

OXIDAÇÃO DO MONOXIDO DE CARBONO POR SISTEMA DE OZÔNIZAÇÃO

OXIDATION OF CARBON MONOXIDE BY OZONATION SYSTEM

Ubirajara Grieco Junior

*Especializando em Química Ambiental, Especialista MBA em Perícia e Auditoria Ambiental,
Tecnólogo em Gestão Ambiental e Técnico em Química Industrial*

Sonia Bakonyi

Bióloga, mestrado e doutorado em Geografia pela Universidade Federal do Paraná.

RESUMO

A preocupação ambiental com os índices atuais de emissões atmosféricas originadas pelo contexto industrial vem promovendo pesquisas na obtenção de mecanismos de desenvolvimento limpo, direcionados por uma legislação ambiental cada vez mais restritiva para o controle da qualidade do ar. Com um condicionamento compulsório para consumo de energia térmica nos mais diversos processos industriais, o subproduto deste consumo ocasiona emissão de poluentes gasosos como CO_x, NO_x e SO_x. A limitação técnica para uso de uma matriz energética mais limpa no momento desenvolveu uma condição reativa de controle para as emissões atmosféricas por meio da aplicação de ozônio e sua ação oxidante decompondo os poluentes em estruturas químicas simples e oxigênio, reduzindo significativamente o impacto ambiental.

Palavras Chaves: Emissões atmosféricas, oxidação, ozonização, monóxido de carbono.

ABSTRACT

The environmental concern with its current rate of atmospheric emissions caused by industrial context has been promoted research in obtain clean development mechanisms, driven by environmental legislation increasingly restrictive for the control of air quality. With a conditioning compulsory for thermal energy consumption in various industrial processes, the byproduct of this consumption causes emission of gaseous pollutants such as CO_x, NO_x and SO_x. A technical limitation for use of a clean energy matrix at the time developed a reactive condition control for air emissions, through the application of ozone and its oxidizing action decomposing pollutants in simple chemical structures and oxygen, significantly reducing the environmental impact.

Key-Words: Air emissions, oxidation, ozonation, carbon monoxide.

INTRODUÇÃO

De acordo com CARDOSO, ROCHA E ROSA (2004), o estudo das emissões, transformações e a contabilização das quantidades dos materiais envolvidos em cada uma das etapas no ciclo de um elemento constituem uma das áreas científicas que está longe de alcançar seus objetivos. Nossa atmosfera pode ser considerada como um macro reator químico, pois contém diversos compostos reativos tanto reagentes quanto catalisadores, dependendo do comprimento de onda da luz ultravioleta (UV) emitida, tempo de reação e absorção magnética. Este tempo de residência da reação é um valor médio de referência modificado de acordo com a vibração térmica, pressão e condições ambientais. As quantidades de Carbono(C) emitidas para a atmosfera, originadas da combustão de fontes não renováveis para obtenção de energia ocasionam um índice de aumento no aquecimento térmico do planeta, em função ao aumento destas emissões. (LISBOA, 2007). Segundo PRETTO (2004), este aquecimento global proporciona o estudo e desenvolvimento de substâncias e agentes químicos com potencial oxidante para mitigar e controlar as concentrações de Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO₂) na atmosfera do planeta, principais gases residuais originados durante o processo de obtenção da energia térmica. O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro cuja concentração é aumentada ou reduzida pela eficiência da combustão completa de combustíveis contendo carbono. (BAIRD, 2002). A oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza (CANELA; JARDIM, 2004). Segundo Neumann e Quina (2002) comparado aos halogênios, principalmente ao Cloro (Cl), e outros elementos químicos com ação oxidante, a molécula de Ozônio (O₃) oferece muitas vantagens, desde sua obtenção originada por uma produção mais limpa, ao subproduto da reação, o Oxigênio (O₂).

De acordo com Kechinski (2007) os geradores de O₃ são relativamente simples, incluindo gerador, tanque de contato, monitoramento da concentração do gás e sistema de exaustão sendo obtido do próprio ar por meio de descarga elétrica ou luz ultravioleta não podendo ser estocado. Este trabalho investigou a hipótese de redução das emissões atmosféricas industriais de Monóxido de Carbono (CO) originárias de fontes

estacionárias fixas através da oxidação por O₃, e para tanto se avaliou a eficiência do O₃ como agente oxidante e sua estabilidade na redução das emissões de CO desenvolvendo um equipamento para veicular operacionalmente a ação do O₃ sobre o CO, padronizando um procedimento operacional para o processo de oxidação de CO em CO₂.

O O₃ é um gás formado por três átomos de O₂. Dois átomos de O constituem a molécula de O₂ presente no ar que respiramos. O terceiro átomo muito instável pode desligar-se facilmente do O₃ para se ligar a moléculas de outras substâncias orgânicas, alterando sua composição química (KECHINSKI, 2007). Segundo Neumann e Quina (2002), o estado alotrópico da molécula de O₂ é formado pela ação fotoquímica decorrente dos raios UV sobre as moléculas de O₂. Esses raios são suficientemente intensos para dissociar os dois átomos que compõe a molécula de O₂, produzindo assim o oxigênio atômico (O') com as moléculas de O₂ dissociadas em átomos livres ionizados, recombina-se com as moléculas de O₂ para formar o ozônio (O' + O₂ = O₃). Segundo Baird (2002), o O₃ na temperatura ambiente se apresenta fisicamente como um gás incolor à levemente azulado, devido à intensa absorção de luz vermelha, atingindo coloração azul-escura quando transita para o estado líquido, situação em que obtém propriedades explosivas. Possui também odor caracteristicamente forte, asfixiante e rapidamente detectável em concentrações baixas a partir de 0.02 Partes por Milhão (PPM), com solubilidade lenta e limitada em água, dependendo da faixa de vibração térmica para aumentar seu potencial de solubilidade, e podendo se solubilizar nestes casos mais rapidamente que o O₂ que perde solubilidade quando aumenta a temperatura.

O O₃ esta entre os oxidantes naturais mais reativos, considerado mais fraco apenas que o Flúor (F₂), reagindo muito mais rapidamente que o O₂ na oxidação dos elementos (KECHINSKI, 2007). Apresenta condições físico-químicas ideais para aplicação em processos industriais que demandem oxidação, como tratamento de efluentes e controle de emissões atmosféricas. (CARDOSO; ROCHA E ROSA, 2004). Seu mecanismo de ação é interativo com os mais diversificados poluentes, e ainda possui uma capacidade de controle e redução da carga biológica agindo como eficiente biocida na eliminação de bactérias, bacilos e fungos (KECHINSKI, 2007). Após a reação, a molécula de O₃ decompõe-se em O₂ novamente (NEUMANN; QUINA, 2002). O O₃ pode ser produzido artificialmente

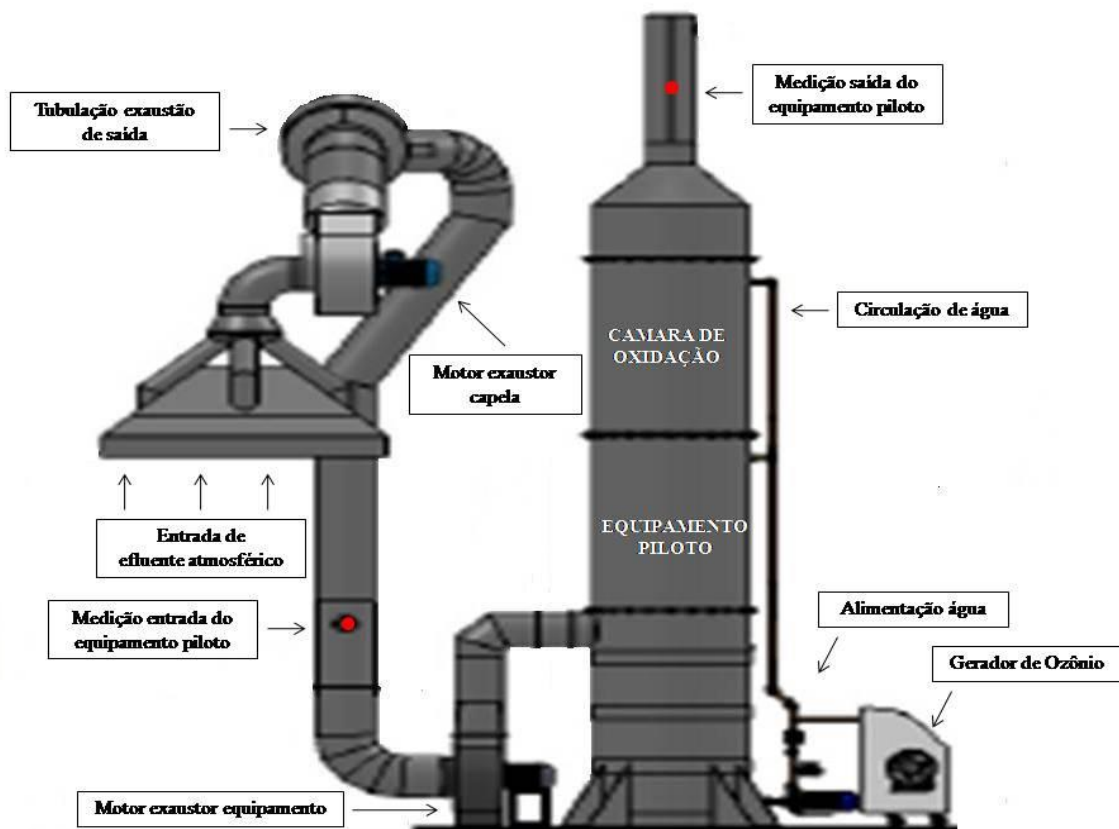
pelo processo de eletrólise² onde a passagem de O₂ em ambiente com descarga elétrica contínua pode produzir concentrações de 05 a 100 g O₃/m³.

(www.o3r.com.br/sobreozonio1.html).

Finalmente deve-se destacar que enquanto a velocidade de produção de ozônio a partir de oxigênio depende apenas das concentrações de O₂, O₃, luz UV e potencial elétrico para reações de eletrólise, em geral, o contexto químico se torna mensurável pelo grau de oxidação. Quando a velocidade de produção de uma espécie química é igual sua velocidade de consumo, diz-se que a mesma encontra-se em estado estacionário, já que sua concentração não varia com o tempo. (BAIRD, 2002).

O experimento foi realizado em um equipamento cilíndrico constituído de Policloreto de Vinila (PVC) rígido e soldado, devido a alta reatividade do O₃ com a maioria dos metais e outros componentes como anéis de vedação, selos mecânicos, borrachas, polimeros, etc. A figura 01 abaixo é o protótipo do equipamento desenvolvido para o experimento. A medição dos gases provenientes do processo de combustão foi efetuada com o analisador portátil de gases UNIGAS 3000+, fabricado pela Eurotron Italiana e representada no Brasil pela Ecil Ltda. O princípio de medição se baseia no uso de células eletroquímicas.

Figura 01: Protótipo do equipamento



*Equipamento piloto para oxidação química

O seguinte procedimento foi adotado para a realização da amostragem de medição:

- a) Ajuste do analisador em função do processo (seleção do tipo de combustível queimado no equipamento e definição da concentração referencial de oxigênio- Or);
- b) Instalação da sonda no local de amostragem (ponto de emissão para a atmosfera). Escolheu-se uma localização sem turbulência;
- c) Admitido intervalo de tempo para equiparação da temperatura da sonda com a temperatura dos gases no ponto de emissão;
- d) Início da amostragem. Os valores medidos pelo analisador são registrados e impressos dentro de um determinado intervalo de tempo.

Os testes foram estartados com o gerador de O₃ calibrado na vazão de 5g.L/min em regime de vazão fixa. Este gerador realiza a adução de O₂ para o sistema em um tubo (dielétrico), no qual a passagem de O₂ entra em contato com uma descarga elétrica constante, gerada através de um transformador, dissociando e ionizando a molécula de O₂ para o seu estado alotrópico de O₃. A seguir a molécula de O₃ é succionado pelo sistema e entra em contato com o efluente atmosférico, que é direcionado para dentro do lavador de gases entrando em contato com a água que esta recirculando, com vazão controlada por uma bomba mantendo sempre o mesmo volume e vazão de agua dentro do equipamento. Um sistema de chicanas foi desenvolvido para retenção dos gases em contato com a água (H₂O) e O₃. O tempo de meia-vida (half-life) do O₃ na fase gás é estimado de 20 à 30 minutos nas Condições Normais de Temperatura e Pressão(CNTP), onde o tempo de reação é diretamente proporcional a temperatura concentração do gás no ambiente.

Foi observada que a half-life do O₃ dissolvido na água dentro do equipamento é de aproximadamente 15 minutos e tem um decaimento proporcional a elevação da vibração térmica. Observe a tabela 01 abaixo:

Tabela 01 – Half-life nas Condições Normais de Temperatura e Pressão

TEMPERATURA	HALF LIFE	PRESSÃO ATMOSFÉRICA
13 °C	9 min	760 mmHg
26 °C	1,25 min	760 mmHg
32 °C	0,25 min	760 mmHg

Fonte: <http://www.ozonio.net/SobreOzonioEfeitos.aspx>;

Durante o desenvolvimento do teste, foi considerada a variação de matéria-prima durante o processo e a relação da temperatura de operação, para dimensionamento do tempo de reação do agente oxidante sobre o efluente atmosférico industrial.

RESULTADOS OBTIDOS

Foram realizados 02 testes com o gerador de O₃ calibrando o equipamento e o volume do agente oxidante em uma vazão fixa, variando a concentração estequiométrica dos gases em função da vazão diferencial do efluente atmosférico. Foi testada a aplicação de O₃ ajustando faixas de pH entre ambiente ácido e ambiente alcalino, observando o comportamento de reação dos gases em estudo. Como observado nos resultados do teste 02, tanto em pH ácido (saída somente com adição de ozônio) quanto em pH alcalino (saída após adição de radicais oxidrilas) a eficiência de redução no teor de CO foi baixa e pouco significativa. Observe a tabela 02 abaixo:

Tabela 02 - TESTES OXIDAÇÃO - EQUIPAMENTO PILOTO - SETEMBRO 2011													
DATA	LOCAL DE MEDIÇÃO	AGENTE		pH solução	T _{gás} (°C)	CO med (ppm)	O ₂ med (%)	O ₂ ref (%)	CO corrigido (ppm)	CO corrigido (mg/Nm ³)	CO médio (mg/Nm ³)	EFICIÊNCIA	
		RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA	O ₃										
02/SET	ANTES DO LAVADOR	*	*	*	39,1	159	20,6	17	1590	1988	2010	*	
					42,2	160	20,6	17	1600	2000			
					44	161	20,6	17	1610	2013			
					45	162	20,6	17	1620	2020			
					46,6	162	20,6	17	1620	2020			
	DEPOIS DO LAVADOR	X	X	>7	17,9	99	20,5	17	792	990	995	50,50%	
					17,9	100	20,5	17	800	1000			
	05/SET	ANTES DO LAVADOR	*	*	*	43,6	162	20,7	17	2160	2700	2787	*
						46	169	20,7	17	2253	2817		
						47,7	173	20,7	17	2307	2883		
49,4						169	20,7	17	2253	2817			
50,4						163	20,7	17	2173	2717			
DEPOIS DO LAVADOR		X	X	1,5	ND	163	20,6	17	1630	2038	2050	26,40%	
					ND	168	20,6	17	1680	2100			
					ND	160	20,6	17	1600	2000			
					ND	165	20,6	17	1650	2063			
					ND	164	20,6	17	1640	2050			
DEPOIS DO LAVADOR		X	X	10,3	22,6	191	20,6	17	1910	2388	2266	18,70%	
					23,4	194	20,6	17	1940	2425			
					23,8	203	20,6	17	2030	2538			
					23,9	203	20,5	17	1624	2030			
					24,1	195	20,5	17	1560	1950			

Fonte: o pesquisador.

No teste do dia 05 de setembro, por problema de calibração da sonda térmica não foram considerados os valores de temperatura encontrados como confiáveis sendo os mesmos desclassificados.

Foi observado também que o pH próximo da neutralidade possibilitou maior reatividade do oxidante resultando em maior eficiência na redução da concentração de CO.

CONCLUSÃO

Em uma primeira análise dos resultados obtidos concluiu-se que o O₃ pode ser utilizado como oxidante para tratamento de efluentes atmosféricos. De acordo com os resultados obtidos na tabela 02, a reatividade iônica da molécula rompe as ligações oxidando o CO à CO₂ e O₂ reduzindo significativamente sua concentração em até 50,50%. Considerando que a maior redução de CO foi obtida com a menor temperatura de saída do gás com 17,9 °C, altas concentrações e dosagens criteriosas de O₃, não surtiram o efeito esperado, sendo observado a necessidade de controlar a faixa térmica das emissões residuais após a saída do processo, anterior ao contato com O₃ confirmando a influência da *half life* no resultado final dos testes. Como sua *half life* é condicionada em função da temperatura do processo, o tempo de oxidação para reação com CO é diretamente proporcional à relação estequiométrica entre temperatura e concentração, o que se apresentou como fator limitante na eficiência de O₃ para redução de CO nas emissões atmosféricas do processo em estudo.

REFERENCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. **Poluição do ar - Terminologia – NBR 8969**. Rio de Janeiro, 1985.

BAIRD, C. **Química Ambiental**; RÉCIO, M.A.L.; CARRERA, L.C.M. 2.ed. Porto Alegre. Bookman 2002.

KECHINSKI, C.P. **Avaliação do uso de ozônio e de outros tratamentos alternativos para a conservação do mamão-papaia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

M. C. CANELA; W. F. JARDIM. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Caderno Tematico, Vol.01. Universidade Estadual de Campinas

M. G. NEUMANN; F. H. QUINA. **A fotoquímica no Brasil**. Química Nova, nº 25, 2002, p. 34-38.

LISBOA, M.H. **Controle da poluição atmosférica**. Meteorologia e dispersão atmosférica, cap.4. Montreal, 2007.

PRETTO, A. **O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COV na atmosfera da cidade de São Paulo**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

ROCHA, J.C. **Introdução a Química Ambiental**; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A.; Porto Alegre. Bookman 2004.

Disponível em: <http://www.o3r.com.br/sobreozonio1.html>. Acesso em 18/01/2012

Disponível em: <http://www.ozonio.net/SobreOzonioEfeitos>. Acesso em 18/01/2012.