

REATOR A PLASMAS POR DESCARGA CORONA PARA ELIMINAÇÃO DE GASES POLUENTES

Krassiyus. M. F. P. Monteiro, Konstantin. G. Kostov*, Adriana I. Torcato, Helaudson. J. Damásio e José. L. Ferreira

Laboratório de Plasmas, Departamento de Física
Instituto de Exatas - Universidade de Brasília
BRASÍLIA - DF, BRASIL
CEP 70910-900

* Universidade de Sofia - Bulgária

RESUMO

A grande preocupação com o meio ambiente é devida principalmente aos efeitos nocivos que já se manifestam em nossa vida cotidiana. O aquecimento global, as chuvas ácidas e a redução da camada de ozônio são alguns destes problemas. Os grandes responsáveis por estes efeitos são os óxidos de carbono, enxofre e nitrogênio, produzidos nos processos de combustão de variadas fontes: veículos automotores, instalações industriais, entre outros; todos relacionados a processos importantes para a sociedade moderna. Para tentar amenizar estes problemas tem se procurado desenvolver tecnologias ativas para controle e eliminação de gases poluentes. Neste trabalho descrevemos um reator a plasma para eliminação de gases poluentes que utiliza descargas elétricas do tipo corona para quebra de moléculas poluentes. Iniciamos o estudo de quebra de moléculas poluentes em uma mistura de ar sintético e NO_2 , visando o desenvolvimento deste sistema. Apresentamos também alguns resultados preliminares da eficiência do reator na redução de NO_2 . Os dados foram levantados a partir de um espectrômetro de massa de 300 UMA (unidades de massa atômica) controlado via software por um computador do tipo PC-486 DX2.

1. INTRODUÇÃO

A principal fonte de poluição atmosférica é a grande quantidade de resíduos químicos, como os óxidos de carbono (CO_x), de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) e os hidrocarbonetos. Estes são subprodutos de processos de combustão de fábricas, veículos, refinarias, caldeiras hospitalares, siderúrgicas e metalúrgicas. São também os principais causadores do Efeito Estufa (CO_2), do "smog" fotoquímico e das chuvas ácidas [1]. No caso das chuvas ácidas, o SO_2 e o NO_2 reagem com ozônio formando compostos que aumentam a acidez da precipitação pluviométrica local, mas os efeitos também podem atingir regiões mais distantes. Este tipo de poluição, juntamente com a fuligem, é também responsável pelo alto índice de doenças respiratórias que afeta os grandes centros urbanos.

Governos de diversos países tem incentivado o desenvolvimento de tecnologias de controle e redução de rejeitos, que tornem nossos processos industriais e meios de locomoção

menos danosos ao ambiente. Para tanto é necessário que formas eficazes para o tratamento destes rejeitos sejam desenvolvidas. Uma das técnicas mais recentes, em estudo relativamente avançado, é a da utilização de descargas elétricas para quebra de moléculas poluentes. Um sistema deste tipo vem sendo desenvolvido no Laboratório de Plasmas do Departamento de Física da Universidade de Brasília. O reator a plasmas do LP-FÍS/UnB utiliza descargas elétricas com barreira dielétrica para eliminação de poluentes. Neste projeto utilizamos um campo magnético multipolar região de descarga para aumentar a eficiência do processo [2].

1.1. O PLASMA GERADO

Por que um reator a plasma? Os produtos da combustão de motores a explosão são basicamente gases: CO_x , NO_x , SO_x , hidrocarbonetos e fuligem. Os compostos NO_x e SO_x , assim como alguns outros subprodutos do processo, são altamente corrosivos, portanto a mistura é quimicamente ativa. Ao serem submetidos ao potencial elétrico da descarga, estas moléculas ionizam-se, formando um plasma reativo, quimicamente ativo, e frio, pois seus íons e neutros encontram-se a temperaturas próximas à do ambiente. Os elétrons têm energias da ordem de algumas dezenas de elétron-Volts e são basicamente os responsáveis pela ionização e por boa parte das reações subsequentes.

1.2. A DESCARGA CORONA

Descargas corona são descargas elétricas de baixa potência que ocorrem à pressão ambiente ou a pressões próximas a esta; são consideradas descargas de alta pressão [3]. Podem ser obtidas aplicando-se uma alta diferença de potencial entre dois eletrodos diferentes. Um dos eletrodos deve ter pequeno diâmetro (ex.: um fio ou agulha de metal) enquanto o outro deve ter extensão relativamente maior (ex.: uma placa metálica). Há diversos tipos de descarga corona, dependendo do tipo de potencial aplicado ao eletrodo menor, positivo ou negativo. Podem ainda ter corrente contínua (CC) ou alternada (CA). A descarga utilizada neste experimento caracteriza-se por ser de corrente alternada (CA), com cerca de 12 Watts de potência. É importante ressaltar que o baixo consumo de potência é um dos requerimentos básicos para qualquer equipamento a ser montado em veículos.

Na fase positiva, à medida que a diferença de potencial aumenta entre os eletrodos, o gás próximo do eletrodo pontiagudo polarizado começa a ser ionizado. Os elétrons liberados no processo ionização são acelerados na direção ao eletrodo polarizado, podendo colidir com outras partículas moleculares (íons e moléculas neutras) existentes no plasma. Nestas colisões os elétrons podem agir como catalisadores, reação de três corpos; arrancar outros elétrons; realizar trocas de energia, modos vibracionais ou rotacionais, criar estados excitados ou recombinar-se emitindo fótons [3]. A energia destes fótons será igual à diferença entre a energia do elétron livre e a do orbital que será ocupado. Os fótons produzidos desta forma podem ainda ter energias suficientemente altas para que ao serem absorvidos por outras partículas (em geral neutros) provoquem a liberação de um elétron (fotoionização). Os íons positivos são acelerados na direção do eletrodo aterrado e se chocarem com este, causam a ejeção de elétrons secundários da superfície. Estes elétrons são novamente acelerados em direção ao eletrodo positivamente polarizado reiniciando o processo e criando uma corrente que mantém a descarga. Na fase negativa são os elétrons energéticos emitidos pelo eletrodo polarizado que iniciam o processo de ionização [3]. A emissão de radiação na banda visível é em grande parte originária da excitação das moléculas do gás devido ao intenso campo elétrico nas vizinhanças do eletrodo e do processo de produção e recombinação de cargas no plasma. Como já mencionado a radiação eletromagnética proveniente da descarga é tão intensa que pode fotoionizar moléculas, contribuindo assim para um aumento ainda maior da densidade de cargas.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. O REATOR

A câmara de reação tem formato cilíndrico, trata-se de uma peça de latão de 150 mm de comprimento por 74 mm de diâmetro interno, com 4 mm de parede; é dotada de seis portas laterais, flanges padrão dos tipos NW10 e NW25. Estas flanges tem propósitos diversos, podendo ser usadas tanto para a conexão de medidores quanto como janelas para espectroscopia. A descarga ocorre entre dois eletrodos cilíndricos, concêntricos, colocados no interior da câmara.

O eletrodo interno, designado cátodo, está ligado à fonte de alta tensão do sistema. O cátodo é de aço inoxidável, tem 130 mm de comprimento por 55 mm de diâmetro e é dotado de diversas fileiras de pontas metálicas ao longo de seu comprimento. O cátodo está montado sobre uma flange especial que isola eletricamente o sistema e permite a injeção da mistura gasosa no reator (figura 1). Esta flange é feita de acrílico transparente e dotada de diversos orifícios que distribuem o gás, de maneira uniforme, diretamente no volume da descarga. O ânodo consiste de uma lâmina condutora que recobre um tubo de vidro pyrex de 130 mm de comprimento por 70 mm de diâmetro com 3 mm de parede. Tanto a lâmina quanto a carcaça da câmara de reação encontram-se devidamente aterradas. A distância entre os eletrodos é de cerca de 10 mm. Na figura 2 vemos a curva de

Paschen do reator, levantada variando-se a pressão na câmara e tensão de descarga entre os eletrodos. A distância entre os eletrodos foi mantida fixa por limitações físicas na construção dos mesmos.

REATOR E CIRCUITO DE ALIMENTAÇÃO

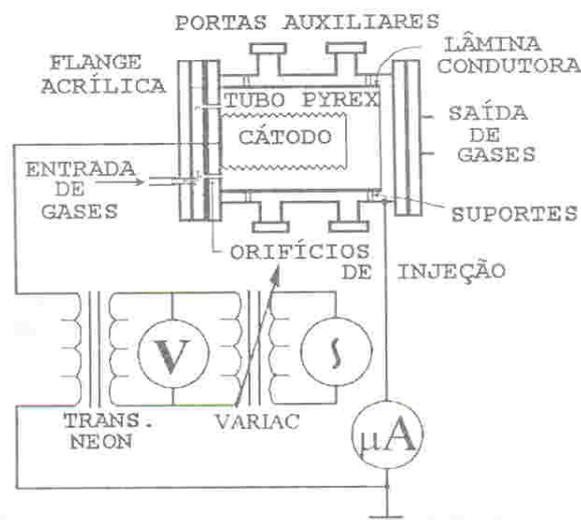


Figura 1 - Diagrama esquemático do reator para redução de gases poluentes e seu circuito de alimentação.

2.2. O circuito de alimentação e características de operação do sistema

O circuito de alimentação é composto por uma fonte variável de alta tensão construída a partir de um transformador para lâmpadas de Néon (figura 1). O controle da fonte é feito através de um VARIAC cujas as leituras de tensão e corrente são feitas através de um voltímetro e um microamperímetro digitais. Na figura 2 vemos a curva de Paschen para o reator. A faixa de tensão da fonte vai de 0 a 18 kV, com corrente máxima em torno de 1.5 miliamperes. A potência consumida na descarga varia de 10 e 20 Watts.

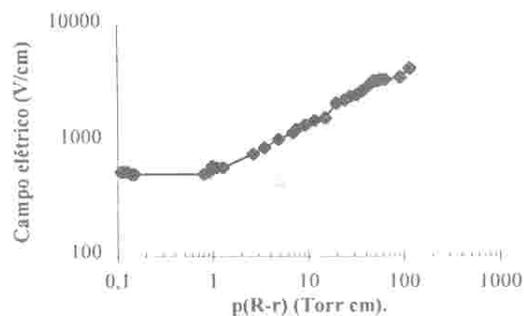


Figura 2 - Curva de Paschen para o sistema.

Uma configuração de campo magnético multipolar (figura 3a), composta por ímãs de ferrita foi montada externamente à câmara de reação. O campo gerado é da ordem de 0.1 Tesla (1000 Gauss). Na figura 3b vemos o perfil de campo magnético no interior da câmara, os valores de intensidade de campo foram levantados através de um gaussímetro digital. Realizamos medidas no comprimento médio do reator,

de parede a parede; ao longo das duas linhas indicadas na figura (BBB e Inter).

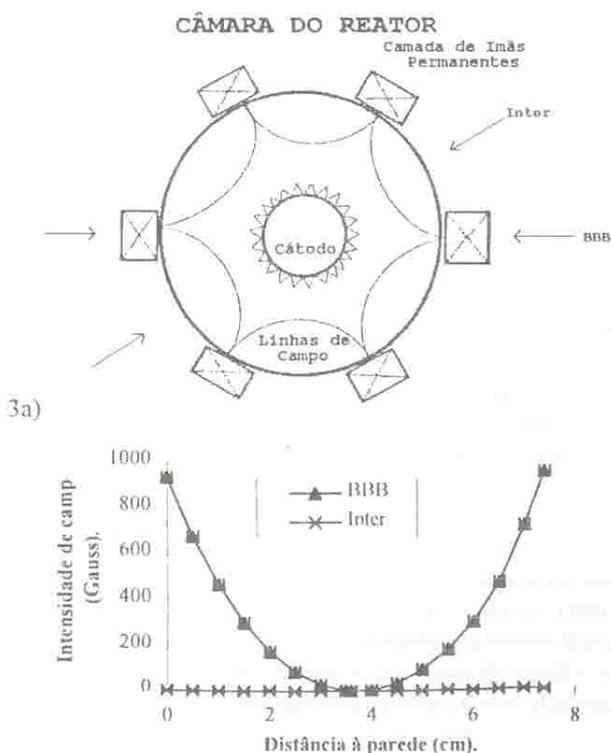


Figura 3 - a) Montagem dos ímãs. b) Perfil do campo magnético no interior do reator.

Constatamos que a presença do campo magnético reduz o consumo de potência na descarga (figura 4). O confinamento de elétrons e íons também aumenta a densidade do plasma, melhorando o rendimento do processo. Como visto acima, o campo magnético na região de descarga é menos intenso, portanto seus efeitos devem ter sido minorados.

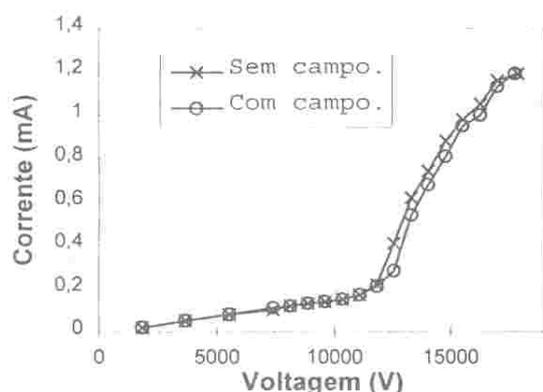


Figura 4 - Curva característica tensão-corrente da descarga.

2.3. O espectrômetro de massa e a linha de redução de pressão

O sistema de avaliação é composto por um conjunto de medidores de vácuo e um espectrômetro de massa. O espectrômetro de massa, um Transpector™ H-300M da Leybold Inficon INC., é do tipo quadrupolo elétrico. É controlado por um computador através de software e interface próprios. A capacidade deste aparelho é de 300 unidades de massa atômica (UMA) por 01 UMA de resolução e opera com até 12 canais programáveis. O programa de controle realiza alguns cálculos básicos de espectrometria de massa como pressão parcial de gases e concentração relativa em tempo real. O programa também registra em arquivo os dados levantados e permite a seleção de massas específicas através da programação de canais registrando apenas os íons de massa escolhida.

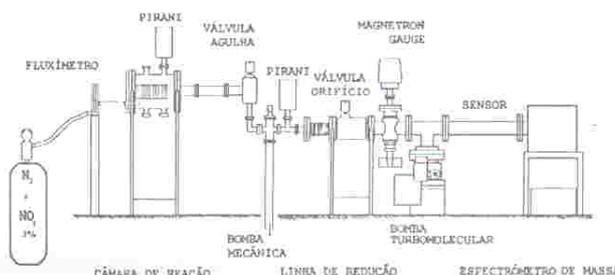


Figura 5 - Montagem do sistema: reator, linha redutora de pressão, espectrômetro de massa.

O sistema dispõe de uma linha redutora de pressão para amostragem via espectrometria de massa. O espectrômetro necessita deste aparato pois opera a pressões abaixo de 10^{-2} Pascal (10^{-4} Torr) e a descarga ocorre à pressão atmosférica. As faixas de pressão no sistema são: 10^5 Pascal (760 Torr) na câmara de reação, cerca de 10 Pascal (10^{-1} Torr) após a válvula agulha e entre 10^{-2} e 10^{-3} Pascal (10^{-4} e 10^{-5} Torr) após a válvula orifício, ou seja na faixa de operação do espectrômetro. Para a avaliação de pressão foram montados dois medidores de vácuo do tipo Pirani e um Magnetron Gauge, montados respectivamente na câmara de reação, após a saída da bomba mecânica e após a válvula orifício. A linha é composta por uma bomba mecânica, uma turbomolecular, uma válvula agulha, duas válvulas gaveta e uma válvula orifício (veja figura 5). Quando em operação, a bomba mecânica cria um fluxo de gás do reator para válvula orifício. A válvula agulha controla este fluxo de modo que a pressão na câmara fique próxima à do ambiente. Uma pequena parte deste gás sai da válvula orifício e segue para amostragem no sensor do espectrômetro. O restante da mistura é eliminada pelo sistema de exaustão que está ligado à saída das bombas.

2.4. AS REAÇÕES ENVOLVIDAS

Em nossos experimentos utilizamos uma mistura contendo 0.3% de NO₂ e ar sintético (basicamente N₂ e O₂). Com esta mistura pretendemos simular, principalmente, a emissão de NO₂ pelo escapamento de veículos automotores, mais espe-

cificamente o dos movidos a diesel [1]. Nestas condições, diversas reações podem ocorrer na descarga corona: reações químicas, colisões resultando em troca de energia entre modos vibracionais, translacionais e rotacionais das partículas do plasma, dissociação química entre outras. As reações químicas são determinadas por processos colisionais que envolvem troca de energia entre íons e neutros. Os modos de vibração e rotação das partículas envolvidas também influem nas taxas de reação. Tais processos são bastante complexos e poderão ser identificados somente a partir de técnicas de espectroscopia ótica.

Os processos de ionização envolvendo a produção de elétrons na descarga são os seguintes: [4]

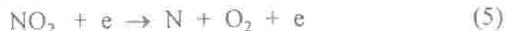


No decorrer dos testes, verificamos uma apreciável formação de ozônio na região da descarga. A reação mais comum envolvendo produção de ozônio é a denominada reação de radical livre, dada por:



onde M pode ser N, O, O₂, ou N₂. O ozônio produzido não pôde ser detectado no espectrômetro, pois, dissocia-se facilmente no processo de ionização do sensor do aparelho.

Quando dióxido de nitrogênio é adicionado a descarga outras reações físico-químicas aparecem. O principal mecanismo de quebra das moléculas é devido a colisões dissociativas como as que podem ser expressas pelas seguintes reações [4]:



A principal fonte de NO é a reação (8) [5]. No entanto, a taxa de produção de NO nesta reação é aproximadamente igual à de destruição do mesmo da reação (10) [5]. Também é possível que haja formação de NO e mesmo O₂ na parede do sistema [5], pois tanto o nitrogênio quanto o oxigênio adsorvem facilmente em superfícies metálicas.

As populações de N, O e NO estão fortemente relacionadas às reações (7), (8) e (9). Já a de N₂ excitado é controlada por reações do tipo:



onde M pode ser N, O, O₂ e N₂. Além destas, podem ocorrer, e certamente ocorrem

Da primeira reação que tem como subproduto nitrogênio e oxigênio seguem-se as seguintes reações:



2.5. MEDIDA DA REDUÇÃO DE NO₂ COM O REATOR A PLASMA.

Em essência, a redução dos óxidos de nitrogênio no reator a plasma, deve-se à grande disponibilidade de elétrons energéticos advindos da descarga corona. A taxa de ocorrência de uma determinada reação dependerá da função de distribuição de energia de elétrons e íons do plasma e de sua seção eficaz. A função de distribuição pode ser obtida experimentalmente a partir de métodos de espectroscopia ótica e a partir de métodos computacionais onde a equação de transporte de Boltzmann, cálculo da função de distribuição efetiva (FDE), é resolvida para se obter a taxa de produção das espécies de interesse a partir dos vários processos de colisão entre elétrons e moléculas.

O levantamento dos dados foi feito durante cerca de uma hora, período no qual a descarga ficou ligada. A tensão de descarga foi de cerca 15 kV AC e uma corrente de 0.8 mA. A observação foi feita programando-se o espectrômetro para leitura contínua das massas: 12 (C), 14 (N), 16 (O), 28 (CO/N₂), 30 (NO), 32 (O₂), 44 (CO₂) e 46 UMA (NO₂). Na figura 6 vemos a evolução temporal da concentração de NO₂ após o início da descarga. A concentração dos demais gases foi deixada fora do gráfico por questão de visualização, pois a ordem de grandeza destes é consideravelmente maior.

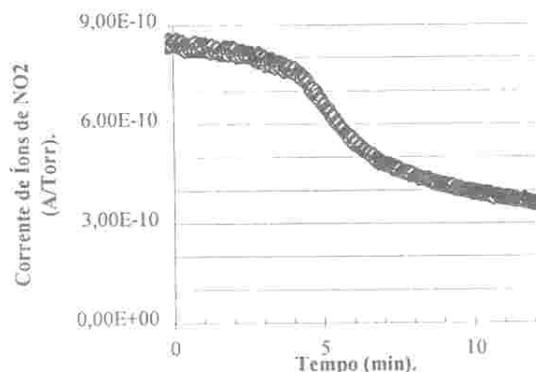


Figura 6 - Gráfico de corrente iônica (concentração) de NO₂ em função do tempo.

3. RESULTADOS

Neste experimento obtivemos cerca de 65% de redução no nível de dióxido de nitrogênio inicialmente introduzido no sistema. Observamos ainda um aumento entre 20 e 30% na concentração de NO. Verificamos também a formação de ozônio, embora não tenhamos podido avaliá-la quantitativamente. Com relação à utilização do campo magnético, observamos que ele reduz a corrente de descarga para potenciais acima da tensão inicial de descarga, conseqüentemente baixando o consumo de potência. Além disto a densidade do plasma aumenta, propiciando assim um meio mais favorável para a ocorrência das reações desejadas. Verifi-

camos ainda que a tensão mínima para a manutenção da descarga reduz-se em cerca de 15 a 20%, muito embora a eficiência do processo fique reduzida se a tensão for a mínima. Esta constatação foi feita nos estágios iniciais do projeto, quando os teste ainda eram realizados utilizando-se o ar como mistura gasosa. Observamos ainda que a redução na concentração de NO_2 é cerca de 5% maior quando o campo magnético é utilizado. Todos os resultados verificados são válidos para a geometria e configuração de campo magnético empregados nesta montagem.

4. CONCLUSÃO

A utilização de reatores a plasma gerado por descarga corona para eliminação de gases poluentes já mostrou-se viável em vários experimentos realizados por laboratórios industriais e universitários de vários países. Com esta tecnologia é possível obterem-se taxas de redução de até 95% [1], [4]. Os resultados obtidos no LP-FIS/UnB são modestos, mas encorajadores.

O fluxo de amostragem para o espectrômetro de massa, por ocasião do experimento, ainda era bastante pequeno, o que fez com que o intervalo entre o início da descarga e o registro de espectro real do sistema fosse dado em minutos. As reações de dissociação e recombinação entre as moléculas no plasma ocorrem constantemente na região de descarga, no entanto foram necessários cerca de dez minutos para que o espectrômetro começasse a registrar mudanças no espectro. Além disto o sistema possui uma certa "memória" causada pelo acúmulo de gás nas janelas do reator. Neste ponto, a linha de redução de pressão deixou um pouco a desejar, sendo portanto passível de mudança para a próxima fase do projeto. Uma das modificações mais prováveis será o acréscimo de uma membrana especial entre a seção de alto vácuo e a de baixo vácuo, talvez substituindo a válvula orifício.

A câmara de ionização e o eletrodo interno foram redesenhados recentemente, visando-se otimizar o processo. Com isso tentaremos aumentar o volume de plasma e de descarga, e aumentar intensidade do campo de confinamento para íons e elétrons. Ímãs permanentes de terras raras também estão sendo considerados para esta finalidade. Esperamos deste modo a aumentar a eficiência do reator.

Estudos da influência do fluxo e da temperatura dos gases na taxa de redução ainda estão por realizar-se. O efeito destes parâmetros no processo ainda não foi estudado a fundo. O mesmo pode ser dito da caracterização dos subprodutos da descarga, pois nos trabalhos publicados sobre o assunto a técnica principal de avaliação de resultados é a do uso de medidores específicos, que registram a concentração de um ou dois gases (NO_x , por exemplo).

5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à colaboração do Prof. Fujii, da Univ. de Ibaraki, ao Prof. Chang, da Universidade de McMaster, Canadá; ao Srs. Edilson e Wadiolano, técnicos

da Oficina Mecânica; ao Dep. de Física da Universidade de Brasília; e a nossas agências financiadoras: RHAE/CNPq e FAP/DF.

6. BIBLIOGRAFIA

1. HIGASHI, M.; SUZUKI, N. e FUJII, K.; "Soot Elimination and NO_x and SO_x Reduction in Diesel Engine Exhaust by a Combination of Discharge Plasma and Oil Dynamics", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 20, nº 1, pág. 01, 1992.
2. FERREIRA, J. L.; "Plasma Diffusion Through Multipole Magnetic Fields", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 20, nº 6, pág. 988, 1992.
3. CHANG, J. S. e BEUTE, T. G.; "Gas Discharge Phenomena", in *Handbook of Electrostatic Processes.*, cap. 9, pág. 152-4, Marcel Dekker, New York, 1995.
4. CHANG, J. S.; "Corona Discharge Processes", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, nº 6, dec. 1991.
5. GORDIETS, B. F.; FERREIRA, C. M.; GUERRA, V. L.; LOUREIRO J. M. A. H.; NAHORNY, J.; PAGNON, D.; TOUZEAU, M. e VIALLE, M., "Kinetic Model of a Low Pressure $\text{N}_2 - \text{O}_2$ Flowing Glow Discharge", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 23, nº 4, pág. 750-68, agosto 1995.