

A Tecnologia de Plasma Não-Térmico Aplicada à Proteção Individual e Coletiva DQBRN

Rodrigo Maracajá Vaz de Lima¹, Edison Bittencourt², Gilberto Petraconi Filho², Fernando Gasi³

¹ Technognoscis Serviços de Engenharia Ltda (Consultoria Técnico-Científica), São José dos Campos/ SP - Brasil

² LPP/ITA Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos/ SP - Brasil

³ Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Santo André/SP - Brasil

Resumo – Há duas vertentes de pesquisas em Proteção DQBRN (Defesa Química, Biológica, Radiológica, Nuclear): individual e coletiva. A primeira tem por objetivo a inovação novas tecnologias de materiais e nanopartículas. A segunda está relacionada com novos beneficiamentos de materiais e processos de esterilização. A tecnologia de Plasma Não-Térmico pode ser aplicada tanto para o desenvolvimento de Proteção Individual, com uso de nanopartículas e sistemas híbridos de eletrofição com deposição de partículas em reator de Plasma DBD, quanto na esterilização de EPI e sistemas de HVAC e ventilação em edifícios e veículos, contribuindo para a proteção DQBRN em ambientes públicos e nas operações de Defesa.

Palavras-Chave – DQBRN, Plasma Não-Térmico, Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva.

I. INTRODUÇÃO

A história das armas químicas e biológicas acompanha os primeiros relatos de conflitos beligerantes, sendo a Primeira Guerra Mundial o marco do uso de bombas e cilindros de gases tóxicos contra tropa inimigas. Os equipamentos de proteção e máscaras também passaram a fazer parte desse ambiente de operações. Passando a ser usados tais artefatos de armas químicas e biológicas em diversos conflitos do século XX, resultando na assinatura da Convenção sobre Armas Químicas (CWC), de 1992 em Paris e a criação em 1997 da OPAQ (Organização para a Proibição de Armas Químicas) em Haia. O Brasil assina a Convenção para a Proibição de Armas Químicas (CPAQ), em 2013 [1] – [2]. Mesmo havendo um processo de regulação ética nas relações geopolíticas entre os países quanto ao uso de armas químicas (e biológicas), sabe-se que certas formas de conflito não convencional podem envolver artefatos explosivos improvisados e mesmo bombas contendo material radioativo com a intenção de contaminar e causar danos aos oponentes. Isso exige preparo operacional através de treinamento em operações DQBRN.

O Exército Brasileiro define no “Manual de Campanha: Defesa Química, Biológica, Radiológica E Nuclear (EB70-MC-10.233)” [2]. Para a Marinha do Brasil a sigla é NBQR, como no “Curso Especial de Defesa Nuclear, Biológica, Química e Radiológica (C-ESP-DNBQR)” [3]. Para a Força Aérea Brasileira, a variante é DQBRN [4] - [7].

O foco em gerir os riscos em Materiais Tóxicos Industriais e as contramedidas ou Defesa QBRN em Operações de Combate às Armas de Destruição em Massa (ADM) é apresentado em diversos manuais e instruções de cursos.

Entre as operações de combate às ADM e a gestão de riscos dos Materiais Tóxicos Industriais, há um ramo importante na Base Industrial de Defesa que é a fabricação de Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva.

Devido aos novos desafios relativos às ameaças terroristas no mundo e possibilidades de guerras híbridas, Forças Singulares como a FAB têm realizados reestruturações. Em 2019, o Comando de Preparo ficou incumbido no Planejamento daquele ano [4]: “Desenvolver o emprego operacional em missões de Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear (DQBRN), por meio da elaboração e revisão de documentos doutrinários e manuais sobre o tema, interagindo com outras Forças Aéreas, Marinha do Brasil, Exército Brasileiro e IMAE.”. O PCA 11-242 contém o planejamento de 2020 – 2023 que contempla a doutrina DQBRN [5].

Na FAB, há dois cursos: “Curso de Capacitação em Defesa QBRN” (CC-DQBRN) e “Curso de Capacitação de Saúde em DQBRN (CCS-DQBRN)”, sendo este último regulamentado pela Portaria COMGEP nº 288-T/DCP, de 27 de fevereiro de 2019 e tendo seu Currículo Mínimo, com a publicação da Instrução do Comando da Aeronáutica - ICA 37-786/2019, na condição de curso de pós-graduação na área de Saúde do COMAER [6].

O IMAE tem atuado e recebido treinamento para reunir as competências e atualizações que são aplicáveis ao âmbito do COMAER e das atividades Aeroespaciais dos diversos quadros de tecnologia, aviação e saúde envolvidos nas atividades de DQBRN. A necessidade desse conhecimento na Força já era debatida internamente, como é apresentado na Revista da UNIFA, Ed. 9 de 1991[7], quando era chamada de “Defesa Nuclear, Biológica e Química”. De acordo com o autor do artigo de 1991, o então Cap Av Onildo de Figueiredo Azevedo, ao avaliar os conflitos na Guerra do Golfo e a operação com o uso de aeronaves de asa fixa e rotativa, os aeronavegantes devem ser capazes de sustentar operações aéreas em tal cenário, onde a aviação de asa fixa, agrupadas em bases aéreas na retaguarda, podem ser alvos de tais ataques NBQ. Ao passo que aeronaves de asa rotativa ainda possuem maior suscetibilidade de contaminação com fragmentos contaminados existentes no solo, tendo em vista a turbulência causada pelos rotores durante pousos e decolagens no cenário de operações.

Atualmente, o CIAAR oferece aos Alunos do CFOE – Curso de Formação de Oficiais Especialistas, a Disciplina de Defesa QBRN [8], sendo ministrada pela UNIFA. Para desenvolver a Defesa QBRN, militares da FAB desenvolveram suas pesquisas em setores como Engenharia Nuclear, Medicina, Engenharia e outros, havendo também interações e contribuições da Marinha do Brasil e do Exército Brasileiro, além de autarquias relacionadas aos setores de Saúde e Nuclear.

Em 2020, também houve o treinamento de militar do IAE (Instituto de Aeronáutica e Espaço) em curso de “Explosive Ordnance Disposal” (EOD), nos EUA, durante o período de 11 de julho de 2019 a 28 de janeiro de 2020, na Naval School Explosive Ordnance Disposal, situada na Base da Força Aérea de Eglin, sendo o militar treinado primeiro colocado [9]. Tal treinamento comprova a inclusão do domínio das técnicas de neutralização e mitigação de artefatos explosivos no âmbito do COMAER, sendo na atualidade os Artefatos Explosivos Improvisados fonte de preocupação para a Segurança Pública em vários países.

Em 1991 houve a publicação pela revista da UNIFA de artigo sobre tais sistemas, de título: “Comando e Controle x C³I”, publicado na mesma revista da UNIFA [7] apresentada acima, pelo então Cel Av Álvaro Moreira Pequeno. Esses conceitos originarão nos anos 2000 a doutrina C4ISR (Comando, Controle, Comunicações, Computação, Inteligência, Sobrevivência, Reconhecimento). O termo C³I surgiu da necessidade de integração (hoje melhor representada pela interoperabilidade) nos anos 70, nas operações conjuntas entre Marinha, Exército e a Força Aérea dos EUA.

Na atualidade, o “Joint Program Executive for Chemical, Biological Radiological and Nuclear Defense” (JPEO CBRN) coordena grupos de trabalho e atividades em conjunto com o “Biomedical Advanced Research and Development Authority” (BARDA) e o próprio Departamento de Defesa dos EUA, entre outras instituições de C,T&I para a Prontidão DQBRN.

Podemos considerar o crescente interesse pelo tema no Brasil, citando alguns trabalhos recentes do Brasil em Modelagem Matemática para a prevenção do uso de substâncias facilmente extraíveis no Brasil, com a ricina (óleo extraído da mamona), uma substância classificada como de Alto Risco pela Convenção de Proibição de Armas Químicas [1], [10] - [11]. A ricina pode ser usada como citado na referência anterior para contaminar objetos e também para intoxicar por inalação ou ingestão.

A importância em considerar biotoxinas extraíveis de plantas endêmicas ou o uso de microrganismos como Antrax para a contaminação de correspondências, cargas em portos, aeroportos e rodoviárias, água, objetos de uso diário, vestuário, ar climatizado, entre outros, intensificou a busca por um dispositivo e método de esterilização eficiente, de baixo consumo de água e energia que possa tanto beneficiar e funcionalizar filtros e trajes operacionais quanto a esterilização de ambientes climatizados, cozinhas industriais e de ranchos militares, instalações remotas e veículos militares e o seu uso dual, permitindo a prevenção de doenças ou mesmo o apoio nas eventuais emergências causadas por um possível ataque terrorista. Trata-se da Tecnologia de Plasma Não-Térmico, a ser abordada nos próximos tópicos.

II. TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO-TÉRMICO

A. Propriedades e Sistemas de Plasma Não Térmico

Um plasma Não-Térmico (ou de baixa temperatura) é um gás parcialmente ionizado com temperaturas de elétrons muito maior do que as temperaturas dos íons. Os elétrons de alta energia e espécies moleculares de baixa energia podem iniciar reações no volume do plasma sem o excesso de calor que causam a degradação do substrato. Os plasmas Não-Térmicos são particularmente adequados para serem

aplicados ao processamento têxtil para os materiais têxteis que são polímeros sensíveis ao calor. Além disso, é uma técnica agressiva apenas em termos da reatividade do meio, onde uma grande variedade de grupos funcionais quimicamente ativos pode ser incorporada na superfície têxtil (veja Fig.1)

Em geral, o tratamento de um polímero com plasma produz mudanças significativas na molhabilidade e adesão, devido às alterações na composição química, peso molecular e morfologia da camada superficial. A aderência é essencialmente química garantindo assim maior tempo de envelhecimento da funcionalidade desejada.

Os efeitos do tratamento com plasma, mesmo que a intensidade da atividade das espécies reativas na superfície seja alta, afetam apenas uma camada superficial (entre 50 Å e 10 µm de espessura). Os possíveis objetivos deste processo são a melhoria dos aspectos de molhabilidade, a adesão de revestimentos, a capacidade de impressão, as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas induzidas, a alteração das propriedades físicas e/ou elétricas, a limpeza ou desinfecção de superfícies das fibras, etc.

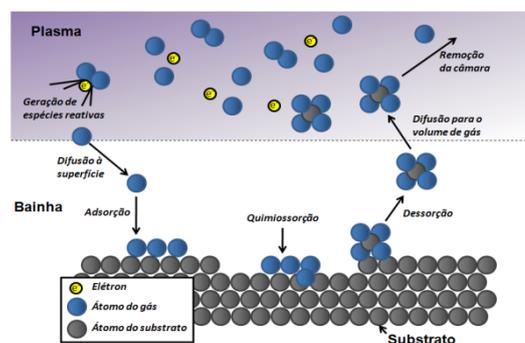


Figura 1: Alguns dos vários processos que podem ocorrer na superfície de um substrato têxtil exposto a um plasma.

Além disso, as modificações de superfícies por plasmas Não-Térmicos podem ser conseguidas em extensas áreas de tratamento com boa uniformidade.

Em síntese, o tratamento plasmático baseia-se em três efeitos: a ativação por corrosão, por remoção de contaminantes (limpeza) e exposição de grupos funcionais; a funcionalização e a polimerização. Exemplos típicos de plasmas Não-Térmicos produzidos em pressão atmosférica são aqueles gerados por descarga tipo Corona, de barreira dielétrica, microondas, de arco deslizante e sistemas de deposição por camada atômica (PEALD- Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition). A técnica ALD é baseada em exposições alternadas de vapor de precursores metálicos e não metálicos em condições que criam uma sequência de reações de quimissorção superficial auto-limitantes.

O objetivo de tais processos e mecanismos de interação plasma/precursor/superfície é melhorar os aspectos de molhabilidade, limpeza e esterilização, a adesão de revestimentos, a capacidade de impressão, havendo três diferentes aplicações da técnica: (i) Aplicação do plasma para uma modificação e/ou funcionalização da estrutura da superfície do material utilizando gases não polimerizáveis tais como N₂, O₂, H₂, NH₃, CO₂, etc; (ii) Geração de plasma de compostos orgânicos voláteis, organosiliconados, organofluorados ou organometálicos os quais conduzem a uma deposição de filmes finos poliméricos sobre a superfície da fibra (“Polimerização à Plasma”); (iii) O terceiro método é

denominado como “inserção à plasma”: consiste na ativação da superfície da fibra por inserção de grupos funcionais (“grafting”), [12] - [14].

Para vários óxidos metálicos, tais como Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 e TiO_2 , os processos de ALD são bem caracterizados a temperaturas compatíveis com têxteis. Nestes tipos de descargas são produzidos íons, elétrons, espécies excitadas ou metaestáveis. As energias das partículas (1-20 eV) são suficientes para quebrar ligações C-C e C-H ($E_a = 2,54$ eV e 3,79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres na superfície do polímero, os quais podem reagir com átomos de oxigênio e formar grupos polares, principalmente, CO, C=O, C-O.

O Plasma Frio é gerado por descargas elétricas e são compostos por cargas positivas e cargas negativas, na mesma proporção de íons e elétrons (em baixas concentrações no gás/atmosfera) e tais descargas elétricas podem ter como fonte: a) Corrente Contínua D.C.; b) Corrente Alternada A.C.; c) Fontes Pulsadas (D.C.); d) Sistemas de Radiofrequência (R.F.); e) Micro-ondas (M.O.).

Sobre o requisito de classificação interna do Plasma Frio, este é dividido em:

Plasma Térmico – em equilíbrio termodinâmico. Os íons e átomos que compõem o gás estão entre 3.000 K – 10.000 K e correntes entre 100 – 500 A, ionização entre as partículas neutras de gás e os elétrons dos eletrodos ($P = 1,0$ ATM).

Plasma Não-Térmico – Fora do Equilíbrio Termodinâmico. É o elétron acelerado que possui temperatura maior que os íons e moléculas neutras, com a ionização do gás por etapas em efeitos de avalanche e outros de propagação e criação de partículas, fótons e radiação UV.

A Tabela I mostra as características e exemplo de sistemas de Plasmas Térmicos e Não-Térmicos.

Tabela I: Características e exemplos – Sistemas/Plasma [15].

Plasma	Estados	Exemplo
Plasma de Alta Temperatura (Plasma em Equilíbrio)	$T_e \equiv T_i \equiv T_g, T_p = 10^6 - 10^8$ K $n_e \geq 10^{20}$ m ⁻³	Laser de Plasma de Fusão
Plasma de Baixa Temperatura		
Plasma Térmico (Plasma em Quasi-Equilíbrio)	$T_e \equiv T_i \equiv T_g = 2 \times 10^4$ K $n_e \geq 10^{20}$ m ⁻³	Arco de Plasma, Tocha de Plasma, Descargas de Plasma Induzido em RF
Plasma Não-Térmico (Plasma em Não-Equilíbrio)	$T_e \gg T_i \equiv T_g = 300 \dots 10^4$ K $n_e \equiv 10^{10}$ m ⁻³	Corona, DBD, APPJ e outros

Para a Geração do Plasma em sistemas de corrente alternada, que são a classe de equipamentos do interesse de nossos estudos, o Reator pode ter como fonte de campo elétrico as seguintes configurações:

- Baixa Frequência (LF, 50–450 kHz);
- Radio Frequência (RF, 13.56 ou 27.12 MHz);
- Micro-ondas (MW, 915 MHz ou 2.45 GHz).

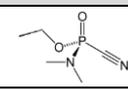
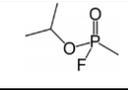
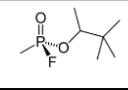
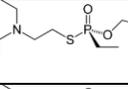
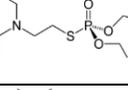
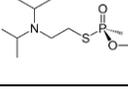
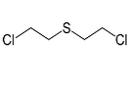
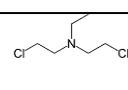
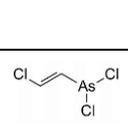
A potência é dependente do tamanho do Reator e de acordo com referências, pode ser de 10 a 5000 W, sendo também a potência dependente do tipo de beneficiamento ou tratamento superficial.

B. Principais Classes de Agentes Químicos e Biológicos

Os agentes químicos mais conhecidos podem ser classificados em quatro categorias: a) agentes nervosos; b) agentes vesicantes; c) agentes de choque; d) agente asfixiantes. Alguns exemplos, conforme citado das referências apresentadas por [1] - [2] e [11]. Os agentes de

choque, asfixiantes sistêmicos e agentes sanguíneos podem ser encontrados na literatura, conforme [1] - [2] e [11], sendo alguns desses agentes mais conhecidos, como: cloro, cloropicrina, fosgênio, cloreto de cianogênio, ácido cianídrico, arsina. Na Tabela II são apresentados principais agentes nervosos e vesicantes.

Tabela II: Agentes Químicos Nervosos e Vesicantes

Tipo de Agente Químico	Nome Popular Número CAS Fórmula e Nome IUPAC ou Equivalente	Estrutura Molecular
Série G (Agentes Nervosos)	TABUN (GA). Número CAS: 77-81-6 Fórmula: $C_5H_{11}N_2O_2P$. Nome: O-etil N,N-dimetil fosforamidocianidato	
	SARIN (GB). Número CAS: 107-44-8 Fórmula: $C_4H_{10}FO_2P$. Nome: 2-(fluoro-metil-fosforil)oxipropano / O-isopropil metilfosfonofluoridato	
	SOMAN (GD). Número CAS: 96-64-0 Fórmula: $C_7H_{16}F_2O_2P$. Nome: 2-(fluoro-metil-fosforil)oxi-3,3-dimetil-butano / O-pinacolil metilfosfonofluoridato	
Série V (Agentes Nervosos)	VE. Número CAS: 21738-25-0 Fórmula: $C_{10}H_{24}NO_2PS$. Nome: (S)-(etil {[2-(dietilamino)etil]sulfanil}(etil)fosfinato)	
	VG. Número CAS: 78-53-5 Fórmula: $C_{10}H_{24}NO_2PS$. Nome: O,O-Dietil S-[2-(dietilamino)etil]fosforiato / Fosforiato de O, O-dietil S-[2-(dietilamino) etil]	
	VX. Número CAS: 50782-69-9 Fórmula: $C_{11}H_{26}NO_2PS$. Nome: O-isobutil S-[2-(dietilamino)etil]-metil-fosfonato / S-2-di-isopropilaminoetilmetilfosfonato de etila	
Vesicantes	MOSTARDA DE ENXOFRE. Exemplo: Número CAS: 505-60-2. Fórmula: $C_4H_8Cl_2S$. Nome: Bis-(2-cloroetil) sulfeto / Sulfeto de bis(2-cloroetila)	
	MOSTARDA DE NITROGÊNIO. Exemplo: Número CAS: 538-07-8. Fórmula: $C_6H_{13}Cl_2N$. Nome: 2-cloro-N-(2-cloroetil)-N-etiltanamina / bis(2-cloroetil)etilamina	
	LEVISITA Número CAS: 541-25-3. Fórmula: $C_2H_2AsCl_3$. Nome: 2-diclorovinildicloroarsina	

Para exemplo de como os agentes são referenciados em operações, a série “H” para agentes Mostarda tem letras que correspondem às misturas destes com outros agentes químicos. O Manual do Exército Brasileiro apresenta as proporções dessas misturas com outros tipos de agentes químicos [2], onde “T” é o agente T:

Tabela III: Siglas de agentes químicos da “série H”

Abreviaturas/Siglas	Significado
H	Mostarda Levinstein
HD	Mostarda Destilada
HL	Mistura Mostarda (37%) – Levisita (63%)
HN-1	Nitrogênio Mostarda Tipo 1
HN-2	Nitrogênio Mostarda Tipo 2
HN-3	Nitrogênio Mostarda Tipo 3
HT	Mistura Mostarda (60%) – T (40%)

Os agentes biológicos mais conhecidos são bactérias e fungos, havendo também vírus, cuja obtenção e manipulação são relativamente baratos por serem agentes de ocorrência endêmica em alguns lugares do mundo. De acordo com a referência [16] os microrganismos e vírus de maior perigo conhecidos estão listados a seguir:

Tabela IV: Doenças e respectivo Agente Biológico

Doença	Agente Biológico
Antrax	<i>B. anthracis</i>
Botulismo	<i>C. botulinum toxin</i>
Peste Bubônica	<i>Y. pestis</i>
Variola	<i>V. major</i>
Tularemia	<i>F. tularensis</i>
Febre hemorrágica	<i>Filovirus / Arenavirus</i>

Dado o foco na tecnologia de Plasma Não-Térmico deste artigo, resumiremos a discussão sem apresentar os seus modos de ação no sistema respiratório, mucosas, pele, sistema sanguíneo ou no sistema nervoso, por haver a literatura bem esclarecida tanto nas referências deste artigo quanto nos endereços eletrônicos de instituições como CDC dos Estados Unidos. Passaremos a apresentar as tecnologias de Plasma Não-Térmico de proteção coletiva e individual.

C. Descontaminação do ar em ambientes fechados (prédios, instalações e cabines veiculares) com o uso de Plasma Não-Térmico contra vírus e outros agentes patógenos

De acordo com GALLAGHER [17], em 1976 a chamada doença dos Legionários chamou a atenção para os riscos de bioterrorismo em dutos de ventilação ou de perigos da baixa sanitização desses aparelhos. Trata-se da bactéria *Legionella pneumophila* que tem maior frequência em se instalar em dutos de ar condicionado e encanamentos. Naquele ano, na Filadélfia, 130 participantes de uma convenção de veteranos dos Estados Unidos (também chamados no país de Legionários), desenvolveram pneumonia devido a essa bactéria, sendo que 25 sofreram óbito.

A bactéria é inalada através de gotículas de água suspensa no ar. Apesar de não ocorrer contaminação de pessoa para pessoa, a legionelose (nome oficial da doença) despertou o interesse na melhoria dos processos de higienização dos sistemas de HVAC (Sistemas de Ar condicionado, aquecimento e ventilação. Para compreender as vantagens do uso dos sistemas de Plasma Não-Térmico, primeiro será resumido quais são os dois principais métodos de purificação de ar para sistemas HVAC:

- *Purificação Não-destrutiva (filtração, absorção, adsorção)*. Corresponde aos Filtros Mecânicos, Precipitadores Eletrostáticos, Filtros HEPA e Adsorvedores de compostos orgânicos voláteis (VOC), Adsorvedores Químicos;

- *Purificação Destrutiva (Processos Oxidativos Avançados)*. Sistemas que realizam a degradação ou mudança de fase de compostos e microrganismos, incluindo vírus, diferente dos sistemas não destrutivos que isolam parcialmente até um nível adequado. Ambos os sistemas podem não eliminar totalmente os agentes patógenos, mas reduzem à faixas seguras de operação, com a produção de espécies reativas oxidativas como ozônio, oxigênio nascente, radicais hidroxila, e outras de origem no oxigênio e nitrogênio do ar. Técnicas mais comuns dos Processos Oxidativos Avançados: Lâmpadas UV de Irradiação Germicida (UVGI, radiação UV-C de 253,7 nm); Oxidação Fotocatalítica (PCO, que pode atuar também degradando moléculas orgânicas mais complexas por ação de fotocatalise com nanopartículas semicondutoras, como TiO_2); Geradores de Ozônio (para a eliminação de VOC, inativação de microrganismos e vírus); Reatores de Plasma Não-Térmico – que tem as vantagens já apresentadas no item anterior deste artigo.

No caso de lâmpadas UVGI a desvantagem está no tempo de dosagem e da sensibilidade de alguns materiais para a sua aplicação direta, como certos polímeros e elastômeros. Para

os sistemas de PCO, alguns semicondutores, ao degradarem moléculas orgânicas complexas, criam subprodutos indesejáveis.

Os reatores do tipo DBD com ou sem leito fixo são as configurações mais comuns para este tipo de aplicação. Pesquisadores da Universidade de Drexel desenvolveram um sistema de esterilização a plasma para eliminação do Antrax e Influenza nos anos 2000 e que está em testes também para o uso no combate à pandemia do SARS-CoV-2 [17] - [18]. Estudos dos pesquisadores de Drexel avaliaram a eficiência de sistemas de reatores a plasma não-térmico para a esterilização de dispersão de bioaerosol e seus resíduos para gotículas da ordem de 1,5 μm de diâmetro em um sistema de teste para duas configurações distintas de reatores: em DBD e em Arco Deslizante.

O sistema em DBD era composto de eletrodos recobertos por capilares de quartzo como meio dielétrico e espaçamento de 1,5 mm. O espaçamento é diretamente proporcional a tensão de ruptura, que é, para esta configuração da ordem de 14 kV e consome 200 W de potência. Essa é a configuração que será comparada com outras, uma vez que os trabalhos no LPP-ITA para o setor de esterilização fazem uso de reatores DBD e Corona-DBD.

Estudos de reatores DBD de leito fixo para a inativação de vírus também foram feitos nos últimos anos. Um exemplo é o reator desenvolvido por XIA [19], onde o leito fixo de um reator DBD contendo 500 esferas de borossilicato de 0,6 cm de diâmetro, com filtros de carvão ativado para a redução de ozônio residual. Este ozônio pode ser reduzido também em reação com vapor de água. Os reatores citados tem uma eficiência de redução dos microrganismos e vírus na corrente de ar da ordem de 90 – 99%, o que permite ser aprimorado com outros métodos de proteção coletiva e individual. A eficiência depende também das dimensões de cada reator.

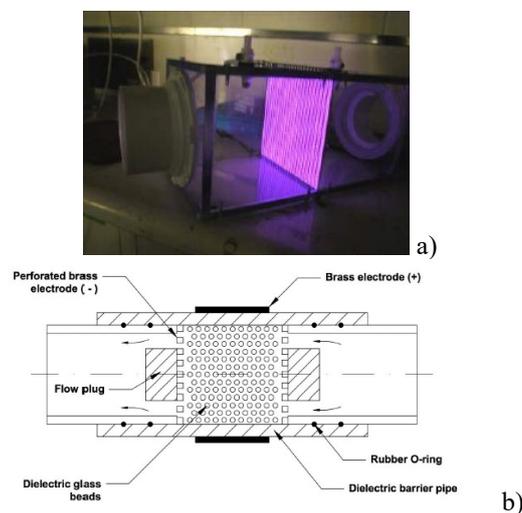


Figura 2: a) Sistema DBD Sistema testado Universidade de Drexel entre 2004 e 2020 [17] - [18]; b) Sistema de Reator DBD com leito fixo contendo 500 esferas de borossilicato de 0,6 cm de diâmetro [19].

D. Tratamento e Beneficiamento de superfície de EPI e filtros para DQBRN usando tecnologia de Plasma Não-Térmico

Um exemplo de demanda na área de DQBRN que pode ser atendida por processos a Plasma Não-Térmico (Plasma Frio) são os EPI “autodesinfetantes” (ou “auto-detoxicantes” ou “auto-descontaminantes”), que seriam obtidos pela

deposição ou inserção de nanopartículas catalíticas decompositoras desses agentes químicos e inativadoras de agentes biológicos. No caso específico do projeto: “Defense Technology Office CB.45 Self-Detoxifying Materials for Chemical/Biological”, pesquisadores do Natick Soldier Center estudaram a inserção, deposição ou incorporação de nanopartículas, depósitos nanoestruturados para modificações no material de origem somente em sua superfície, visando novas funcionalidades, em sistemas de múltiplas camadas de eletrofiação e nanopartículas, conforme a Fig.3:

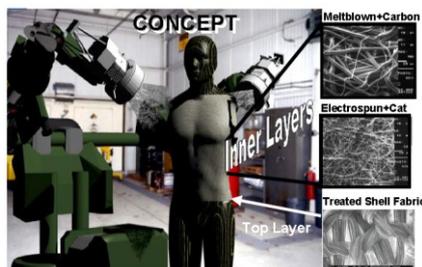


Figura 3: Projeto Sugerido pelos Pesquisadores do Natick Soldier Center [20] – [22]

Nesse caso, tem-se na camada externa tratamento químico contendo compostos como quaternários de amônio, que podem ser fixados na fibra por reações com os corantes que estão no tecido. A camada externa pode ser também desenvolvida para proteção contra riscos térmicos e com membranas de transpiração seletiva, onde somente moléculas pequenas, como a molécula da água conseguem passar, sendo agentes nervosos, vesicantes e outros grandes demais para passar nas camadas de membrana seletiva.

Os agentes químicos são destruídos em reação catalítica pelas camadas com depósitos de nanopartículas escolhidas para cada tipo agente químico. Um exemplo de desenvolvimento do mesmo laboratório está no trabalho da Dra. Heidi Schreuder-Gibson, do U.S. Army Natick Soldier Center (U.S. Army Research, Development & Engineering Command) apresentou o sistema de camadas de “autodesinfetante” dos tecidos funcionalizados em estudo, conforme a Tabela V de características e aplicações para a proposta do Natick Soldier Center [20] - [22]:

Tabela V: Sistema Proposto pelo Natick Soldier Center

Beneficiamento/ Estrutura Polimérica/Nanopartícula	Camada Têxtil	Agente Químico
Cloroamidas e Quaternários de Amônio	Camada Externa	Bio, HD, VX
Catalisador de POM (Polioxometalato) – estruturas podendo conter Vanádio, Nióbio, Tântalo, Molibdênio ou Tungstênio e átomo central de P ou Si	Forros com materiais adsorventes como Nanopartículas em superfície; Filmes Poliméricos,	HD Obs: Possui também propriedades antivirais.
Nanopartículas em Tecido- Não tecido	Tecidos ligados em blendas com Fibras de Absorventes Particulados	HD, VX
Absorventes Reativos Membranas Permeletivas	Forros com materiais adsorventes ou permeletivos	G, VX

As Referências [16] e [23] apresentam um processamento híbrido de Plasma Não-Térmico e Eletrofiação, usando partículas de ZnO. Trata-se de um aparelho de Plasma do tipo Corona-DBD, onde o eletrodo aterrado tem também a função simultânea de eletrodo coletor do sistema de Electrospinning. O aparelho faz a deposição de ZnO em Nylon 6 para a decomposição de Agente Mostarda de Enxofre HD.

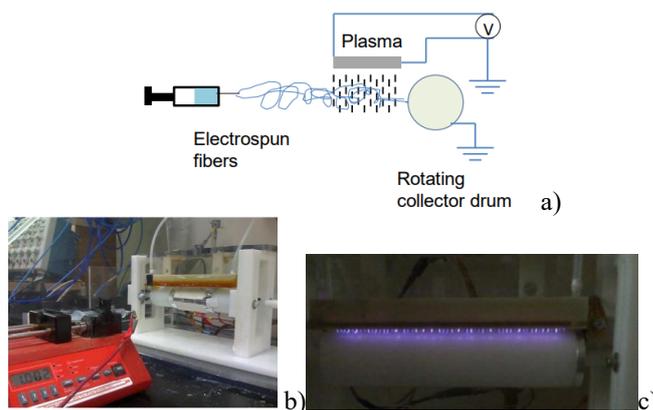


Figura 4: Sistema híbrido de eletrofiação e Plasma Corona-DBD [16], [23]. a) diagrama de funcionamento. b) sistema híbrido. c) eletrodos do Sistema corona-DBD e plasma do tratamento das fibras eletrofiadas captadas.

E. Processos de Esterilização e Modificação de EPI por Plasma Não-Térmico com Nanopartículas para a área médico-hospitalar

As tecnologias de plasma que podem ser aplicadas em EPI Hospitalar ou DQBRN têm as pesquisas focadas principalmente em processos de síntese, ativação e polimerização a plasma (deposição por plasma) de recobrimentos nanoestruturados técnicos com ação prolongada e eficiente de funcionalidade que permitam seu emprego em processos industriais contínuos de larga escala, conforme. Um exemplo desenvolvido no LPP-ITA é o sistema híbrido Corona – DBD para uso têxtil é apresentado conforme mostra a Fig. 5.

O eletrodo de alta voltagem, corresponde ao eletrodo de efeito corona e consiste em barras transversais de diâmetro menor que o diâmetro do contra-eletrodo (eletrodo aterrado). O sistema consiste em uma haste de metal opondo-se a um grande cilindro de metal, juntamente com o dielétrico do DBD, geralmente uma cerâmica, cobrindo a haste ou o cilindro oposto ou ambos. O plasma é formado pela descarga através de um gap de 1,5 – 6,0 mm, entre a haste e o cilindro, apenas 5 a 10 mm de distância entre o tecido e o cilindro [24].

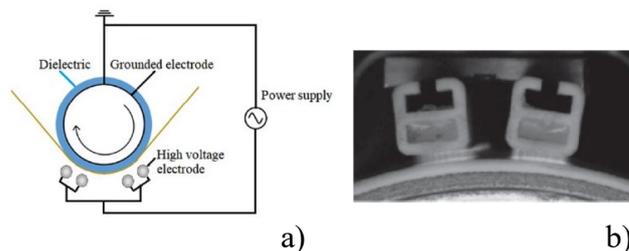


Figura 5: a) Sistema Híbrido Corona-DBD [25]; b) descarga de plasma entre os eletrodos de alta voltagem e o tecido [26]

No caso de modificação em têxteis, as frequências variam de 1 kHz a 100 kHz ou superior a esse valor final, mas classificados os sistemas como Plasma Frio de Baixa Frequência. O DBD tem como principal característica que, pelo menos um de seus eletrodos esteja totalmente coberto por uma superfície isolante (dieletro), sendo para o beneficiamento têxtil contínuo esse papel realizado pelo tecido em tratamento. O processo nos projetos do LPP-ITA corresponde a sequência:

Primeira Camada Depositada/Tratada – Tecido Ativado (hidrofílico);

Segunda Camada Depositada – Recobrimento de sílica (podendo ser alumina, nanopartículas), havendo potencial para filmes de proteção à radiação e tratamentos antiestáticos para poeiras e detritos de contaminação nuclear em EPI.

III. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com relatório do EPA de 2015 [27] sobre técnicas de decomposição de agentes químicos e biológicos. A técnica conhecida como Descontaminação por Plasma Atmosférico, ou seja, Plasma Não-Térmico, tem como principal aplicação no meio militar a descontaminação de aviônicos, equipamentos de contra-incêndio, comunicações, aparelhos opto-eletrônicos, Equipamentos de Proteção Individual e de uso Hospitalar ou de uso Coletivo, como os listados na DCA 1-6 [28]. Tanto na área de saúde quanto de segurança alimentar, aumentou o interesse e estudos pela descontaminação pelo plasma não-térmico [29] - [30], com o bombardeamento de íons, elétrons, radiação UV e produção de Espécies Reativas de Oxigênio e Nitrogênio (RONS), que degradam compostos químicos e inativam microrganismos e vírus. Trata-se de técnica com potencial para o uso em sistemas DQBRN no Brasil tanto em descontaminação quanto em desenvolvimento de novos materiais para Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva.

REFERÊNCIAS

- [1] SOUSA, R. B.; OLIVEIRA, S. E. M.; SANTOS, M. C.; LIMA, K.S.C.; LIMA, A. L. S. Ricina e a Convenção para Proibição de Armas Químicas no Brasil. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, v.6, n.3, p.744-760. Disponível em: <https://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v6n3a10.pdf>;
- [2] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Exército Brasileiro. “Manual de Campanha EB70-MC-10.233 Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear”, 1ª Edição, 2016, Brasil. Disponível em: <https://bdex.eb.mil.br/jspui/bitstream/123456789/63/1/EB70-MC-10.233.pdf>;
- [3] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Marinha do Brasil. “Instruções e Grade Curricular para o Curso Especial de Defesa Nuclear, Biológica, Química e Radiológica”. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/caaml/sites/www.marinha.mil.br/caaml/files/upload/C-ESP-DNBQR.pdf> ;
- [4] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Comando da Aeronáutica. Planejamento. “DCA 11-118. Diretriz de Planejamento Institucional”, 2019. Disponível em: <https://www.sislaer.fab.mil.br/cendoc/> (base de pesquisa, REVOGADO).
- [5] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Comando da Aeronáutica. Planejamento. “PCA 11-242. Plano Setorial do Comando de Preparo para o período de 2020-2023”, 2019. Disponível em: <https://www.sislaer.fab.mil.br/cendoc/> (base de pesquisa, EM VIGOR).
- [6] MEDEIROS, Ana Paola Brasil. Trilha de capacitação para profissionais de saúde da Força Aérea Brasileira na área de defesa química, biológica, radiológica e nuclear. Trabalho de Conclusão de Curso. Rio de Janeiro: ESG, 2020. Disponível em: <https://repositorio.esg.br/bitstream/123456789/1131/1/caepe.07%20TCC%20VF.pdf>;
- [7] ____ MINISTÉRIO DA AERONÁUTICA. Revista da UNIFA, V.7, n.9, Brasil, 1991. Disponível em: https://www2.fab.mil.br/unifa/images/revista/pdf/ed_09.pdf
- [8] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Comando da Aeronáutica. Endereço Eletrônico da “Disciplina de Defesa QBRN – CIAAR”. Disponível em: <https://www2.fab.mil.br/unifa/ppgca/index.php/ eventos/2-uncategorised/289-dqbrn-ciaar>
- [9] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Comando da Aeronáutica. Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço. Matéria: “Militar do IAE recebe diploma de Honra como 1º Colocado do Curso EOD” Disponível em: <http://www.iae.cta.br/index.php/slideshow/626-militar-do-iae-recebe-diploma-de-honra-como-1-colocado-do-curso-eod>
- [10] RAFFAGNATO, C., G.; CARDOSO, T., A., O.; FONTES, F., V.; CARPES, M., M.; COHEN, S., C.; CALÇADA, L., A. Terrorismo químico: proposta de modelagem de risco envolvendo ricina em eventos de grande visibilidade no Brasil. *Saúde Debate*, Rio de Janeiro, V. 43, N. Especial 3, p. 152-164, DEZ 2019, Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-11042019S311>
- [11] COLASSO, C. Armas Químicas: O mau uso da toxicologia, Editora Plêiade / Intertox, Série Desvendando os Riscos da Química, Volume 3.
- [12] MORENT, Rino, et al. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface and coatings technology*, v. 202, n. 14, p. 3427-3449, 2008.
- [13] DUAN, Shengxia et al. Plasma surface modification of materials and their entrapment of water contaminant: A review. *Plasma Processes and Polymers*, 2017.
- [14] NIKIFOROV, Anton, et al. Non-thermal plasma technology for the development of antimicrobial surfaces: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 20, p. 204002, 2016.
- [15] NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H.,K. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources, *International Journal of Engineering (IJE)*, 2008, Volume (2) : Issue (1). Pp 53-68. Disponível: <https://www.cscjournals.org/library/manuscriptinfo.php?mc=IJE-12>
- [16] GANGADHARAN, N., V.; Atmospheric Pressure Plasma-Electrospin Hybrid Process for Protective Applications. (Doctor of Philosophy Thesis) North Carolina State University. Raleigh, North Carolina, 2016 Disponível em: <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/7160/etd.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- [17] GALLAGHER, M., J.; GUTSOL, A., FRIEDMAN, G.; FRIDMAN, A. Non-thermal plasma application in air sterilization. Conference Paper in IEEE International Conference on Plasma Science · January 2004 DOI: 10.1109/PLASMA.2004.1339779
- [18] DREXEL University: Created for Anthrax Attacks, Drexel Researchers' Cold Plasma Air Filter Is Now Being Prepped to Face COVID-19, 23-04-2020. Disponível em: <https://drexel.edu/news/archive/2020/April/cold-plasma-filter-covid-19/>
- [19] XIA, T; KLEINHEKSEL, A.; LEE, E., M.; QIAO, Z.; WIGGINTON, K., R.; CLACK, H., L. Inactivation of airborne viruses using a packed bed non-thermal plasma reactor. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52 (2019) 255201 (12pp). Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab1466>
- [20] ZARZYCKI, J., H. Chemical Biological Defense Science and Technology. NDIA Proceedings, 2003. Disponível em: http://proceedings.ndia.org/dod_cb/Tuesday_PM/Zarzycki.pdf
- [21] WILUSZ, J., H. Materials Technology for Chemical/biological protective Clothing. NDIA Proceedings, 2003. Disponível em: http://proceedings.ndia.org/dod_cb/Tuesday_PM/Wilusz.pdf
- [22] SCHREUDER-GIBSON, H, Reactive Materials Research for Self-Detoxifying. Chemical Biological Individual Protection (CBIP) Conference & Exhibition, 2006, Charleston, SC. CB Protective Clothing. Disponível em: <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2006/cbip/schreudergibson.pdf> (Site original da conferência: <https://ndia.dtic.mil/2006/2006cbip.html>)
- [23] NOWAK, J., M.; Development and Characterization of a Hybrid Atmospheric Pressure Plasma Electrospinning System for Nanofiber Enhancement. (Doctor of Philosophy Thesis) North Carolina State University. Raleigh, North Carolina, 2013. Disponível em: <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/8607/etd.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- [24] HERBERT, T. “Atmospheric-pressure cold plasma processing technology” in: *Plasma Technologies for textiles*, Edited by Roshan Shishoo, Ch04. Woodhead Publishing Series in Textiles, 2007, p. 79-128
- [25] GASI, F.; PETRACONI, G.; BITTENCOURT, E.; LOURENÇO, S., R.; CASTRO, A.; MIRANDA, H., R.; SOUZA, F.; ESSIPTCHOUK, A., M.; NASCIMENTO, L.; PETRACONI, A.; FRAGA, A., M.; PESSOA, R., S. Plasma Treatment of Polyamide Fabric Surface by Hybrid Corona-Dielectric Barrier Discharge: Material Characterization and Dyeing/Washing Processes. *Materials Research*, v. 23, p. 1-9, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0255>
- [26] STEGMAIER, T.; DINKELMANN, A.; VON ARNIM, V.; RAU, A. Ch05 - “Corona and dielectric barrier discharge plasma treatment of textiles for technical applications” in: *Plasma Technologies for textiles*, Edited by R.Shishoo Woodhead Publ. Series in Textiles 2007, p. 129-157
- [27] US EPA, ORD, “National Homeland Security Research Center. Review of Thermal Destruction Technologies for Chemical and Biological Agents Bound on Materials. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_file_download.cfm?download_id=525838&Lab=NHSRC
- [28] ____ MINISTÉRIO DA DEFESA, Comando da Aeronáutica. Doutrina Aeroespacial. “DCA 1-6. Doutrina de Preparo e Emprego da FAB em Missões de Transporte na Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear (DQBRN)”, 2014. Disponível em: <https://www.sislaer.fab.mil.br/cendoc/> (base de pesquisa, EM VIGOR).
- [29] MISRA, N., N.; YADAN, B.; ROOPESH M.,S.; JO, C. Cold Plasma for Effective Fungal and Mycotoxin Control in Foods Mechanisms, Inactivation Effects, and Applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/1541-4337.12398>
- [30] SICILIANO, I.; SPADARO, D.; PRELLE, a.; VALLAURI, D.,3 CAVALLERO, M.; C.; GARIBALDI, A.; GULLINO, M., L.; Use of Cold Atmospheric Plasma to Detoxify Hazelnuts from Aflatoxin. *Toxins*, v.8, n.125, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4885040/>