

# **SISTEMA ÓTICO PARA DIAGNÓSTICO DE PLASMA REATIVO EM UM ELIMINADOR DE GASES POLUENTES POR DESCARGAS ELÉTRICAS \***

***JOSÉ LEONARDO FERREIRA  
KRASSYUS MONTEIRO  
ANTONIO LUCIANO FONSECA  
CARLOS FREDERICO CASTRO  
AMABILE PACIOS  
ARMANDO MAROJÁ  
PAULO HENRIQUE GUIMARÃES***

## **RESUMO**

Este trabalho descreve o projeto de desenvolvimento de um sistema ótico de diagnóstico para plasmas reativos. O plasma é gerado via descarga elétrica do tipo corona em um reator a plasma, que funciona como filtro ativo eliminador de gases poluentes resultantes da combustão. Um protótipo de bancada deste filtro já se encontra em funcionamento, operando com 70% de eficiência de eliminação de dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ). Neste projeto, pretendemos investigar os processos físico-químicos de dissociação molecular provocados pela interação das partículas carregadas do plasma com os gases poluentes. Para isso, um sistema de espectroscopia

---

\* Pesquisa realizada em colaboração com o Departamento de Física da Universidade de Brasília.

ótica por emissão nas faixas de comprimento de ondas no ultravioleta, visível e infravermelho se encontra em desenvolvimento na UCB. Com este dispositivo, será possível efetuar medidas locais de taxas de dissociação molecular no interior do plasma reativo, via análise da intensidade e da largura das linhas espectrais emitidas pelo gás ionizado na descarga corona. Os resultados obtidos serão comparados com os obtidos via simulação computacional das reações químicas. Pretendemos, com esta técnica, desenvolver um método de alta precisão para determinação da composição de gases poluentes oriundos de processos de combustão.

## 1. INTRODUÇÃO

Neste projeto, é proposto o desenvolvimento de um sistema ótico para caracterização de um dispositivo eletromecânico ativo de controle e eliminação de gases poluentes a partir de plasmas gerados por descargas elétricas de alta voltagem. A motivação principal está na grande e necessária preocupação atual com a conservação do meio ambiente, que tem incentivado o desenvolvimento de sistemas de controle e redução de rejeitos, que tornem máquinas e motores menos danosos à biosfera.

Nos grandes centros urbanos, é grande a quantidade de artefatos responsáveis pela emissão de Gás Carbônico ( $\text{CO}_2$ ), Óxidos de Enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e Nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), que são lançados diariamente na atmosfera, como resultado dos processos de combustão em fábricas, veículos automotores, usinas termoelétricas, refinarias de petróleo, caldeiras hospitalares e alto-fornos de siderúrgicas e metalúrgicas. Além destes processos, a contínua queima de gás natural se insere também entre os principais causadores do aquecimento global da atmosfera do planeta (efeito “*Greenhouse*”).

Em meados do século XIX, a proporção de  $\text{CO}_2$  na atmosfera era de 200 ppm (0,028 %); no final dos anos 80, este volume cresceu

para 350 ppm, com aproximadamente metade deste aumento tendo se realizado a partir de 1960, quando foi acelerado o ritmo de desenvolvimento industrial no mundo. Atualmente, sua taxa de concentração está crescendo cerca de 1,7 ppm/ano, isto é, cerca de 0,5 % do volume presente ao ano. Já o SO<sub>2</sub> e o NO<sub>2</sub>, emitidos simultaneamente ao CO<sub>2</sub> nestes processos, causam, além do aumento da temperatura global, o “smog” fotoquímico e a chuva ácida, pois reagem com Ozônio formando compostos que aumentam a acidez da precipitação local de regiões mais distantes, dependendo das condições climatológicas da região. Atualmente, as capitais brasileiras, inclusive o Distrito Federal, que possuem grandes centros urbanos com concentração populacional e industrial, já sofrem com as conseqüências da poluição causada por veículos automotores e instalações industriais. A falta de uma política de controle de emissão de rejeitos mais rigorosa é também co-responsável pelos altos índices de poluição registrados nestas capitais. Além do aumento na concentração de dióxido de carbono, também a temperatura média global cresceu cerca de 0,5 graus Celsius nos últimos 40 anos, praticamente o mesmo valor absoluto que aumentou no período de 1860 até 1950. Além destes, a fuligem e os hidrocarbonetos emitidos principalmente pelos carros, caminhões e ônibus são responsáveis pelo alto índice de doenças respiratórias entre os habitantes das grandes cidades. As poucas tecnologias desenvolvidas até o presente momento realizam apenas a eliminação parcial destes poluentes, sendo que muitas se tornaram economicamente inviáveis devido a sua péssima relação eficiência/custo ou eficiência/desempenho do sistema no qual foram instaladas.

É com o duplo objetivo de desenvolver instrumentação específica para a eliminação e controle de gases poluentes é que estamos propondo a caracterização e o desenvolvimento de um reator a plasma, que, através de descargas corona, remova moléculas poluentes, pelas colisões dissociativas com as partículas carregadas do plasma. De forma mais específica, este tipo de descarga remove simultaneamente compostos de Nitrogênio, Carbono e Enxofre, além de grande parte da fuligem, muito comuns em motores à base de combustíveis fósseis. Eles são sem dúvida os principais agentes poluidores da atmosfera (cabe lembrar o grande problema causado nos países de Primeiro Mundo pelas Chuvas

Ácidas). Neste projeto, além de desenvolver a tecnologia de construção da câmara do reator, técnicas de análise da eficiência de redução serão feitas através do desenvolvimento de um sistema composto por sensor ótico, constituídos basicamente por um espectroscópio monocromador. Com ele será possível, pela primeira vez, a realização do diagnóstico das reações que ocorrem no interior da descarga. Além disso, permitirá também a medida dos parâmetros básicos da descarga como densidade e temperatura de íons, elétrons e partículas neutras.

Sistemas semelhantes de eliminação de gases poluentes já se encontram em desenvolvimento em países como a Alemanha, Estados Unidos, Inglaterra, Canadá e Japão. Neste último, em particular, já existem protótipos operando em caminhões e instalações industriais. Um protótipo de testes industriais do filtro a plasma foi desenvolvido pela produtora de autopeças NILES PARTS CO. associada a fabricante de automóveis japonesa NISSAN. O filtro remove 90% da fuligem, 85% do dióxido de nitrogênio e 75% do dióxido de enxofre. O coordenador deste projeto (Prof. Dr. José Leonardo Ferreira) esteve na Universidade de Ibaraki-Japão, com bolsa da CAPES, em março de 1995, e realizou estudos conjuntos de viabilização deste projeto no Brasil com o Prof. K. Fujii, responsável pelo projeto do reator naquela instituição. Em julho de 1995, o Dr. Jin Shi-Chang esteve em visita ao Laboratório de Plasmas do FIS-UnB com o auxílio do programa RHAE do CNPq/MCT. O Dr. Chang pertence ao Departamento de Engenharia Física da McMaster University, localizada em Hamilton-Canadá, e é atualmente um dos maiores especialistas na área de remoção de poluentes com plasmas produzidos por descarga corona. A partir do conhecimento adquirido nestes contatos, desenvolvemos um protótipo de bancada do reator a plasma que tem como característica inovadora a presença de um campo magnético na região da descarga.

As atividades na área de plasmas no Departamento de Física e Química da UCB tiveram início em 1994 em conjunto com o Departamento de Física da UnB. Neste mesmo ano, a Fundação de Amparo à Pesquisa do DF (FAP-DF) e o programa RHAE do MCT aprovaram recursos para o projeto de desenvolvimento de um eliminador de poluentes com descargas elétricas.

Devido a seu caráter Interdisciplinar e de Aplicação Tecnológica, este projeto está sendo executado desde então por várias instituições. O Departamento de Física e Química da UCB, que já era responsável pela área de simulação computacional, será também, com este projeto, responsável pelo diagnóstico local das reações através de método ótico. No laboratório de plasmas da UnB, o trabalho de investigação com a espectrometria de massa continuará com a adição de outros gases no experimento. Teremos a colaboração do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Tecnologia da UnB, que possui uma bancada de testes de motores diesel, a qual será utilizada para determinar o desempenho do motor com o reator a plasma. A Secretaria de Meio Ambiente e Tecnologia do DF dará suporte na coleta de dados de poluição ambiental provocada por veículos automotores. Em futuro próximo, com resultados concretos de funcionamento do reator de laboratório, pretendemos iniciar processo de transferência de tecnologia para empresas interessadas no reator.

## **2. DESCRIÇÃO DO PROJETO**

A alternativa tecnológica em desenvolvimento neste projeto se baseia na utilização de plasmas frios ou não térmicos para a eliminação de gases poluentes e no uso das propriedades dinâmicas de fluidos para a eliminação da fuligem. O plasma é um gás ionizado contendo íons, elétrons e partículas neutras, sendo caracterizado por sua densidade de carga, temperatura e composição. É chamado frio por não estar em equilíbrio termodinâmico, ou seja, os elétrons estão em altas temperaturas enquanto os íons estão em temperaturas próximas as do ambiente. Pode ser produzido em laboratório, a partir de descargas elétricas, sendo que, em condições adequadas, estas descargas podem ser usadas para auxiliar ou inibir a produção de compostos em uma mistura de gases.

Os plasmas não-térmicos podem ser gerados em descargas termo-iônicas, com radiofrequência, ou mesmo a partir da ruptura dielétrica a altas tensões, sendo este o caso da descarga Corona. A descarga Corona, em princípio a mais viável para o projeto devido ao seu baixo consumo de potência, pode ser criada aplicando-se uma alta tensão entre dois eletrodos, sendo que um deles com um raio de curvatura bem menor do que o outro. Um exemplo típico desta configuração é um fio coaxial dentro de um tubo. À medida que a diferença de potencial entre o fio e o tubo cresce, o gás próximo do eletrodo de curvatura mais abrupta começa a ser ionizado, aparecendo uma luminescência (“*glow*”) em sua superfície e estendendo-se para o gás. No caso de um fio de descarga negativa, elétrons livres na zona de campo intenso próxima ao fio ganham energia do campo para produzir íons positivos e outros elétrons por colisão. Estes novos elétrons são, por sua vez, acelerados e produzem novos íons e elétrons, dando início ao processo chamado “avalanche de elétrons”. Os íons positivos formados no processo são acelerados na direção do fio. Devido a este bombardeio e a grande perda de energia no processo, os íons positivos provocam a ejeção de elétrons secundários da superfície do fio, sendo estes necessários para a manutenção da descarga. Além disto, a radiação de alta frequência originária das moléculas excitadas do gás dentro do envelope Corona podem fotoionizar as moléculas do gás que o circunda, contribuindo, assim, para o maior suprimento de elétrons secundários.

Nestes plasmas, as temperaturas de íons e de partículas neutras são bem próximas da temperatura ambiente, enquanto os elétrons são mais energéticos, possuindo temperaturas 10 vezes maiores que a temperatura dos íons. É justamente esta característica do plasma frio que permite a utilização seletiva dos elétrons da descarga para a remoção das moléculas poluentes.

## 2.1. Características do Reator a Plasma

### 2.1.1. Descrição geral do dispositivo

Ao final deste projeto, ter-se-á desenvolvido um protótipo do dispositivo de eliminação ativa de poluentes para uso motores de combustão, podendo este ser, mais tarde, adaptado para o uso em plantas industriais. Este protótipo é descrito a seguir.

No atual Estado da Arte, existem duas principais alternativas para a construção dos reatores: uma, chamada de SPCP (Surface discharge-induced Plasma Chemical Process) (4,6) que produz uma descarga superficial e o PPCP (Pulse corona-induced Plasma Chemical Process) (9,5), que produz uma descarga espacial, sendo este o sistema a ser utilizado neste projeto. O PPCP tem como característica específica ser capaz de elevar somente a temperatura dos elétrons, sem aquecer íons e moléculas neutras, ou seja, gerando um plasma em não-equilíbrio térmico extremo (4).

Fazendo-se uma comparação entre os dois sistemas, temos que a tensão necessária para a produção da descarga é bem menor no SPCP, assim como as dimensões físicas tanto da fonte de alimentação quanto do reator, que podem ser menores, o que permitiria seu uso em áreas limitadas espacialmente. No entanto, sua relação custo/eficiência é muito baixa, o que o torna proibitivo.

O PPCP será usado nas seguintes configurações:

- Modo Direto, no qual o gás contendo os poluentes é injetado através do reator, em contato direto com a região de plasma; e
- Modo Indireto, no qual inicialmente um gás contendo componentes básicos é injetado através do reator, carregando-o com radicais; então, este gás alimenta o fluxo principal que contém os poluentes para serem decompostos.

No caso em que os radicais têm vida média curta (milisegundos), o modo direto é bastante eficiente; e em caso contrário, se a vida média for longa (vários segundos), o modo indireto é mais vantajoso.

Para aumentar a eficiência de ionização no interior do reator, introduziu-se em torno da câmara de descarga uma configuração externa de ímãs permanentes de forma a produzir um campo multidipólo magnético na superfície do plasma gerado (13). Os ímãs de ligas de samário-cobalto produzem campos mais intensos, geram campos superficiais multidipolares na configuração cúspide em linha, e estão dispostos de forma que as linhas de campo guardem simetria axial. Medidas prévias indicam um campo superficial da ordem de 700 Gauss. Se o campo magnético puder ser elevado um pouco mais, acima de 1 KGauss, espera-se que os íons e elétrons tenham um considerável aumento em sua vida média na descarga, em seu número de colisões ionizantes e, como consequência, na eficiência global do processo.

O projeto deverá ser executado em duas fases: na primeira (já em andamento), será desenvolvido um dispositivo experimental para testes e estudos de descarga corona DC, pulsada a descarga RF em um recipiente sob baixa pressão e a pressões próximas à atmosférica. Aqui realizar-se-ão estudos de eficiência na quebra de moléculas poluentes e medidas das propriedades do plasma (temperatura e densidade espaciais) por meios não-perturbativos (espectroscopia ótica). Além disto, os produtos provenientes dos diversos regimes de funcionamento do reator serão analisados por um espectrômetro de massa, cujo sensor está ligado à montagem por um sistema intermediário de redução da pressão, pois a cabeça sensora opera somente a baixas pressões.

Na segunda fase, será desenvolvido um protótipo do dispositivo adequado à sua utilização em veículos automotores, preferencialmente ônibus ou caminhões. Aqui utilizar-se-á um sensor de fumaça similar ao fabricado pela Bosch (medidor de quatro gases), que é obrigatoriamente utilizado nos testes de emissão de gases poluentes em escapamentos de veículos nos EUA, para o diagnóstico principal da eficiência do sistema de eliminação de poluentes via descarga corona.



Simultaneamente à realização dos experimentos em laboratório, serão feitas modelagens computacionais a fim de estabelecer previsões dos parâmetros físicos a serem obtidos com as unidades de protótipos de reator. O programa KINEMATICS já está sendo utilizado na simulação de reações químicas por aproximação de estado estacionário clássico. O objetivo imediato é obter as concentrações das diversas espécies envolvidas na descarga elétrica. Com o apoio deste projeto, pretendemos implementar o programa CERIUS e o programa GAUSSIAN para simulação de reações químicas em descargas elétricas, considerando inclusive os efeitos quânticos. O trabalho de implementação destes aplicativos será realizado de forma inédita pelo Departamento de Física e Química da UCB, o qual conta com o recém adquirido computador IBM ES 9000 9221 Modelo 170, e de um sistema de estações de trabalho do tipo Sun.

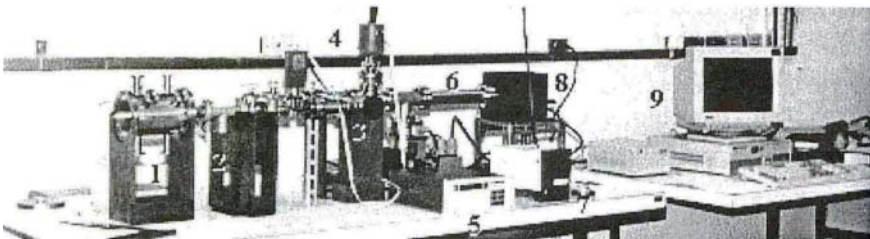
### 2.1.2. Descrição da câmara de ionização do reator

Existem diversos métodos de ionização de gases; os mais utilizados fazem uso do bombardeio de átomos e moléculas neutras por partículas carregadas (elétrons e íons) ou da ruptura elétrica do gás (causada por campo elétrico intenso). A baixas pressões, o método mais utilizado é o bombardeio iônico, pois requer que o livre caminho médio para as partículas carregadas seja superior a dimensão do recipiente. Para altas pressões, como é o caso, a ruptura elétrica é mais indicada, pois os elétrons são arrancados de seus átomos formando assim íons e elétrons livres, com energia suficientemente grande para provocar a quebra de moléculas da mistura gasosa, independentemente de seu livre caminho médio.

A câmara de ionização utilizada no reator em estudo é formada por dois cilindros concêntricos: o exterior de latão (ânodo) e o interior de aço inox não magnetizável (cátodo). As dimensões e materiais para o protótipo final serão estabelecidas em função do tamanho dos canos de escape de gases de motores diesel, quando de sua implementação prática.

O campo elétrico para produzir a descarga será gerado inicialmente por uma fonte de tensão DC que deverá produzir a descarga Corona em um eletrodo central (cátodo), cilindro de aço inox, posicionado no eixo da câmara de ionização. Na descarga Corona, o plasma é mais denso em torno do cátodo, formando uma aura ou coroa brilhante em torno deste (daí o nome). Em uma fase posterior, um gerador de RF será usado para produzir uma descarga oscilante em alta frequência. Um estudo experimental da eficiência de ionização em função da frequência aplicada será realizado para determinar o melhor modo de operação do reator. Deverá também ser realizado um estudo superficial sobre a relação temperatura dos íons/eficiência do processo. Este estudo só poderá ser realizado com a utilização de técnicas de espectroscopia ótica.

Como já mencionado no item anterior, um campo magnético multidipolar produzido por ímãs permanentes de terras raras será colocado ao longo da superfície externa do reator para aumentar a eficiência de ionização através de um confinamento magnético superficial do plasma formado. É possível que na operação do reator em regime de descarga RF frequências ciclotrônicas ressonantes possam ser excitadas (apesar das colisões) e eficiências ainda maiores de ionização sejam obtidas.



Vista geral do reator a plasma e do sistema de diagnóstico com espectrômetro de massa.

1. Reator de plasmas;
2. Conexão para bomba química de vácuo;
3. Sistema de acoplamento para espectrômetro de massa;
4. Medidores de vácuo da linha de redução de pressão;
5. Display dos Medidores;

6. Cabeça sensora do espectrômetro de massa;
7. Controle da bomba turbomolecular;
8. Espectrômetro de massa “Transpector<sup>TM</sup>” da Leybold Inficon Inc.;
9. Sistema de processamento de dados computadorizado.

### **3. DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE MOLÉCULAS POLUENTES VIA ESPECTROMETRIA DE MASSA E TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓTICA PARA ANÁLISE DE PROCESSOS ATÔMICOS E MOLECULARES NO INTERIOR DE UMA DESCARGA CORONA (Descrição do sistema que será desenvolvido na UCB)**

A avaliação de resíduos é uma tarefa importante para o controle quantitativo e qualitativo dos produtos resultantes de um sistema industrial à base de combustíveis fósseis. De semelhante importância é o levantamento das propriedades fundamentais do plasma no interior do reator, pois de posse de tais dados poder-se-á avaliar se o potencial do reator está sendo adequadamente utilizado. Tais aspectos tecnológicos básicos para produção e manutenção da descarga Corona só podem ser realizados mediante Espectroscopia Ótica, pois devido à natureza dos gases a serem despejados no interior do reator serem altamente corrosivos (óxidos de enxofre e nitrogênio) e mesmo que se blindasse adequadamente as sondas, estas ainda introduziriam perturbações no plasma gerado, implicando então em medidas menos precisas.

Neste projeto, pretende-se utilizar a Espectrometria de Massa para a análise destes gases. O diagrama abaixo mostra, de forma simplificada, a montagem do sistema de eliminação de gases poluentes via descarga RF, em um reator de plasmas no laboratório. Note que o analisador de gases (espectrômetro de massa) não está diretamente ligado ao reator, pois, como já mencionado, este opera a pressões bem

abaixo da ambiente. Além disto, os gases a serem decompostos (principalmente o  $\text{SO}_2$ ) são altamente corrosivos, podendo danificar rápida e significativamente a cabeça sensora, inviabilizando seu uso. Espera-se que tal procedimento não interfira na medida da concentração e composição dos gases.

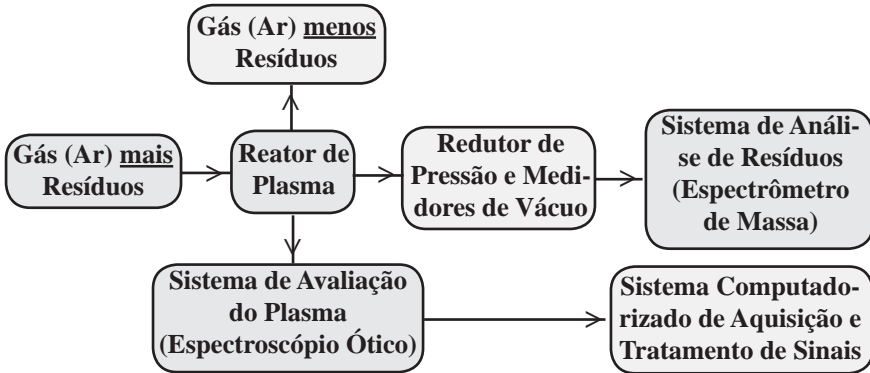


Diagrama de blocos do sistema completo para redução de poluentes e análise.

### 3.1. A Espectrometria de Massa na Avaliação de Impurezas:

O Espectrômetro de Massa realiza, na verdade, uma avaliação da razão carga-massa ( $m/q$ ). O Espectrômetro de Massa do laboratório opera a pressões da ordem de  $10^{-5}$  torr, e uma de suas características básicas é a destruição da amostra, pois esta deve em geral ser introduzida em forma gasosa, que é exatamente o caso para avaliação das impurezas remanescentes após o processamento na descarga. O princípio básico de funcionamento deste equipamento está esquematizado no diagrama abaixo:



Esquema básico do funcionamento de um Espectrômetro de Massa.

A Fonte de Íons gera íons moleculares que são acelerados eletricamente através de uma fenda direto na região do analisador. No analisador, é feita a seleção destes quanto à sua energia cinética e carga elétrica. Somente os íons cuja relação  $m/q$  estejam em uma determinada faixa de valores atingirá o detector. O sistema faz uma varredura através de uma escala logarítmica de unidades na qual é registrada a intensidade do feixe de íons naquela faixa. O detector passa a informação adquirida para um sistema de registro do qual ela sai direto para o processador. A informação é guardada na forma de um espectro  $m/q$  vs. Intensidade do feixe.

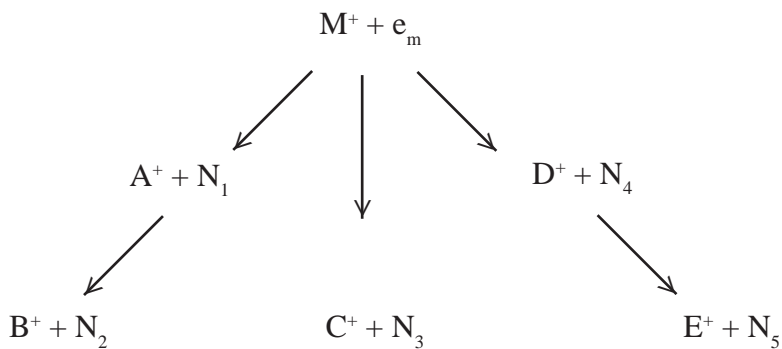
### **A Ionização:**

A Ionização é um processo crucial para a análise, pois são os íons moleculares e os fragmentos destes que fornecem as informações procuradas sobre o composto (composição, fórmula estrutural, etc).



### **A Fragmentação:**

Juntamente com a ionização da amostra, pode ocorrer também um processo chamado Fragmentação. Na verdade, a Fragmentação ocorre devido à quantidade de energia absorvida pela amostra, maior que o necessário para ionizá-la. Este excesso faz com que a amplitude das vibrações moleculares seja maior do que a força restauradora, de princípio eletrostático, capaz de suportar. O resultado é a quebra dos íons moleculares em íons menores ou íons fragmentários. A maneira pela qual determinado composto se fragmenta é bastante específica, sendo chamada Caminho de Fragmentação (fragmentation path). Aliada à análise da relação  $m/q$ , o caminho de fragmentação fornece meios para aquisição de informações sobre a estrutura e composição molecular do material examinado.



Esquema do processo de fragmentação

### O Bombardeio Eletrônico (EI):

O princípio deste método é o seguinte: um feixe de elétrons de alta energia ( $\sim 70\text{eV}$ ) é dirigido diretamente através da amostra em fase gasosa.



O processo de Ionização

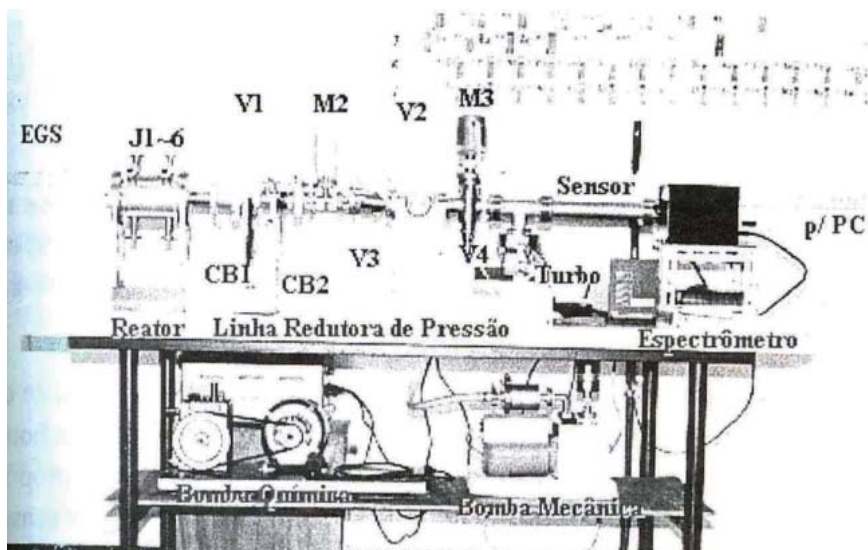
### A Análise de Massa:

A análise pode ser feita basicamente de duas maneiras: por Setor Magnético (Foco Simples ou Duplo) e a por Quadrupólo Elétrico, no caso do sistema Transpector<sup>TM</sup>, trata-se de um espectrômetro de quadrupólo elétrico.

### O Espectrômetro de Quadrupólo Elétrico:

Neste tipo de aparelho, a seleção é feita através da variação simultânea da tensão entre os pólos. A tensão entre eles tem uma

componente constante e outra que oscila em alta frequência. Seus eletrodos estão, dois a dois, respectivamente a um mesmo potencial DC e AC, mas as componentes de RF têm entre si, também duas a duas, uma diferença de fase de  $180^\circ$ . Este arranjo permite, ao variar-se simultânea e proporcionalmente as componentes contínua e alternada nos eletrodos, fazer a seleção da faixa de massa passante. Os íons que penetram no sistema devem ter baixa energia cinética, muito menor que a energia cinética média dos que entram em câmaras de análise de um espectrômetro de setor magnético. Ao adentrar a região entre pólos, o potencial passa a perturbar a trajetória deste. Os íons que não estiverem dentro de uma certa faixa de energia serão então desviados, e não atingirão o detector.



Sistemas de vácuo do experimento de eliminação de poluentes com plasmas.

### Montagem do sistema:

- EGS - Entrada de gases do sistema, através da qual a mistura será admitida no reator. Também o local de inserção de um dos eletrodos da descarga e de duas janelas óticas axiais, as janelas destinam-se

à espectroscopia ótica;

- J1 a J6 - Janelas de um a seis onde serão colocados medidores, janelas óticas radiais, ou quaisquer outros equipamentos necessários no experimento;

- CB1 e CB2 - Local de inserção da primeira bomba química. Estas bombas destinam-se não só a manter um fluxo constante de gases através da descarga, simulando o regime de trabalho da montagem final, como também prover parte da redução de pressão necessária ao funcionamento adequado do espectrômetro e um escape seguro para os resíduos do processo, que mesmo em pequenas quantidades são nocivos aos seres humanos;

- V1 a V4 - Válvulas de controle do sistema, através delas pretende-se flexibilizar o sistema, permitindo também outros regimes de funcionamento;

- M1 a M3 - Medidores de pressão a serem utilizados no sistema. Aqui apenas dois deles estão montados, o outro deverá ser montado apenas quando o sistema não estiver funcionando com gases corrosivos;

- Turbo - Parte da linha de redução da pressão consiste de uma bomba mecânica comum funcionando em linha com uma bomba turbomolecular e um sistema de válvulas de segurança. O próprio espectrômetro dispõe de um sistema de segurança que desliga o sensor caso a pressão comece a subir em demasia. O próprio espectrômetro realiza um pré-processamento dos dados antes de transmiti-los ao programa de análise no micro.

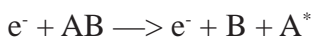
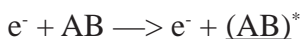


### 3.2. A espectroscopia ótica para análise de processos atômicos e moleculares no interior de uma descarga Corona

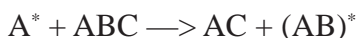
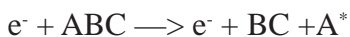
A espectroscopia de emissão de descargas corona pode servir como ferramenta de diagnóstico para obter informações localizadas sobre a composição do gás, sobre a densidade eletrônica do gás e sobre a temperatura da mistura de íons e elétrons na descarga. Esta técnica tem boa resolução, tanto temporal quanto espacial, principalmente em certas situações, em que a análise de processos de taxas de formação/destruição de compostos na descarga são importantes. Sendo assim, este tipo de espectroscopia é de grande utilidade na construção e modelagem dos processos que ocorrem no interior da descarga.

#### Excitação, Emissão e Destruição:

Os estados excitados que dão origem à emissão de radiação observada podem ser formados diretamente através das seguintes reações:



ou indiretamente através de:



em que A, B e C são átomos de moléculas dos gases no interior do reator.

No primeiro caso, o número de estados excitados representa tanto a densidade de elétrons, com energia suficiente para excitação, quanto a densidade numérica do gás constituinte AB. Se o tempo de vida de  $(AB)^*$  for muito curto, a emissão pode seguir a dependência

da densidade eletrônica no tempo, esboçando-a. No caso da excitação indireta, tanto a concentração máxima de  $(AB)^*$  quanto sua correspondente emissão podem ser alcançados muito depois que a concentração de elétrons energéticos tenha caído a baixos valores. Exemplos de tais casos são a rápida emissão de  $N_2O^+$  e a emissão retardada de NOb em  $N_2O$ .

Estados excitados não necessariamente produzem radiação. Há competição entre a emissão e destruição de estados excitados, a qual pode incluir relaxação colisional. Assim, apenas uma fração  $(1 + N/N_{qi})^{-1}$  dos estados formados irá emitir; onde  $N$  é a densidade do gás e  $N_{qi}$  uma “densidade de destruição” para o estado  $i$  incorporados todos os processos de colisão destrutiva. Obviamente, para uma densidade de gás igual a de destruição, somente metade dos estados excitados irá emitir e seu tempo de vida natural será metade do usual  $t_N$ . Para misturas gasosas de densidades parciais  $N_j$ , a densidade de destruição efetiva será dada por:

$$N_q = (k_i \sum_j N_j) / (\sum_j N_j^2 k_{qij})$$

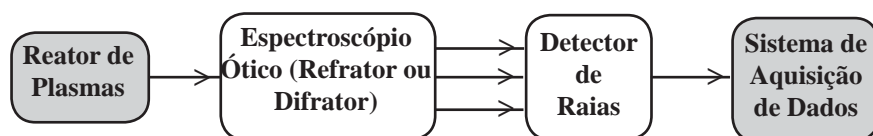
em que  $k_i = t_{Ni}^{-1} [s^{-1}]$  e  $k_{qij}$  é o coeficiente de taxa de destruição entre dois corpos para o estado  $i$  da componente  $j$  do gás.

### **A Espectroscopia Ótica na avaliação dos processos que ocorrem no interior de plasmas reativos:**

A Espectroscopia Ótica baseia-se no princípio da quantização da energia, e pode ser tanto através do Espectro de Emissão quanto através do Espectro de Absorção. Quando se incide um feixe de luz de alta energia sobre um átomo, seus elétrons absorvem parte desta energia, passando para um estado quântico mais energético. Como este estado é menos estável que o anterior, os elétrons tendem a voltar a seu estado original, emitindo assim a energia absorvida sob a forma de fótons. Como os estados eletrônicos, sejam eles moleculares ou atômicos, têm energias muito bem definidas, os átomos (ou

moléculas) de determinado composto só podem emitir (ou absorver) fótons de determinadas frequências. Os fótons de mesma frequência são difratados do mesmo ângulo, quando passam pelo elemento difrator ou refrator (grade reticular ou prisma), formando assim raias muito bem definidas. Se a técnica for de espectroscopia por emissão, monta-se o aparelho difrator (o espectroscópio) de forma a coletar os fótons emitidos pela amostra em análise. Como em geral a luz emitida é de baixa intensidade, um sistema de detectores do tipo fotocélula multiplicadora deve ser utilizado para coletar os fótons emitidos pela amostra sob a forma de raias que se formam em diferentes ângulos de refração ou difração. O comprimento de onda compatível com o fóton emitido em uma raia particular é tanto maior quanto maior é o ângulo de dispersão da luz emitida. Além disso, diferentes compostos terão diferentes ângulos de dispersão, ou seja, o espectro de emissão muda com a composição de amostra. A densidade e a temperatura das partículas da amostra, por sua vez, é proporcional ao Diagrama completo da montagem do Sistema de Análise Ótica no Reator de Plasma.

O diagrama abaixo esquematiza, de forma simplificada, a montagem do espectroscópio ótico no sistema:



Esquema simplificado da montagem do Espectroscópio Ótico no sistema.

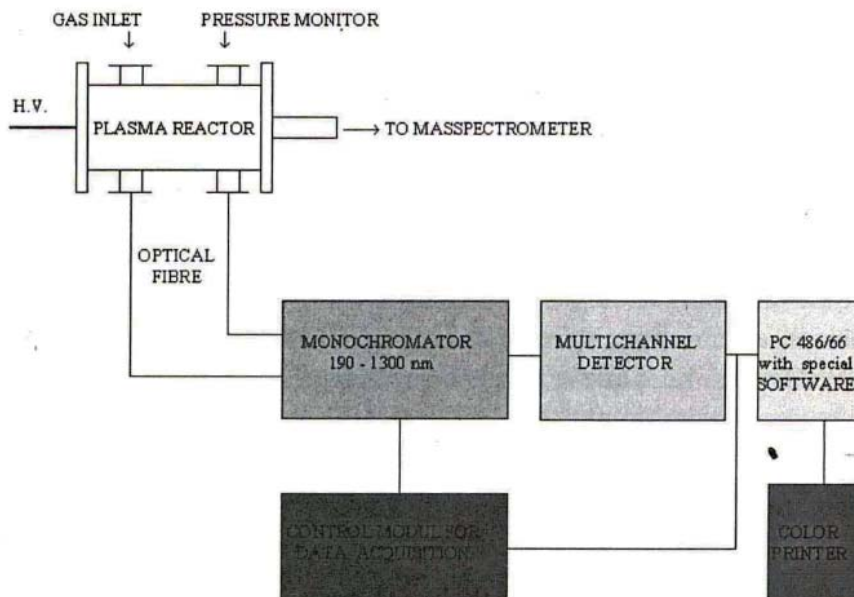


Diagrama completo da montagem do Sistema de Análise Ótica no Reator de Plasma

Os fótons emitidos pelo gás no interior da descarga são coletados por um sistema de fibras óticas e levados até um monocromador. No monocromador são as raias separadas por frequência e enviadas a um detector multicanal que faz a montagem, por ângulo de dispersão, do espectro recebido. Estes são enviados ao PC, que faz a análise e identificação dos espectros obtidos. O sistema também dispõe de um módulo de controle de aquisição de dados comandado via software. Os dados adquiridos, assim como gráficos e análises de espectro, podem então ser impressos posteriormente em uma impressora colorida acoplada ao PC.

#### 4. METODOLOGIA E CRONOGRAMA FÍSICO DE DESENVOLVIMENTO

O projeto de desenvolvimento do sistema ativo de eliminação de poluentes está sendo realizado de acordo com as condições materiais e financeiras das instituições hospedeiras. Por isso, os trabalhos de pesquisa no Departamento de Física da Universidade de Brasília e no Departamento de Física e Química da Universidade Católica de Brasília estão seguindo o cronograma abaixo:

1) Estudo detalhado das possibilidades e dos processos de eliminação de gases poluentes emitidos por veículos automotores.

- Pesquisa bibliográfica, com a aquisição de livros e revistas pertinentes ao projeto.

- Pesquisa conjunta com a SEMATEC sobre os impactos ambientais da poluição causada por veículos automotores em Brasília.

- Avaliação das possibilidades de mercado da tecnologia proposta, em conjunto com a FIBRA.

Duração: 3 meses (concluída)

2) Montagem da câmara do reator para o estudo da descarga Corona com Argônio, e de processos físico-químicos existentes em plasma formado por Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre.

Obs.: Boa parte do sistema já está montado no laboratório do Departamento de FIS-UnB.

Duração: 3 meses (já em andamento)

3) Avaliação da composição dos gases expelidos pelo reator, via espectrometria de massa, para várias condições de descarga.

Duração: 3 meses (em andamento)

4) Montagem de um sistema de espectroscopia ótica contendo um sistema automático de análise espectral monitorado por micro-computador para diagnóstico das propriedades do plasma gerado por descarga corona em função de suas variáveis principais (densidade, composição, temperatura). Esta fase será complementada com estudos de simulação computacional com método de partículas.

Duração: de 3 a 6 meses

Obs.: Este equipamento será comprado com recursos da UCB e deverá ser montado no Laboratório Multidisciplinar de Pesquisa.

5) Desenvolvimento de um protótipo do reator a plasma para testes e aprimoramento em motor a diesel estacionário. Os testes serão realizados em diferentes regimes de fluxo gasoso, temperatura do sistema, potenciais no reator e configurações alternativas de campo, formas mais eficientes do cátodo e do reator e materiais econômica e tecnicamente viáveis para a construção do protótipo de rua. Testes do sistema reator/interfaces para diagnóstico dos vários parâmetros físicos envolvidos, tanto na injeção quanto na saída dos gases do filtro ativo, também serão realizados no Departamento de Engenharia Mecânica da FT-UnB.

Duração: de 6 a 8 meses

6) Projeto e implementação de um reator para testes de rua em veículo de transporte público, preferencialmente em ônibus da TCB ou Viplan. Dependendo do resultado dos testes e da viabilidade econômica do sistema, encaminhamento de proposta de patenteamento

do dispositivo será também realizada.

Duração: 6 meses

Deve-se enfatizar que, simultaneamente a estas atividades, serão realizados:

- Transferência de tecnologia (deverão haver mais contatos com o grupo do Prof. K. Fujii da Univ. de Ibaraki, Japão e com Prof. J.S. Chang da McMaster University do Canadá);
- Cursos de extensão, em nível de pós-graduação nas áreas de Instrumentação Científica e Controle de Processos, Degradação de Gases Poluentes via Descargas Elétricas, entre outros;
- Orientação de estudantes de iniciação científica, mestrado e doutorado.
- Publicação de dois artigos em revistas especializadas (em andamento);
- Atividades de divulgação científica e tecnológica.

## 5. CONCLUSÃO

A avaliação de resíduos industriais resultantes da combustão de motores é essencial para o controle do fluxo de gases poluentes para atmosfera. A técnica mais utilizada para determinação absoluta da composição dos gases, bem como da quantidade relativa de um elemento é a espectrometria de massa. Para que seja possível avaliar o processo em si, são necessárias medidas das propriedades do plasma, bem como das reações intermediárias que ocorrerão dentro do reator.

Como já mencionado antes, devido à natureza dos gases com os quais se deseja trabalhar, o uso de sondas convencionais torna-se inviável, pois não apenas alteraria a conformação do plasma gerado, o que iria interferir imprevisivelmente nas medidas como também acarretaria uma série de problemas ao projeto, pois as sondas ainda teriam que ser desenvolvidas e construídas de modo a não reagir com os componentes corrosivos nem alterar as reações no plasma. Isto porém atrasaria em muito o cronograma e aumentaria demasiado os custos do projeto. A espectroscopia ótica, por outro lado, pela sua própria natureza, possibilita que estas avaliações sejam feitas sem interferir no processo.

A espectrometria de massa realizada com dispositivos que se utilizam de setor magnético é menos acessível a laboratórios industriais. Por este motivo, neste projeto optou-se por usar um espectrômetro de massa quadrupolar, para o qual estão sendo desenvolvidas técnicas de avaliação da composição de gases a pressões próximas à ambiente.

Neste trabalho, estaremos interessados em diagnosticar a composição de plasmas reativos formados em geral por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . Investigaremos a ação de quebra de moléculas em função da frequência e da potência da Alta Tensão injetada no reator. No momento, alguns poucos laboratórios estão voltados para o estudo de fenômenos associados com plasmas reativos, um deles é o laboratório de Plasmas Reativos da Universidade McMaster, em Hamilton, Ontário, Canadá. O LP-FIS já possui um programa de colaboração com este Laboratório. Como produto final deste trabalho, conjunto pretendemos adquirir algumas técnicas de análise de composição de plasmas que serão fundamentais no desenvolvimento do reator.



## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Program and Abstracts of NATO Research Workshop, 1992;
- (2) *Industrial Plasmas - Focusing UK Skills on Global Opportunities*, CEST, London UK, 1992;
- (3) *Soot Elimination and NO and SO Reduction in Diesel Engine Exhaust by a Combination of Discharge Plasma and Oil Dynamics*, M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki and K. Fuji; IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 20, n. 1, p. 1, 1992;
- (4) *Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process (SPCP)*, S. Masuda, S. Hasekawa, X. Tu, K. Sakakibana, S. Kitoh and S. Sakai; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 29, n. 4, p. 781, 1993;
- (5) *Pulsed Corona Discharge for Hydrogen Sulfide Decomposition*, D. Helfritsch; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 29, n. 5, p. 882, 1993;
- (6) *Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing*, T. Oda, T. Takahashi, H. Nakano and S. Masuda; IEEE
- (7) Trans. Ind. Appl., vol. 29, n. 4, p. 787, 1993;
- (8) *The Effect of Residence Time on the CO<sub>2</sub> Reduction from Combustion Flue Gases by an AC Ferroelectric Packed Bed Reactor*, K. Jogan, A. Mizuno, T. Yamamoto and J. Chang; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 29, n. 5, p. 876, 1993;
- (9) *Pulse Corona Characteristics*, T. Fujii, R. Gobbo and M. Rea; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 29, n. 1, p. 98, 1993;
- (10) *Control of Volatile Organic Compounds by an AC Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor*, T.

- Yamamoto, K. Ramanathan, P. A. Lawless, D. S. Ensea, J. R. Newsome, N. Plaks and G. H. Ramsey ; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 28, n. 3, p. 528, 1992;
- (11) *Combined Removal of  $SO_2$ ,  $NO_x$ , and Fly Ash from Simulated Flue Gas Using Pulsed Streamer Corona*, J. S. Clements, A. Mizuno, W. C. Finney and R.H. Davis ; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 25, n. 1, p. 62, 1989;
- (12) *Triangle-Shaped DC Corona Discharge Device for Molecular Decomposition*, T. Yamamoto, P. A. Lawless and L. E. Sparks; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 25, n. 4, p. 743, 1989;
- (13) *Narrow-Gap Point-to-Point Corona with High Velocity Flows*, T. Yamamoto, P. A. Lawless and L. E. Sparks; IEEE Trans. Ind. Appl., vol. 24, n. 5, p. 934, 1988;
- (14) *Plasma Diffusion Through Multidipole Magnetic Fields*, J. L. Ferreira ; IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 20, n. 6, p. 988, 1992.
- (15) *Magnetic Field Enhanced Plasma Reactor For Pollutant Gass Control by Corona Discharge*, J. L. Ferreira et all, Journal of Combustion Science and Technology (to be published).
- (16) *Eliminação de Poluentes com Descargas Elétricas em Gases. Uma Solução Ecológica com Plasmas, O Quarto Estado da Matéria*. Revista Universal, jun. 1997.