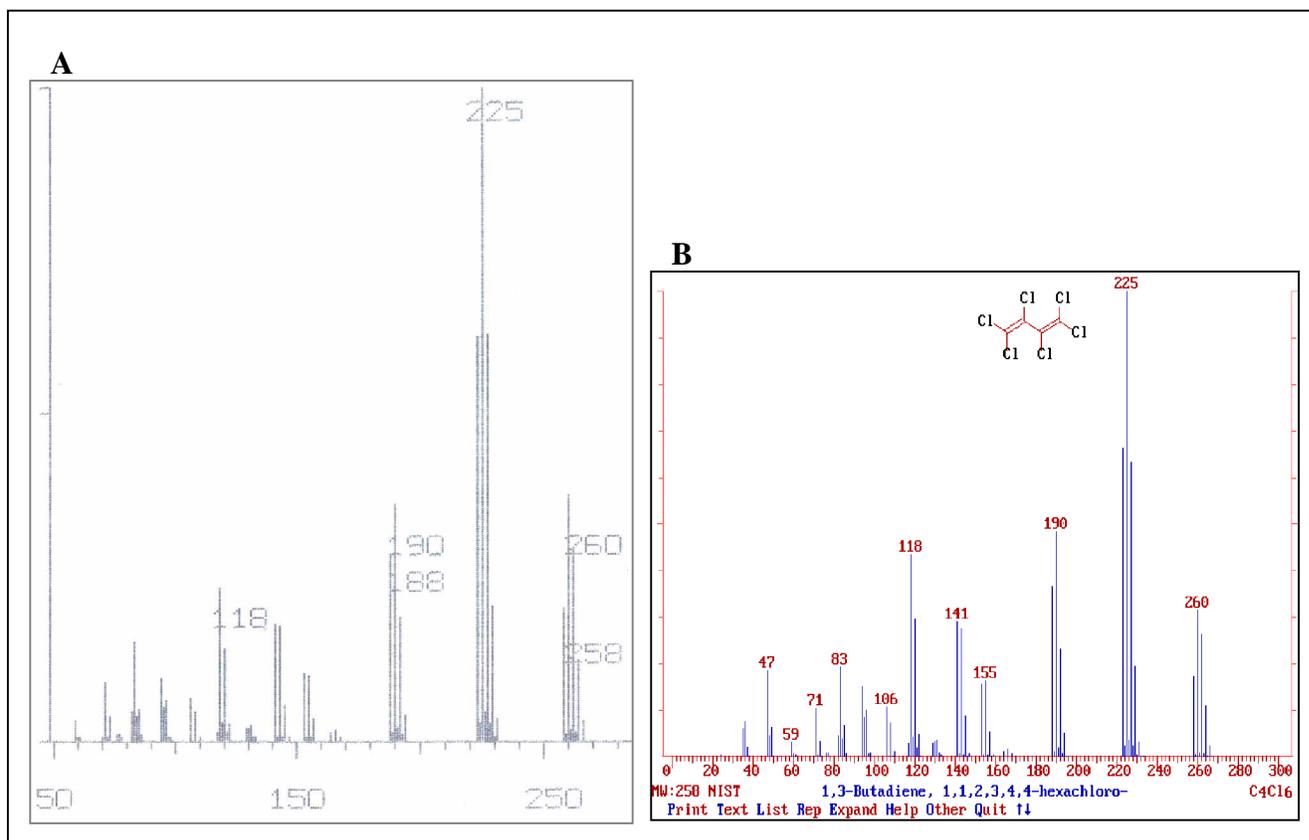
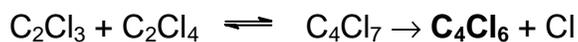


Figura 31: Espectro de massa do C_4Cl_6 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



Pico 5 – hexaclorobenzeno C_6Cl_6 : A figura 32 mostra o espectro de massa do referido composto.

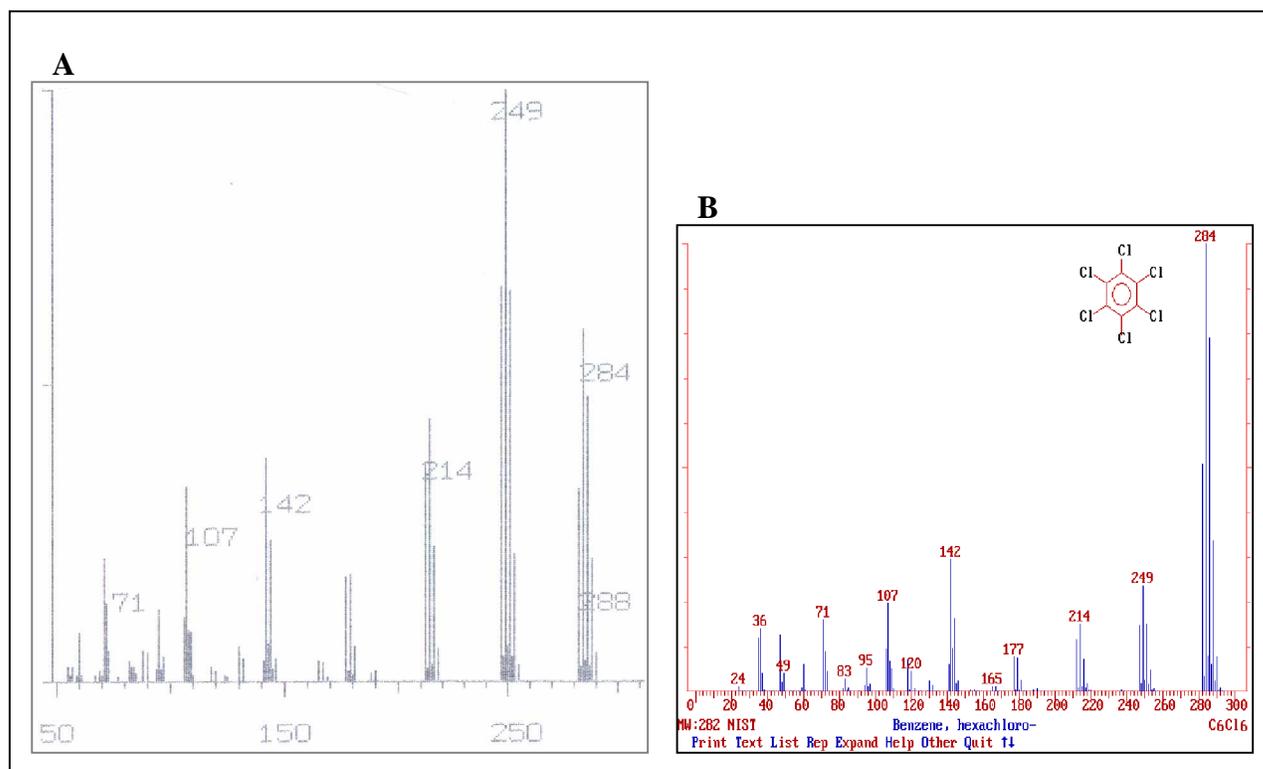
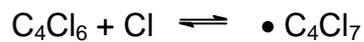
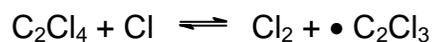
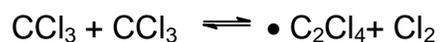
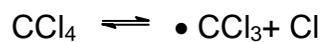
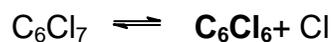
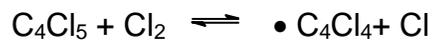
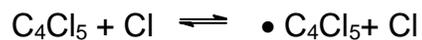
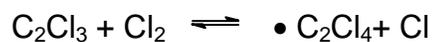


Figura 32: Espectro de massa do C_6Cl_6 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:





Pico 7: 1,2,3,4,5,5 – hexaclorociclopenta- 1,3 – dieno C_5Cl_6 : A figura 33 mostra o espectro de massa deste composto.

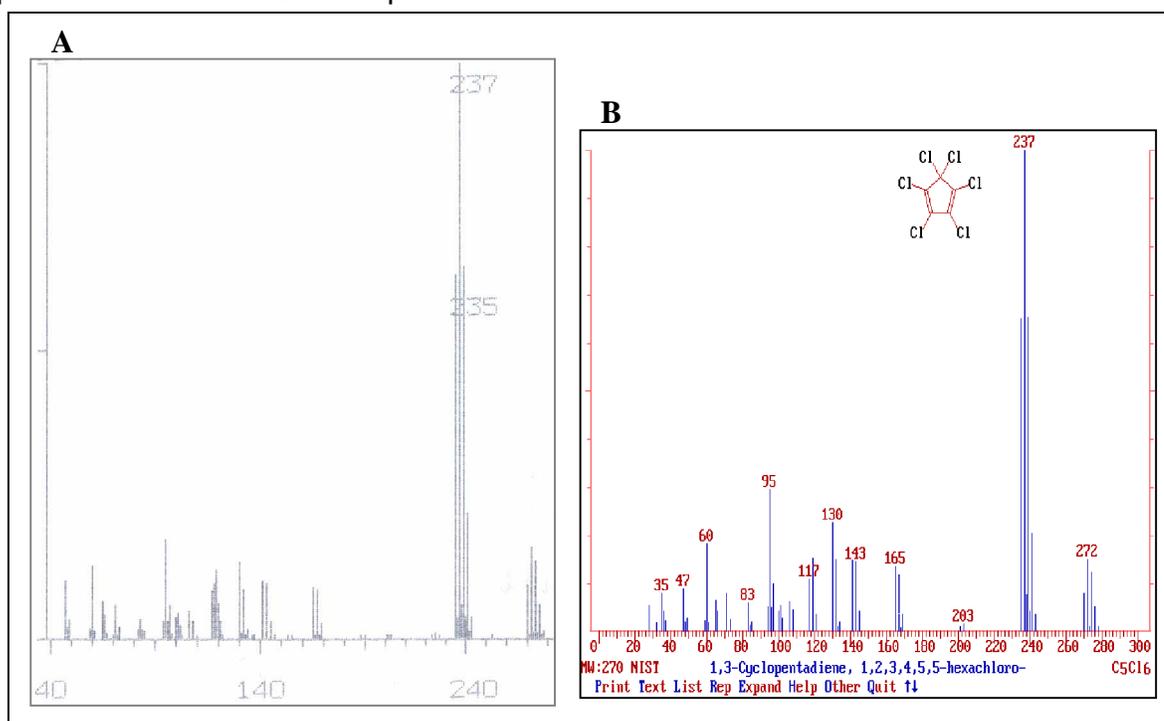


Figura 33: Espectro de massa do C_5Cl_6 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Não foram encontradas na literatura reações de pirólise de decomposição do CCl_4 que mostram a formação do composto 1,2,3,4,5,5 – hexaclaro-ciclopenta- 1,3 – dieno.

Pico 8 - octaclorociclopenteno C_5Cl_8 : A figura 34 mostra o espectro de massa deste composto.

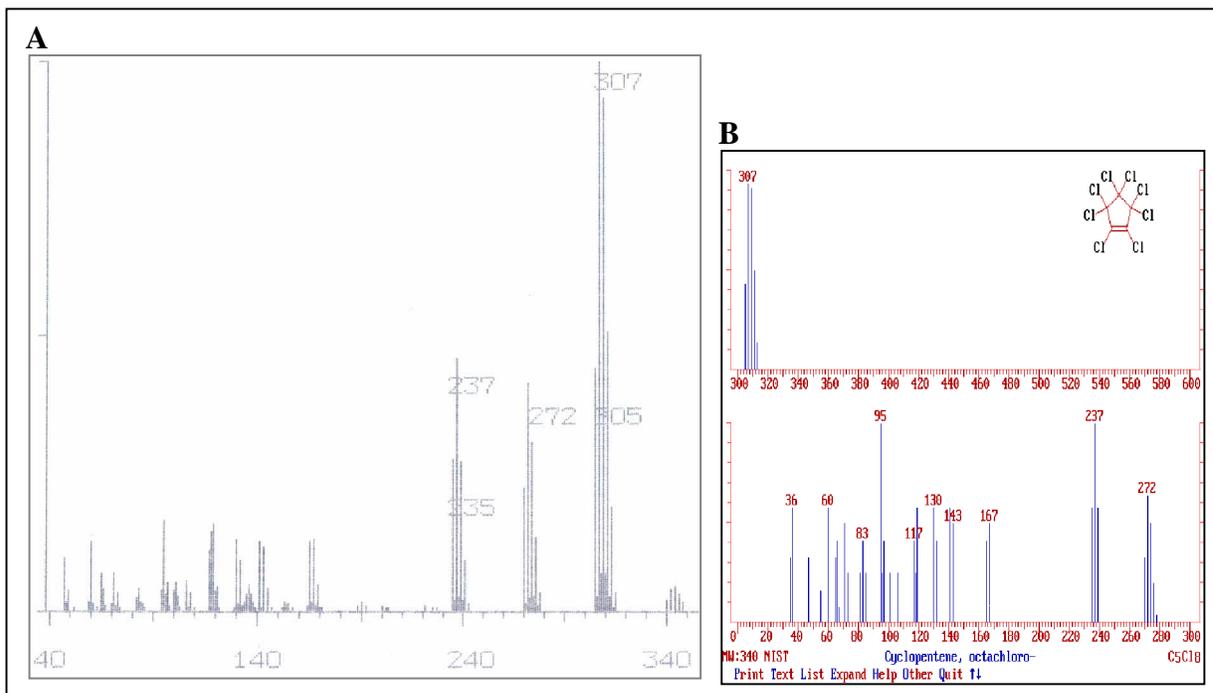
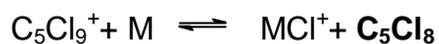
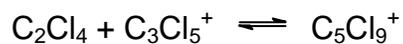
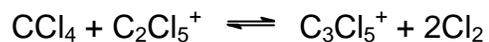
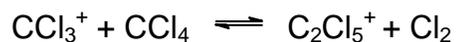
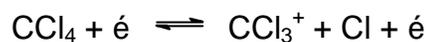


Figura 34: Espectro de massa do C_5Cl_8 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



Segundo Taylor et al¹⁸ sob condições pirolíticas a fissão da banda pode ocorrer a formação de intermediários reativos similares ($\bullet\text{CCl}_3$, $:\text{CCl}_2$). A tendência à estabilização geralmente provoca crescimento molecular¹⁹ formando compostos de maior massa molar como os obtidos.

Na zona central das tochas onde temperaturas da ordem de 6000K se fazem presentes, provavelmente o carbono encontra-se no estado gasoso. Entretanto, no interior da câmara de pós-pirólise, em regiões mais frias, ocorre a cristalização do mesmo, estruturalmente estes cristais são carbono na forma de grafite⁵⁴. Deste modo, a presença de grafite, vapores de tetracloreto de carbono, altas temperaturas e uma atmosfera redutora e rica em elétrons, justificariam a produção mesmo que em quantidades muito pequenas de: hexacloroetano; 1,1,2,3,4,4 hexaclorobuta- 1,3 - dieno; 1,2,3,4,5,5-hexaclorociclopenta-1,3- dieno.

Relatos da literatura afirmam¹⁶ que além da formação de grafite e gás cloro, cloroetileno e hexaclorobenzeno também são formados quando vapores de tetracloreto de carbono forem submetidos a campos elétricos em temperaturas da ordem de 1300K.

Comparando o cromatograma do branco da amostra padrão do CCl_4 com o cromatograma obtido nas amostra dos gases resultantes da pirólise, observou-se que houve redução na área e na intensidade do pico do composto, grande parte do CCl_4 foi decomposto em cloro gasoso e carbono sólido. A presença do cloro foi confirmada com testes de nitrato de prata realizados nos gases da pirólise borbulhados em meio aquoso ácido. Já o carbono sólido foi confirmado qualitativamente pelo enegrecimento da campânula do amostrador. Análises

química destes sólidos por energia dispersiva de raios X realizada no MEV (microscópio eletrônico de varredura) confirmaram a presença de carbono sólido e cloro adsorvido (figura 35). Este fato confirma a teoria de que a injeção direta da amostra na tocha do plasma, em função da alta densidade de energia proporcionada pelo plasma há o rompimento da estrutura molecular dos componentes individuais do resíduo em seus átomos constituintes⁴⁰.

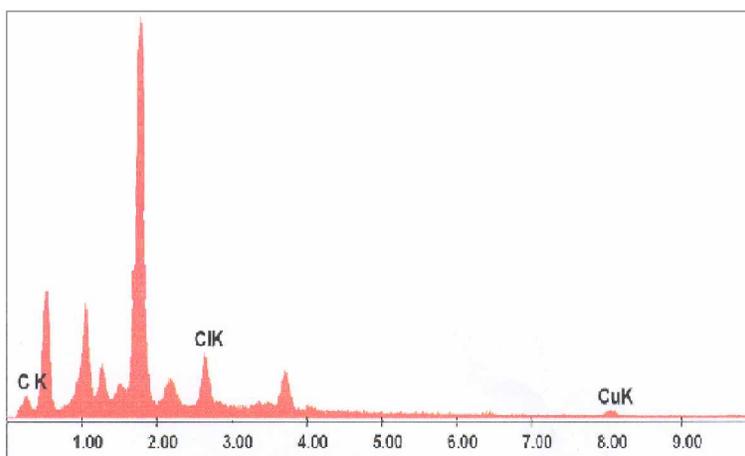


Figura 35: Análise química dos sólidos resultantes da pirólise do CCl₄ por energia dispersiva de raio X.

Entre os compostos formados não foi detectada a presença de dioxinas e furanos. Esta observação comprova a hipótese que em atmosfera redutora e em temperaturas acima de 1.400K, não ocorre a formação desses compostos¹⁴. Trabalhos anteriores que relatam o tratamento de resíduos organoclorados por plasma térmico^{14,45,55,56}, inclusive com tetracloreto de carbono^{6,57}, também confirmam ausência de dioxinas e furanos nos gases resultantes da pirólise. Porém não mostram a análise dos produtos formados pela pirólise desses organoclorados nem discussões sobre possíveis produtos formados pela pirólise térmica.

As análises dos gases resultantes da pirólise do tetracloreto de carbono foram repetidas várias vezes visando confirmar a reprodutibilidade dos resultados. O sistema sempre produziu os mesmos compostos. Através das análises realizadas com a TET mediu-se a altura dos picos de cada composto dos cromatogramas obtidos e calculou-se o desvio padrão e o desvio padrão relativo, os dados podem ser visualizados na tabela 6.

Tabela 6: Desvio padrão e desvio padrão relativo dos compostos formados na pirólise do CCl_4 na TET.

Compostos	Altura dos picos						Altura média	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
	4,0	5,2	6	8,0	7,3	6,10			
CCl_4	4,0	5,2	6	8,0	7,3	6,10	1,60	26,23	
C_2Cl_4	5,7	6,5	6,9	6,0	7	6,42	0,56	8,72	
C_2Cl_6	3,7	3,3	3,8	4,2	4,1	3,82	0,36	9,42	
C_5Cl_6	9,1	9,1	9,2	9,2	9	9,12	0,08	0,88	
C_6Cl_6	5,8	4,3	4,7	4,8	4,9	6,70	0,55	8,21	
C_5Cl_8	0,5	0,8	0,4	0,8	1,5	0,80	0,43	53,75	

Observa-se na tabela 6 que o desvio padrão da altura de todos os picos com exceção do CCl_4 ficou com valores abaixo de 1, confirmando que houve reprodutibilidade não só dos compostos formados mas também da quantidade dos mesmos observada na intensidade dos picos.

4.2.2. Clorofórmio

A pirólise do clorofórmio com a tocha TET, foi realizada nas condições otimizadas, descritas anteriormente. Os gases da pirólise foram analisados por CG-SM usando apenas a técnica de SPME. A figura 36 mostra os cromatogramas

obtidos da análise dos gases resultantes da pirólise do CHCl_3 , do branco do CHCl_3 e do branco do plasma.

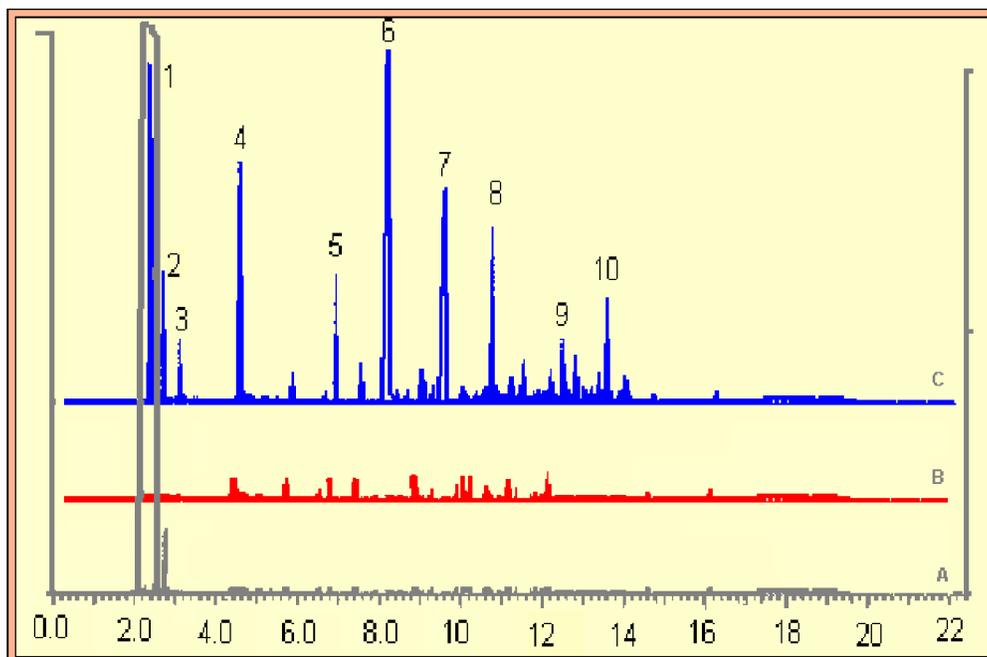


Figura 36: Cromatogramas das análises realizadas na TET com CHCl_3 : A – branco do CHCl_3 ; B – branco do plasma; C - gases resultantes da pirólise do CHCl_3 .

Os picos dos cromatogramas das análises realizadas na TET com CHCl_3 do branco do plasma presente na figura 36 quando identificados no CG-SM também foram caracterizados como sendo impurezas, não interferindo nos resultados das amostras dos gases da pirólise.

Para o teste do branco do clorofórmio, o mesmo passou pelo sistema de plasma (vaporizador, câmara de pirólise e amostrador de gases) com a tocha de plasma desligada, coletou-se a amostra com a fibra de SPME no amostrador de gases e analisou-se no GC-MS. Comparando o cromatograma A do branco da amostra padrão do CHCl_3 com o cromatograma C obtido nas amostra dos gases

resultantes da pirólise presentes na figura 36, observou-se uma redução na área e na intensidade do pico do composto, confirmando desta forma que ocorreu a eliminação parcial do clorofórmio.

Os picos presentes no cromatograma C visualizado na figura 39 referente a análise dos gases da pirólise do CHCl_3 foram numerados para efeito de identificação, sendo eles:

- Picos 1: clorofórmio
- 2: tetracloreto de carbono
- 3: tricloroetileno
- 4: tetracloroetileno
- 5: pentacloroetano
- 6: Hexacloroetano
- 7: 1,1,2,3,4,4 – hexaclorobuta-1,3-dieno
- 8: 1,2,3,4,5,5-hexaclorociclopenta-1,3-dieno
- 9: pentaclorobenzeno
- 10: 1,1,2,3,3,3-hexacloropro -1-peno.

Observa-se que a maior parte dos compostos encontrados nos gases resultantes da pirólise do CCl_4 também foram formados na pirólise do clorofórmio, inclusive o CCl_4 . Além do próprio clorofórmio os novos compostos formados foram: tricloroetileno C_2HCl_3 , pentacloroetano C_2HCl_5 , pentaclorobenzeno C_6HCl_5 e 1,1,2,3,3,3-hexacloropro-1-peno C_3Cl_6 . Os espectros de massa obtidos destes compostos estão presentes nas figuras 37, 38, 39, 40 e 41 juntamente com as possíveis reações de pirólise de decomposição do clorofórmio²⁴.

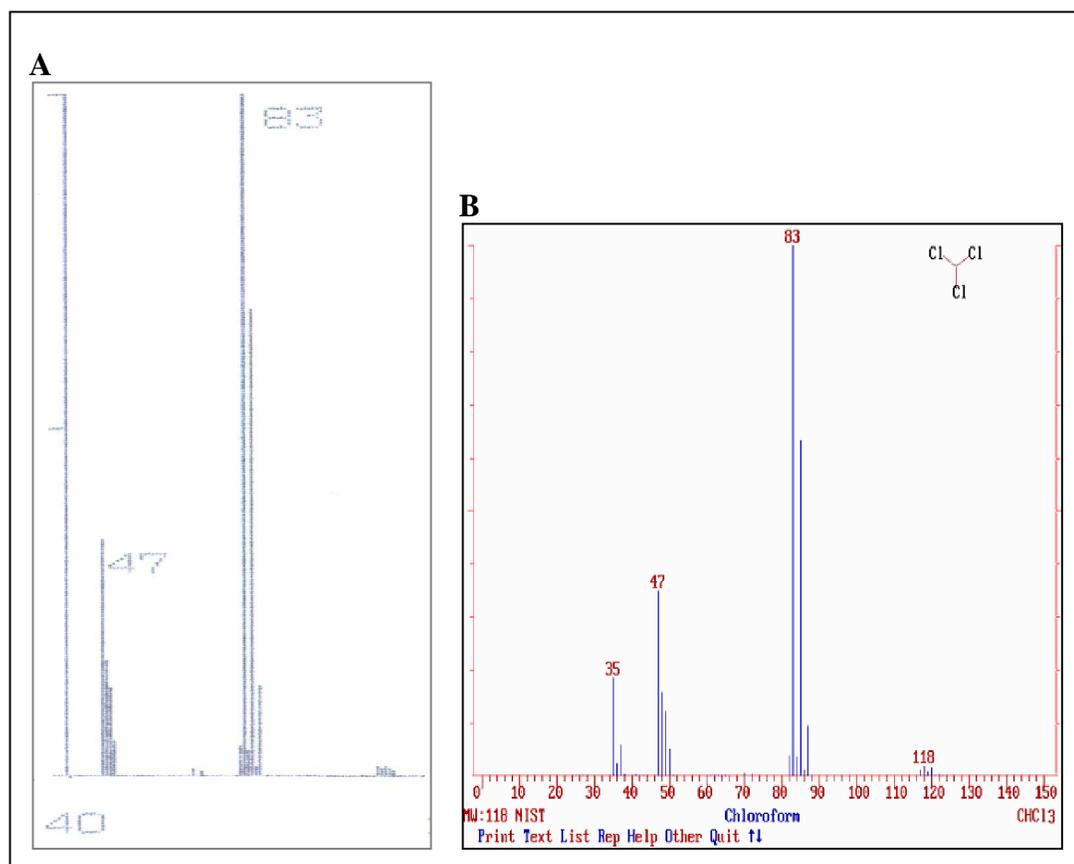


Figura 37: Espectro de massa do CHCl_3 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

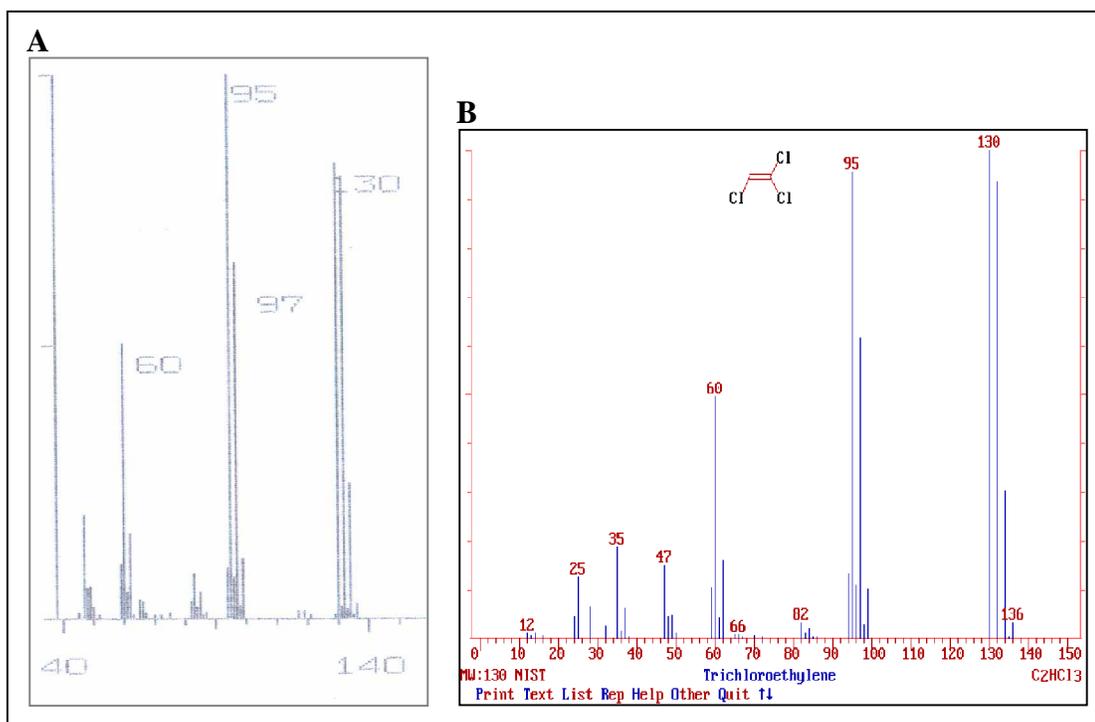
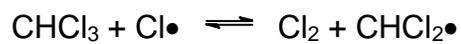
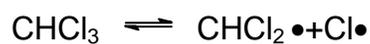
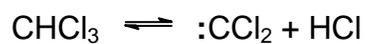


Figura 38: Espectro de massa do C_2HCl_3 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



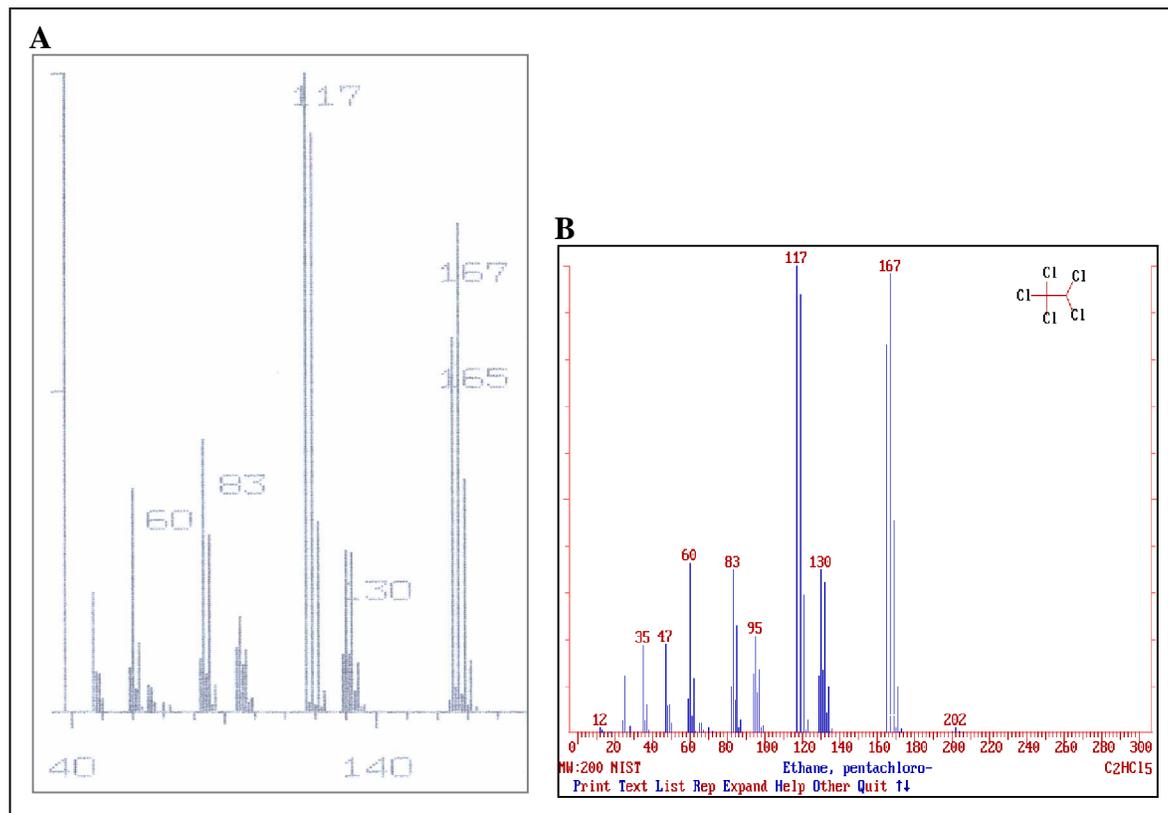
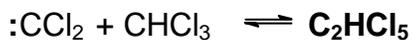
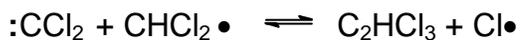
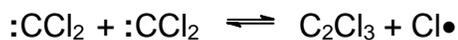
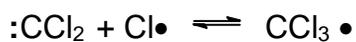
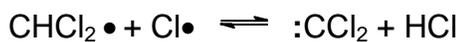


Figura 39: Espectro de massa do C₂HCl₅.A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



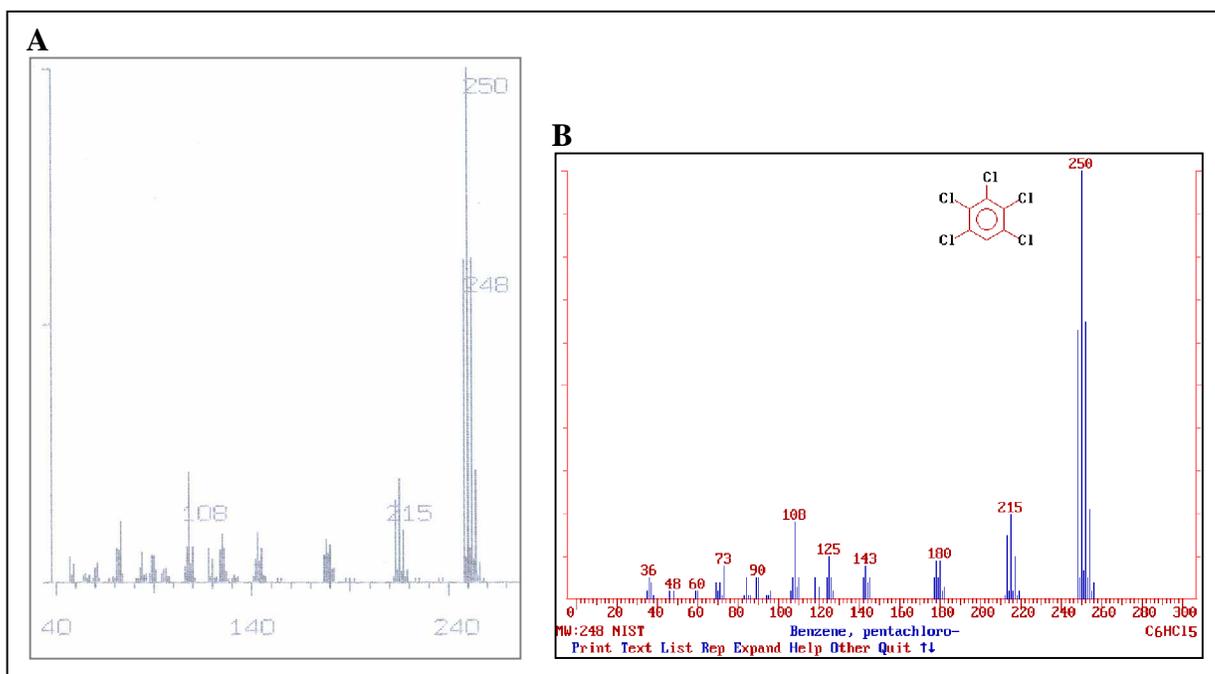


Figura 40: Espectro de massa do C_6HCl_5 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Não foram encontradas na literatura reações de pirólise de decomposição do $CHCl_3$ que mostram a formação do composto pentaclorobenzeno.

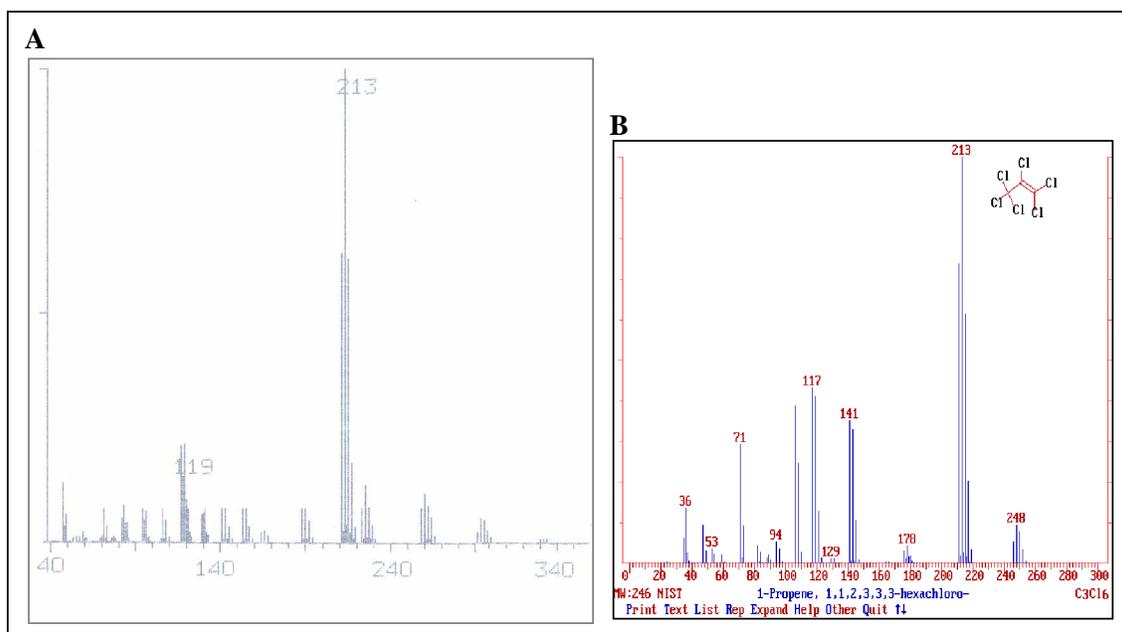
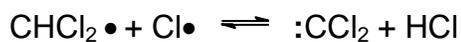
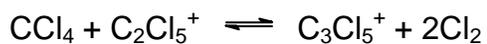
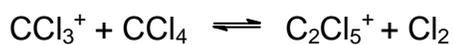


Figura 41: Espectro de massa do C_3Cl_6 . A: espectro obtido no GC-MS; B: espectro do banco de dados da Nist.

Reações de pirólise:



Como houve formação do CCl_4 :



Alguns compostos formados nos gases resultantes da pirólise do clorofórmio como o tetracloroetileno, hexacloroetano, tetracloreto de carbono e os

hidrocarbonetos clorados estão citados na literatura¹⁶ como sendo formados em processos pirolíticos do clorofórmio em temperaturas acima de 450°C. podendo produzir tetracloroetileno, hexacloroetano, tetracloreto de carbono, ácido clorídrico e um número de clorohidrocarbonos em menor quantidade. A formação de outros compostos encontrados como o 1,1,2,3,4,4-hexaclorobuta-1,3-dieno; 1,2,3,4,5,5-hexaclorociclopenta-1,3-dieno e 1,2,3,3,3-hexacloropro-1-peno pode ser justificada pela alta densidade de energia e pelas altas temperaturas proporcionadas pelo plasma que são bem superiores a 450°C, ficando em torno de 6000°C.

5. CONCLUSÕES

A maior eficiência na pirólise dos organoclorados estudados foi obtida com a tocha de eletrodo de tungstênio. Com ela foi possível se trabalhar com maiores quantidades de amostras além do eletrodo de tungstênio ser mais resistente a corrosão, aumentando a vida útil da mesma. A tocha operando dentro da câmara de vidro em ambiente fechado além de facilitar as análises dos gases evita o contato do operador com os gases formados pela pirólise. O modelo de tocha aqui apresentado opera com baixa vazão de amostra, entretanto, esta pode ser aumentada através da construção de unidades maiores e mais potentes e ou usando várias tochas em série.

O processo de pirólise a plasma mostrou-se eficaz na destruição dos compostos tetracloreto de carbono e clorofórmio devido à alta energia térmica alcançada pelo gás ionizado, possibilitando deste modo romper as ligações químicas cloro-carbono, reduzindo a carbono sólido e gás cloro.

Ambas as tochas se caracterizaram por operar com baixos custos quando comparadas ao uso de incineradores de grande porte em atmosfera oxidante. Além do que os métodos tradicionais não são adequados para algumas classes de resíduos como os organoclorados que podem gerar sub-produtos tão ou mais tóxicos do que os produtos de partida.

Ambas as tochas apresentaram simplicidade operacional e dimensões reduzidas, viabilizando a construção de equipamentos móveis para o tratamento de resíduos líquidos em pequena escala.

O emprego da técnica de SPME para pré-concentração dos gases gerados pelo processo, mostrou ser excelente para este tipo de análise pois possibilitou a detecção de espécies gasosas em nível de mg.L^{-1} , as quais não são detectados pela técnica de injeção direta usando a seringa gastight. A partir destes resultados pode-se concluir que a simples amostragem de uma certa quantidade de gás não é adequada para detectar pequenas quantidades de produtos formados no processo de pirólise.

O presente trabalho comprova a tecnologia do plasma térmico pode ser empregada para a eliminação de organoclorados não ocasionando a formação de dioxinas e furanos embora ocorra a formação de pequenas quantidades de novos compostos clorados, os quais podem ser eliminados através de processos pós-pirólise.

O trabalho desenvolvido possibilitou a conclusão de resultados importantes. Porém, como se trata de um trabalho pioneiro, muitas melhorias podem ser realizadas para aumentar a eficiência da tocha e aprimorar a parte analítica do sistema. Desta forma, sugerimos as seguintes rotas para o aprimoramento do trabalho: avaliar qualitativa e quantitativamente a possibilidade do emprego de tochas em série; pirolisar organoclorados que possuam oxigênio em seus átomos constituintes afim de verificar se ocorre a presença de dioxinas e furanos e avaliar o emprego de outros gases mais condutivos para a formação do plasma.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MENEZES, R. A. A; BESSA, I.; MENEZES, M. A. O plasma térmico – Solução final para os resíduos perigosos. In: SEMINÁRIO DE MEIO AMBIENTE, ABM- Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, p. 1-17, out. 1999.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, NBR 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação. Set.1987.
3. INCINERADORES. Disponível em: <<http://pessoal.mandic.com.br>> Acesso em: 25 jun. 2000.
4. O LIXO NO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO – LIMPURB (São Paulo). Lixo Problema: Solução. Disponível em <<http://www.prodiam.sp.gov.br/limpurb>>. Acesso em: 26 jun. 2000.
5. FREEMAN, H. M.; OLEXSEY, R. A.; OBERACKER, D. A.; MOUURNIGHAN, R. E. Thermal Destruction of Hazardous Waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.14, p. 103 -117, 1987.
6. STALEY, L. J. Hazardous Waste Decontamination with Plasma Reactors, **Environmental Science Technology**, p. 67-71, March/April 1990.
7. BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. W.H. Freeman and Company. New York- USA, 2000.
8. CHANG, J. S. Recent Development of Plasma Control Technology: A Critical Review. **Science and Technology of Advance Materials**, v.2, p. 571-576, fev. 2001.

9. GUPTA, A. K. Thermal Destruction of Cellulose and Surrogate Solid Waste. **Journal of Propulsion and Power**, p. 615-622. jul-ago 2000.
10. MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**; 2nd edition; CRC Press, 2001.
11. 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, oct. 2000.
12. ENVIRONMENT, HEALTH. Chemical Hygiene and Safety Plan. Berkeley Lab – Orlando. Disponível em http://www.lbl.gov/ehs/chsp/html/hazard_eval_.htm acesso em: 20 jun 2000.
13. HADID, I. K.; COHN, D. R.; VITALE, S.; BROMBERG, L. Economic Study of the Tunable Electron Beam Plasma Reactor for Volatile Organic Compound Treatment. **Journal of The Air & Waste Management Association**, v. 49, p. 225-228, fev. 1999.
14. KOSTIC, Z. G.; STEFANOVIC, P. L. J.; PAVLOVIC, P. B. Comparative Analysis of Polychlorinated Biphenyl Decomposition Processes in Air or Argon (+oxygen) Thermal Plasma. **Journal of Hazardous Materials**, v. 75, p. 75-88, jul. 2000.
15. EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE ON INCINERATION OF WASTE (COM/99/330), **Europe energy**, n 543, p. 1-23, set. 1999.
16. KIRK; OTHMER, **Chemical Technology Encyclopedia**, v. 5, 3^a Edição.

17. FERON, O; LANGLAIS, F; NASLAIN, R. In-situ Analysis of gas Phase Decomposition and Kinetic Study during Carbon Deposition from Mixtures of Carbon Tetrachloride and Methane. **Carbon**, v. 37, p.1355-1361, 1999.
18. TAYLOR, P. H.; DELLINGER, B. Thermal Degradation Characteristics of Chloromethane Mixtures. **Environmental Science Technology**, v. 22, p. 438-447, 1988.
19. TAYLOR, P. H.; DELLINGER, B. Pyrolysis and Molecular Growth of Chlorinated Hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, p. 9-29, 1999.
20. TAYLOR, P. H.; TIREY, D. A.; DELLINGER, B. A. Detailed Kinetic Model of the High-Temperature Pyrolysis of Tetrachloroethene. **Combustion and Flame**, v.104, p.260-271, 1996.
21. TAYLOR, P. H.; TIREY, D. A.; DELLINGER, B. The High-temperature Pyrolysis of Hexachloropropene: Kinetic Analysis of Pathways to Formation of Perchloro-arylbenzenes. **Combustion and Flame**, v.105, p.486-498, 1996.
22. TAYLOR, P. H.; TIREY, D. A.; DELLINGER, B. The High-temperature Pyrolysis of 1,3-Hexachloropropene. **Combustion and Flame**, v.106, p.1-10, 1996.
23. DELFOSSE, L.; MEJDOUB, N. E.; SOUZI, A. Experimental and Numerical Study of the Thermal Destruction of Hexachlorobenzene. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 47, p.77-94. 1998.
24. WU, Y. P.; WON, Y-S. Pyrolysis of Chloromethanes. **Combustion and Flame**. v. 122, p. 312-326, 2000.

25. GREENPEACE, 2002. Disponível em: <<http://www.greenpeace.com.br/toxicos>> Acesso em: 20 out. 2002.
26. EPA (1994). Risk characterization of dioxin and related compounds-draft. Washington, D.C.: Bureau of National Affairs. Maio, 1994.
27. DUWEL, U.; HERMAN, T.; PAPKE, O. Dioxinas e furanos no âmbito das medições e o impacto ambiental. 1999. Disponível em: <<http://umwetprograme.de/meioambiente99/tema01/duewel/text.html>> Acesso: em 10 out. 2002.
28. VALVERD, M. C. F. Avaliação dos Métodos de Disposição final de resíduos Sólidos Domiciliares – o caso das usinas de reciclagem com compostagem do município do Rio de Janeiro. **Tese para Obtenção de Grau de Mestre em Ciências em Planejamento Energético**. Rio de Janeiro, COPPE/ UFRJ, 1995.
29. MILANEZ, B. Análise da Indústria de Reciclado. UFRJ. Jan. 2000. Disponível em <<http://www.kmpress.com.br/jan0002.htm>> acesso em: 25 jun 2000.
30. CARVALHO, S. Usinas, solução para o lixo urbano? Disponível em <<http://www.rio.rj.gov.br/.comlurb/artigo1htm>> acesso em: 26 jun 2000.
31. PANTALONI, J; TADRIST, L. Etat de L'art Sur lês Techniques d'incineration des Dechets. 1996. Disponível em <<http://iusti.univ-mrs.fr/CRIN/Etat-incineration.html>> acesso em: 30 set. 2000.
32. INCINERATION PLANT. Disponível em: <<http://www.incinerationplant.com/plant.htm>> acesso em: 30 dez.2000.

33. AIR POLLUTION TECHNOLOGY BRANCH. Office of Research and development. Disponível em <<http://www.epa.gov/crb/aptb/hazwaste.htm>> acesso em: 30 set. 2000.
34. WASTE TREATMENT TECHNOLOGY IN JAPAN. Drying, Incineration And Melting. Disponível em: <http://210.167.220.45/CTT_DATA/WASTE?WASTE_3html/waste-057htm> acesso em: 30 dez. 2000.
35. PLASMA PHYSICS. *Encyclopedia of Science & Technology*. McGraw Hill, v. 14. p.11.
36. STALEY, L. Site Demonstration of Retech Plasma Centrifugal Furnace: The Use of Plasma to Vitrify Contaminated Soil. **Air & Management Association**, v. 42, n.10, p. 1372-1376. 1992.
37. SILVA, W. T. Plasma. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/jovemcientista/plasmahtml>> acesso em: 04 ago. 2001.
38. BONIZZONI, G.; VASSALLO, E. Plasma Physics and Technology: Industrial Applications. **Vaccum**. v. 64. p. 327-336. Jan. 2002.
39. BOULOS, M.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. **Fundamentals and Applications. Thermal plasma**, v. 1, 1995.
40. IWAO, T.; INABA T. Treatment of Waste by dc Arc Discharge Plasma. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, nº5, p.684-692. October 2000.

41. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência. 2000.
42. REED, T. B. Induction-Coupled Plasma Torch. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n.5, p. 821-824. May, 1961.
43. GREENFIELD, S.; JONES, I. L.; BERRY, C. T. High-pressure Plasma as Spectroscopic Emission Sources. **Analyst**, v. 89, p. 713-720, nov. 1964.
44. WENT, R. H.; FASSEL, V. A. Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source. **Analyst**. v. 89, 1964.
45. WANG, Y. A.; LEE, W. J.; CHEN, C. Y.; HSIEH, L. T. Decomposition of Dichlorodifluormethane by adding Hydrogen in a Cold Plasma System. **Environmental Science Technology**, v.33, p. 2234-2240. 1999.
46. WATANABE, T.; TONOIKE, N.; HONDA, T.; KANZAWA, A. Flow, Temperature and Concentration Fields in Reactive Plasma in a ICP RF Discharge- Characteristics in Argon-Oxygen and Argon-Nitrogen Thermal Plasmas. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 24, n.1, p. 25-32, 1991.
47. CHAPMAN, C. D.; WILLIAMS, J. K.; IDDLES, D. M.; HEANLEY, C. P. Plasma treatment of Waste Materials. **Tetronics Research and Development Co.** jan.1995.
48. TIG POP 200 - Fonte Básica para Soldagem. **Manual de Instruções**. Rio de Janeiro-2000.
49. MALISHEV, A.; NIKOLAIV, G.; SHUVALOV, Y. **Tecnologia de los metales**. Editorial MIR. Moscou. 1967.

50. EISERT, R.; LEVSEN, K. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water. **Journal of Chromatography A**, v. 733, 143-157, 1996.
51. MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography. **Analytical Chimica Acta**, v. 284, 265-273, 1993.
52. LORD, H.; PAWLISZYN, J. Evolution of solid-phase microextraction technology – A review. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p.153-193, 2000.
53. MARGOSHES, M.; SCRIBNER, B. F. The plasma jet as a Spectroscopic Source. **Spectrochimica Acta**, v. 15, p.138-145, 1959.
54. MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E. J. **Química Geral Superior**, Interamericana (ed), Rio de Janeiro, 1979.
55. SEKIGUCHI, H.; HONDA, T.; KANZAWA A. Thermal Plasma Decomposition of Chlorofluorocarbons. **Plasma chemistry and Plasma Processing**, v.13, n. 3, p. 463-478, 1993.
56. Kim, S. W.; Park, H. S.; Kim, H. J. 100kW Steam Plasma Process for treatment of PCBs (polychlorinated biphenyls) Waste. **Vacuum**, v. 70, p. 59-66, 2003.
57. Han, Q. Y.; Zhuang, Q. D.; Heberlein, J. V. R.; Tormanen, W. Thermal Plasma Destruction of Hazardous Waste with Simultaneous Production of Valuable Coproducts. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management**, v. 11, p.135-143, 1995.

ANEXOS

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS:

Congresso: XXVI Congresso latino-americano de química/27ª Reunião anual da sociedade brasileira de química.

Apresentação de trabalhos:

1. Eliminação de organoclorado em câmara de pirólise a plasma (painel).

Local: Salvador- BA.

Período: maio/2004.

Congresso: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Apresentação de trabalho: Pirólise de resíduos líquidos por plasma térmico(painel).

Local: Joinville- SC.

Período: 14/09/03 a 18/09/03.

Congresso: 12º encontro nacional de química analítica ENQA.

Apresentação de trabalhos:

1. Desenvolvimento de uma Câmara de Pirólise a Plasma para Eliminação de Resíduos Líquidos de Laboratórios.
2. Aplicação da Microextração em Fase Sólida para Monitoramento dos Gases Resultantes da Pirólise por Plasma Térmico.

Local: São Luiz- Maranhão.

Período: 14/10/03 a 18/10/03.

Congresso: 26ª Reunião anual da sociedade brasileira de química.

Apresentação de trabalho(painel): Pirólise de Resíduos químicos por plasma térmico.

Local: Poços de Caldas - MG.

Período: 25/05/03 a 29/05/03.

Congresso: I Congresso Brasileiro do carbono.

Apresentação de trabalho(oral): Pirólise de Resíduos Líquidos organoclorados por plasma cc.

Local: UNIMEP - Piracicaba - SP.

Período: 18/11/03 a 20/11/03.

Congresso: VIII encontro de química da região sul.

Apresentação de trabalho(oral): Incineração de Resíduos Químicos.

Local: UNISC - Santa Maria - RG.

Período: 08/11/00 a 10/11/00.

Congresso: I SEPEX – UFSC.

Apresentação de trabalho(painel): Incineração de Resíduos Químicos.

Local: UFSC - Florianópolis - SC.

Período: 14/11/00 a 18/11/00.

Congresso: I Encontro Nacional de Segurança em química.

Local: UNICAMP - Campinas - SP.

Período: 08/10/00 a 10/10/00.

ARTIGOS:

CUBAS Leal Vieira, A. DEBACHER, Nito. SOUSA Gonçalves, I. “Pyrolysis of carbon tetrachloride by thermal plasma technology”, *JBCS- Journal Brazilian chemical society*, aceito sob revisão em 10/2003.

CUBAS Leal Vieira, A. DEBACHER, Nito. SOUSA Gonçalves, I. CARASEK, Eduardo. “Application of Solid Phase Microextraction for the Monitoring of Gases Resulting from Thermal Plasma Pyrolysis”, *Chromatographia*, jul-2004.