

DEGRADACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EMPLEANDO TECNOLOGÍA DE PLASMA

Nadia ESTRADA MARTÍNEZ^{1*}, Marquidia PACHECO PACHECO², Ricardo VALDIVIA BARRIENTOS²,
Joel PACHECO SOTELO² y Reina GARCÍA ESTRADA¹

¹ Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Fraccionamiento La Virgen, Metepec, Estado de México
CP 52149, México

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac,
Estado de México CP 52750, México

*Autora responsable: nadiaemz@yahoo.com.mx

(Recibido mayo 2012, aceptado mayo 2013)

Palabras clave: plasma no térmico, descarga de barrera dieléctrica

RESUMEN

El presente trabajo expone el estudio electro-químico realizado durante el tratamiento del dióxido de azufre (SO₂) empleando plasma no térmico acoplado a un lecho de nanoestructuras de carbono para mejorar el proceso de remoción y adsorber los ácidos generados durante la degradación; las eficiencias de degradación obtenidas son superiores al 80 %. El plasma no térmico es generado mediante una descarga de barrera dieléctrica (DBD). La investigación se desarrolló mediante un análisis de la cinética química del proceso y un estudio experimental de la degradación, monitoreando en cada experimento las señales eléctricas y la influencia de las nanoestructuras para establecer las condiciones óptimas de degradación. Se compararon los resultados teóricos y experimentales a fin de concluir si el modelo propuesto para la degradación es correcto.

Key words: non-thermal plasma, dielectric barrier discharge, sulfur dioxide

ABSTRACT

This paper presents the electro-chemical study performed for sulfur dioxide (SO₂) treatment using non thermal plasma coupled to a nanostructured fluid bed enhancing the toxic gas removal and the adsorption of acids formed during plasma treatment, more of 80 % of removal was obtained. Non thermal plasma was ignited by dielectric barrier discharge (DBD). The research was developed through an analysis of the chemical kinetics of the process and experimental study of degradation; in each experiment the electrical parameters and the influence of carbon nanostructures were monitored to establish the optimal conditions of degradation. We compared the theoretical and experimental results to conclude whether the proposed model is correct for degradation.

INTRODUCCIÓN

El resultado de desarrollos y procesos tecnológicos ha originado el incremento de diversas formas de contaminación, alterando el equilibrio ambiental. Los óxidos de azufre (dióxido de azufre SO_2 y trióxido de azufre SO_3) son considerados contaminantes altamente dañinos debido a sus efectos adversos al ambiente, como la formación de lluvia ácida, acidificación de cuerpos de agua y en seres humanos, los daños se ven reflejados en vías respiratorias (Ferris *et al.* 2001).

El azufre presente en combustibles no ha podido ser removido totalmente, lo que implica, además de los efectos nocivos mencionados anteriormente, el deterioro irreversible de los convertidores catalíticos.

Debido a que el SO_2 es el compuesto más estable en la familia de los óxidos de azufre, nuestra investigación se centra en su degradación empleando la tecnología de plasma no térmico, caracterizado en los primeros instantes de la descarga por la formación de los radicales ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{N}$) responsables del proceso de degradación (Lowke y Monrrow 1995, Roth 2001, Pacheco *et al.* 2007, Fridman 2008, Moreno 2008).

METODOLOGÍA

El sistema experimental empleado en el proceso de la degradación de gases tóxicos se muestra en la **figura 1**.

La degradación de gases tóxicos se inicia con la introducción de helio al reactor, posteriormente se introduce el gas tóxico, controlando la cantidad de flujo a tratar y monitoreando la concentración antes y después del tratamiento con el sensor PG-250.

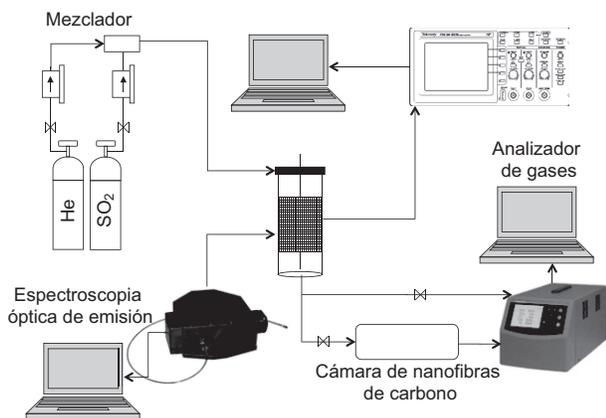


Fig. 1. Sistema experimental para la degradación de gases contaminantes

Los gases provenientes de la degradación pasan a través de un lecho de nanoestructuras de carbono (NEC) contenido en una cámara; el diseño de dicho dispositivo y la síntesis de las NEC se realizó en el laboratorio de aplicación de plasma (Valdivia 2008, Velazquez 2008). El empleo de las NEC tiene como objetivo incrementar el proceso de degradación y retener los ácidos que se forman por el mecanismo de reacción (ver **Fig. 2**). Las NEC actúan como sorbentes, llevando a cabo un proceso de fisorción al estar en contacto con el efluente gaseoso (Velázquez 2008).

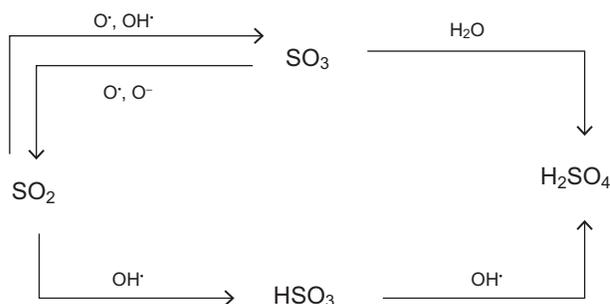


Fig. 2. Mecanismo de reacción para la degradación de SO_2

Con la fuente de alimentación para la ignición del plasma, descrita en Valdivia *et al.* (2009), se aplica un diferencial de voltaje en los electrodos del reactor para provocar la ignición del plasma y empezar la degradación.

Se monitorean además las señales eléctricas de corriente, voltaje, carga (empleando capacitor de $0.977 \mu\text{F}$) y el valor de la frecuencia. El diagnóstico óptico de la descarga se realizó empleando espectroscopia óptica de emisión, que consiste en la adquisición de la luminosidad emitida por el plasma mediante un espectrómetro digital, haciendo posible la determinación de las líneas espectrales de los elementos presentes en el plasma, con lo que se puede estimar la temperatura electrónica.

De la gráfica voltaje vs carga también conocida como figura de Lissajous (ver **Fig. 3**) (Stalder *et al.* 2006) es posible estimar el voltaje mínimo externo al que se observan las descargas (U_{\min}) y el valor pico máximo del voltaje de alimentación (U). Estos datos emplean para calcular la potencia consumida mediante la ecuación de Manley, citada a continuación, donde C_D es la capacitancia equivalente de los materiales dieléctricos (cerámico y pyrex) y C_g es la capacitancia del *gap* (Manley 1943).

$$P = 4fC_D^2 + \frac{U_{\min}(U - U_{\min})}{(C_D C_g)} [=] W$$

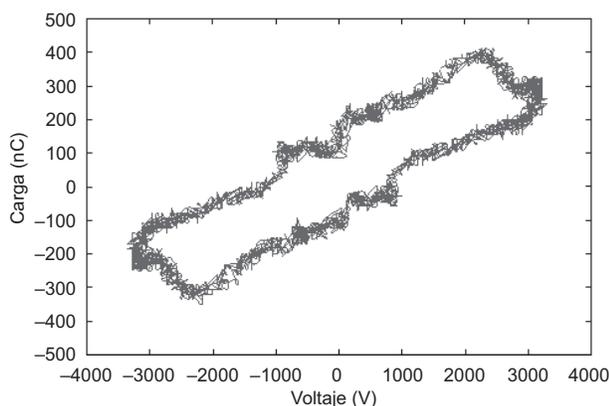
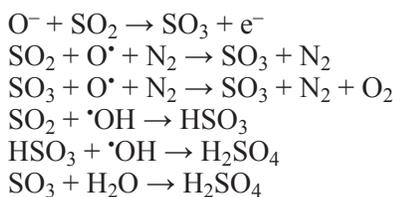


Fig. 3. Figura de Lissajous

Conociendo la potencia aplicada y la cantidad de flujo de gas a tratar se estimó la energía de entrada específica (*EEE*) (Moreno 2008). En los experimentos se trabajó a una frecuencia de operación de 25.86 KHz y un flujo de alimentación de 2.0 Lpm.

Para estimar el comportamiento cinético de las especies involucradas en el proceso de degradación del SO_2 , se realizó la simulación del modelo cinético con el programa Matlab[®], con base en el modelo desarrollado por Moreno 2008. La simulación se hace en dos etapas, considerando una mezcla inicial de gases de entrada de 95 % de aire, 5 % de H_2O (humedad) y diversas concentraciones de SO_2 (50-150 ppm). En la primera etapa, se determina la concentración de los radicales encargados de los procesos de oxidación en la degradación del dióxido de azufre, a un tiempo de 1×10^{-8} s, en la segunda etapa se lleva a cabo la simulación de la cinética química con base en el mecanismo de reacción (Fig. 2) propuesto para la degradación del SO_2 (Chang et al. 2004, Lowke y Morrow 1995, Moreno 2008). En el proceso de degradación, se tomaron en cuenta 45 reacciones químicas y 19 especies (e^- , O_2 , N_2 , H_2O , O_2^- , O^- , $\text{O}_2(\text{a}\Delta^1\text{g})$, O_2^+ , H^- , H^+ , N^+ , O^+ , $\cdot\text{OH}$, HO_2 , O_3 , SO_2 , SO_3 , HSO_3 , H_2SO_4), las reacciones químicas más representativas involucradas en el proceso de degradación del SO_2 , se muestran a continuación.



Aunque experimentalmente se trabaje en una atmósfera de helio con aire húmedo, el He no es

considerado en la simulación por no tener efectos significativos en la cinética química de la degradación (Kogelschatz 2002).

El mecanismo de degradación del SO_2 se muestra en la figura 2, donde se observa la oxidación de SO_2 a SO_3 mediante O^- y O^+ . Posteriormente el SO_3 reacciona con el H_2O a la par que el HSO_3 reacciona con $\cdot\text{OH}$, ambos con la finalidad de generar H_2SO_4 . El agua (humedad del aire, 5%) tiene un papel fundamental, siendo ésta la principal fuente de radicales activos $\cdot\text{OH}$ y al mismo tiempo la encargada de llevar a cabo la transformación de SO_3 en H_2SO_4 . La desventaja del tratamiento de SO_2 mediante plasma no térmico es la generación de ácido sulfúrico, el cual mediante un proceso secundario puede ser neutralizado empleando amoníaco, encapsulado mediante las nanofibras de carbono e inclusive recuperado para su uso en la industria fertilizante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en los resultados obtenidos de la simulación (Fig. 4), se observa una rápida formación y desaparición de SO_3 , siendo notorio el incremento del H_2SO_4 , mientras que la concentración de HSO_3 disminuye. En los primeros instantes de la descarga la generación de ozono presenta concentraciones elevadas, sin embargo al cabo de unos pocos segundos decrece y se mantiene constante el resto del proceso.

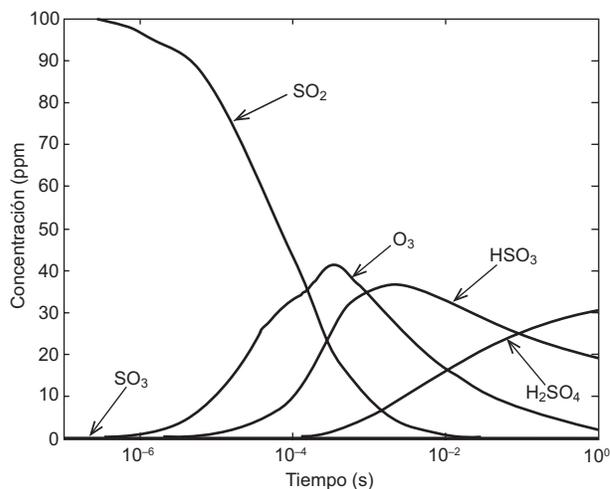


Fig. 4. Evolución de densidad de especies en la degradación de SO_2 .

La influencia de la concentración inicial de SO_2 en la eficiencia de degradación simulada y experimental se muestra en la figura 5. Cabe hacer mención que

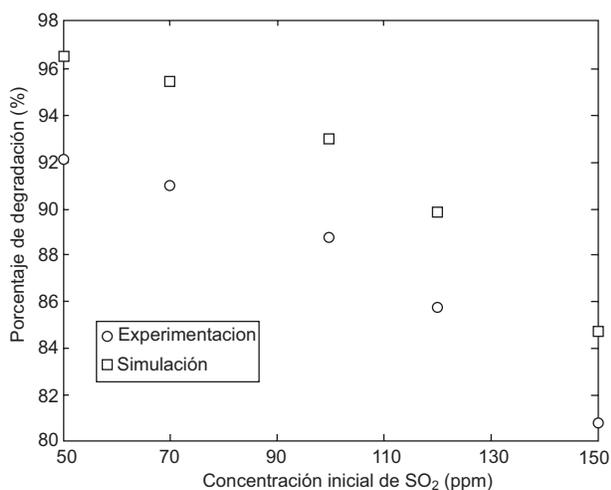


Fig. 5. Influencia de la concentración inicial de SO₂ en eficiencia de degradación

las concentraciones con las que se trabajó experimentalmente en el proceso de degradación son del orden de las reportadas en las emisiones Diesel durante la combustión (Kašpar 2003, Pacheco 2007).

Se observan porcentajes de remoción superiores al 80 % con un margen de error promedio, entre los resultados experimentales y simulados de 4.8 %, lo que indica un buen planteamiento de la cinética química de degradación. El error se calculó a partir de los datos arrojados por las simulaciones a diferentes concentraciones iniciales de gas a tratar y los resultados obtenidos experimentalmente con el analizador de gases PG-250, el cual tiene un rango de detección para el SO₂ de 0 a 3000 ppm.

Asimismo es importante destacar que la eficiencia de degradación disminuye conforme aumenta la concentración inicial de SO₂ (Fig. 5). Esto debido al rápido consumo de los radicales (*OH y O*) necesarios para llevar a cabo el proceso de degradación en los primeros instantes de la descarga, aunado a una posible contaminación de la superficie de las barreras dieléctricas del reactor con los productos resultantes de la degradación del SO₂, tales como SO₃ y H₂SO₄.

CUADRO I. INFLUENCIA DE NEC EN LA DEGRADACIÓN

Concentración inicial de SO ₂ (ppm)	% Remoción	
	DBD	DBD + NEC
50	92.06	98.31
70	91.00	95.86
100	88.72	92.88
120	85.71	89.18
150	80.82	83.60

La influencia de la cámara de NEC en el proceso de degradación se presenta en el **cuadro I**. En general se presentan aumentos en las remociones obtenidas con la descarga de barrera dieléctrica (DBD) de 3 %. Debido a que los porcentajes de remoción son calculados mediante la relación de concentraciones iniciales y finales es posible determinarlos con gran exactitud.

En el **cuadro II** se presenta la concentración inicial de SO₂ a tratar en ppm, la energía de entrada específica y el porcentaje de remoción obtenido en cada caso, así como la potencia aplicada (P_A) y consumida (P_C) por la descarga, misma que se obtuvo de la figura de Lissajous (Fig. 3) y de la ecuación de Manley.

A partir del **cuadro II** y de la **figura 6**, donde se muestra el aumento de la potencia requerida al aumentar la concentración de SO₂, se puede pensar que los radicales *OH no son suficientes para la degradación, por lo que se planean futuras pruebas aumentando el porcentaje de humedad, por ejemplo a 7 %, que es la humedad contenida en los motores Diesel (Kašpar 2003, Pacheco 2007).

El voltaje y corriente en función del tiempo se presentan en la **figura 7**, en donde se observan algunos pulsos que corresponden a las microdescargas ya que al introducir SO₂ la descarga tiene un comportamiento filamentos en lugar de homogéneo (característico de una DBD) (Pacheco 2007).

Del espectro de emisión óptica, se emplearon 4 líneas (371, 384, 431, 435 nm), características del oxígeno dos veces excitado (OII) y con el diagrama de Boltzmann se determinó una T_e^- de 1.42 eV, com-

CUADRO II. DEGRADACIÓN DE SO₂ EN FUNCIÓN DE PARAMETROS ELÉCTRICOS

Concentración Inicial de SO ₂ (ppm)	Potencia (W)		EEE (J/l)	Degradación (%)
	P_A	P_C		
50	21.53	16.92	646.14	92.06
70	22.43	17.47	672.90	91.00
100	23.63	18.06	709.16	88.72
120	23.36	18.29	700.94	85.71
150	23.83	18.46	714.89	80.82

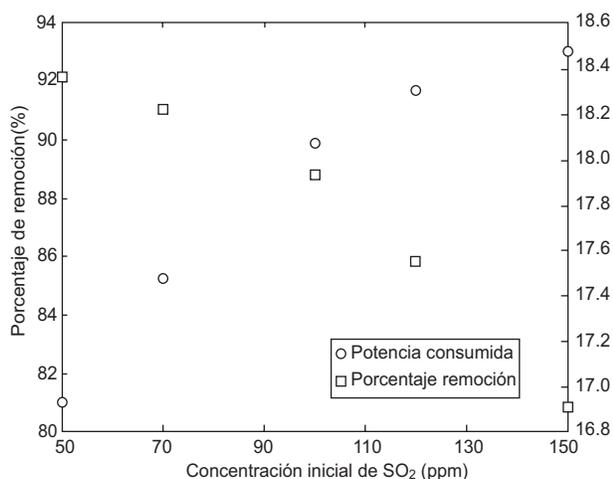


Fig. 6. Influencia de concentración de SO₂ en porcentaje de remoción y potencia consumida

probando así que la descarga se encuentra fuera de equilibrio termodinámico local.

CONCLUSIONES

Con base en la concordancia entre los resultados teóricos y experimentales se concluye que el planteamiento del modelo cinético es adecuado para estimar los porcentajes de remoción al tratar diversas concentraciones iniciales de dióxido de azufre.

La influencia de las nanoestructuras de carbono en el tratamiento del SO₂ se ve reflejada en incrementos de la eficiencia de remoción, pero es necesario realizar los estudios correspondientes para detallar el proceso de adsorción.

De los resultados eléctrico-químicos concluimos que son necesarios menos de 25 Watts de potencia para llevar a cabo la degradación del SO₂, obteniendo porcentajes de degradación mayores al 80 %, por lo cual la tecnología de plasma no térmico acoplado a un lecho de nanoestructuras de carbono es una opción eficiente en la degradación de SO₂, que en un futuro podría ser aplicado para el tratamiento de las emisiones de combustión de motores diesel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer por el apoyo y soporte técnico a M. Durán, F. Ramos, M. Hidalgo, E. Alba, M. Garduño, M. García, G. Soria, J. Silva, M. Ibáñez, A. Salazar, G. Jiménez, F. Mar-

tínez. Por el apoyo financiero a CONACyT con la beca CVU 225878 y al apoyo FMEDOMEX-2009-C02-131982.

REFERENCIAS

- Chang M., Lee H., Wu F. y Lai C. (2004). Simultaneous removal of nitrogen oxide/ nitrogen dioxide/ sulfur dioxide from gas streams by combined plasma scrubbing technology. *J. Air Waste Manage.* 54, 941-949.
- Ferrís I. Tortajada J., García I. Castell J., López Andreu J. A., Ortega García J.A., Berbel Tornero O., Guillén Fontalbá E., Ferrís I. García V. y Cánovas Conesa A. (2001). Enfermedades asociadas a la contaminación atmosférica por combustibles fósiles, *Rev. Esp. Pediatr. J. Spec. Pediatr.* 57, 213-225.
- Fridman A. (2008). *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 1022 pp..
- Kašpar J., Fornasiero P. y Hickey N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today* 77, 419-449
- Kogelschatz U. (2002). Dielectric barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma P.* 23, 1-46.
- Lowke J. y Morrow R. (1995). Theoretical analysis of removal of oxides of sulfur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE T. on Plasma Sci.* 23, 661-670.
- Manley T.C. (1943). The electric characteristics of the ozonator discharge. *T. Electrochem. Soc.* 84, 83-96.
- Moreno Saavedra H. (2008). Degradación de gases tóxicos, NO_x y SO_x, mediante la tecnología DBD-Corona. Tesis de Doctorado. Doctorado en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca. Toluca, México, 35-98.
- Pacheco M., Pacheco J., Moreno H., Mercado A., Diaz J. y Yousfi M. (2007). DBD-Corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Sci. Technol.* 9, 682-685.
- Reece Roth J. (2001). *Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing*, Institute of Physics Publishing 2, 51-52.
- Stalder K., Vidmar R., Nersisyan G., Graham W. (2006). Modeling the chemical kinetics of high-pressure glow discharges in mixtures of helium with real air. *J. Appl. Phys.* 99, 33-91.
- Valdivia Barrientos R. (2008). Efecto de la frecuencia de excitación en la conductividad eléctrica de gases ionizados: estudio y desarrollo electrónico. Tesis de Doctorado. Doctorado en Ciencias en Ingeniería Electrónica. Instituto Tecnológico de Toluca. Toluca, México, 31-56.

Valdivia R., Pacheco M., Pacheco J., Estrada N., Ramos F., García J. y Freton P. (2009). A high efficiency bipolar pulsed power source for DBD discharges. Memorias. 29th International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Cancún, México. 12 al 17 Julio, 2009. CD-ROM.

Velazquez Peña S. (2008). Síntesis de nanoestructuras de carbono para su uso como adsorbentes en la degradación de NOx. Tesis de Licenciatura, Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Toluca. Toluca, México, 48-65.