

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Henrique de Souza Medeiros**

**DESENVOLVIMENTO E OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
PLASMA EXCITADO POR MICRO-ONDAS PARA REFORMA  
DE NAFTALENO**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**



Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho  
Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil

2016

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Medeiros, Henrique de Souza  
Desenvolvimento e operação de um sistema de plasma excitado por micro-ondas para reforma de naftaleno / Henrique de Souza Medeiros.  
São José dos Campos, 2016.  
128f.

Tese de doutorado – Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016.  
Orientador: Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho.

1. Plasma micro-ondas em pressão atmosférica 2. Reforma de naftaleno. 3. Gás de Síntese. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MEDEIROS, Henrique de Souza. **Desenvolvimento e operação de um sistema de plasma excitado por micro-ondas para reforma de naftaleno**. 2016. 128f. Tese de doutorado em Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Henrique de Souza Medeiros

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento e operação de um sistema de plasma excitado por micro-ondas para reforma de naftaleno.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Henrique de Souza Medeiros  
Rua Profª Lúcia Lopes, 227, Guanabara.  
CEP: 89207-550, Joinville - SC

# **DESENVOLVIMENTO E OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE PLASMA EXCITADO POR MICRO-ONDAS PARA REFORMA DE NAFTALENO**

**Henrique de Souza Medeiros**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Massi	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Membro interno	- ITA/UNIVAP
Prof. Dr. Julio César Sagás	Membro externo	- UDESC
Prof. Dr. Magno Pinto Collares	Membro externo	- FURG

**ITA**

Aos meus queridos pais, com todo o amor e admiração.

## Agradecimentos

A Deus por delinear meu caminho e me dar forças para concluir mais esta etapa.  
Aos meus pais, Altivir de Souza Medeiros e Édina Johnson de Sá Medeiros, por todo apoio, carinho e dedicação a mim ofertados sem nunca pedir algo em troca.  
As minhas queridas irmãs, Aline de Souza Medeiros e Amanda de Souza Medeiros, pelo carinho e incentivo.

A Deise Ferraz Kluck pela compreensão, apoio e incentivo.

A Cristiane Stegemann pela paciência com meu mau humor quando os experimentos não funcionavam e o companheirismo dentro e fora do laboratório que motivaram a conclusão deste trabalho.

Aos meus familiares que sempre desejaram o meu sucesso, em especial, aos meus queridos avós.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho por confiar a mim este trabalho.

Aos demais professores e pesquisadores do ITA, em especial, ao Prof. Dr. Homero Santiago Maciel pelos ensinamentos e conversas inspiradoras, ao Prof. Dr. Marcos Massi pelo apoio e incentivo e ao Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pelo suporte científico.

Aos Professores Dr. Michel Moisan e Dr. Pierre Levif por todos os valiosos ensinamentos que obtive no meu estágio na Université de Montréal.

Ao LabPlasma da UDESC-CCT por todo o aprendizado em minha iniciação científica, em especial, ao Prof. Dr. Luis César Fontana.

A todo o grupo do Laboratório de Plasmas e Processos do ITA.

Ao Professor e amigo Dr. Rodrigo Sávio Pessoa pela grande contribuição em minha formação como pesquisador e por sua valiosa amizade.

Ao amigo Dr. Alexander Pilatau pela enorme contribuição para o êxito deste trabalho.

Aos amigos de longa data Julio Cesar Sagás e Diego Alexandre Duarte pelas conversas, risadas, cervejas e amizade.

Ao companheiro de laboratório Armando José Pinto pela enorme ajuda nos experimentos.

Aos demais amigos que contribuíram de forma significativa com este trabalho, em especial, Dianclen do Rosário Irala, Juliano Libardi, Rodrigo Soares Moraes, Leandro Leite Tezani, Maurício Tizziani Pazianotto, Sara Fernanda Fissmer, Naira Cunha, Aleandro Marquesi e Ricardo Bicudo.

Aos queridos amigos da sala azul da Católica-SC, Luana de Aguiar Vieira, Ana Paula Bertoldi Oberziner, Gustavo Luiz Macedo da Silva, Jackson F. Alexandre W. e Pedro Alvin de A. Santos.

Ao técnico Claudio Garufe pela ajuda com sugestões e na elaboração das peças utilizadas em meus experimentos.

A FAPESP (Processo 2012/14568-6), CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

*"Não sabendo que era impossível, foi lá e fez".*

(Jean Cocteau)

## Resumo

Atualmente, processos de reforma de gases e alcatrão provenientes de gaseificadores são considerados como principais alternativas para a produção eficiente de gases combustíveis mais limpos. O presente trabalho investiga os efeitos da ação de um plasma excitado por micro-ondas (2,45 GHz) operando em pressão atmosférica no processo de reforma/destruição de alcatrão visando a produção de gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ). A classe de alcatrão estudada foi a classe terciária (alcatrões pesados), representada pelo naftaleno ( $C_{10}H_8$ ). Técnicas de espectrometria de massa e espectroscopia óptica de emissão foram usadas para avaliar a eficiência de conversão do naftaleno, a eficiência energética do processo, a seletividade e o rendimento de  $H_2$  e de  $CO$  tendo como parâmetros a vazão de gás de arraste, a potência total de micro-ondas e a concentração de naftaleno injetada no reator. No plano teórico, foi proposto um modelo numérico (MN) simplificado que leva em conta a influência térmica de uma tocha de plasma de microondas (TPM) sobre a dissociação do naftaleno, bem como reações de reforma à vapor e de oxidação parcial. Um nível mínimo de temperatura de 1573 K ( $P = 1,75$  kW) foi estabelecido para a completa dissociação de  $C_{10}H_8$  variando-se a vazão de gás de arraste entre 0,6–1,2  $m^3/h$ . O modelo aproxima as características da TPM considerada a um plasma em equilíbrio termodinâmico local (ETL). O processo de conversão de  $C_{10}H_8$  foi também investigado, teoricamente, considerando os efeitos das reações de excitação e ionização com o objetivo de avaliar a densidade de elétrons ( $n_e$ ) e de outros portadores de cargas que influenciam no processo de conversão. Os resultados teóricos mostram que o efeito dos processos de ionização sobre a conversão de  $C_{10}H_8$  não ultrapassa  $0,81 \times 10^{-10}\%$ . O aumento na potência da TPM (1,75–20 kW) conduz a valores correspondentes de  $n_e$  entre  $(0,5-4,5) \times 10^{12} m^{-3}$ . No plano experimental, os resultados mostram que o plasma de micro-ondas atua eficientemente no processo de dissociação do naftaleno. A vazão de gás de arraste foi variado na faixa entre  $(0,6 - 1,8) m^3/h$  para potências da descarga entre  $(1,5 - 2,5) kW$  e a concentração de  $C_{10}H_8$  entre  $(12,7 - 45,9) g/m^3$ . Observa-se que um aumento no fluxo do gás de arraste reduz significativamente a eficiência de conversão do naftaleno (~30 % de redução), mas conduz a maiores rendimento de  $CO$  e  $H_2$ . A temperatura do gás não é afetada pelo aumento da potência, permanecendo constante em torno de 4500 K. O efeito da potência é mais significativo sobre o rendimento de  $CO$  (68 – 95 %) comparado ao rendimento de produção de  $H_2$  (aproximadamente constante em 0,5 %). O aumento na concentração de naftaleno nos reagentes atua de forma a reduzir a eficiência de conversão (97,5 – 88,5 %), no entanto, aumenta a eficiência energética do processo (7,91 – 28,85 g/kWh) e o rendimento de produção de  $CO$  (20 – 89,7 %). Os resultados teóricos e experimentais apresentaram uma boa concordância nas condições investigadas, validando o modelo cinético e o modelo de reações de ionização e excitação propostos.

## Abstract

Nowadays, reforming processes of gas and tar from gasifiers are considered as main alternatives for the efficient production of cleaner fuels gas and energy. In this scope, this study investigates the effects of the action of a plasma excited by microwave (2.45 GHz) operating at atmospheric pressure applied to the tar reforming process into syngas ( $H_2$  and CO). The tar class studied was the tertiary class (heavy tars), represented by naphthalene ( $C_{10}H_8$ ). Mass spectrometry and optical emission spectroscopy techniques were used to evaluate the naphthalene conversion efficiency, energy efficiency of the process, the selectivity and  $H_2$  and CO yield having as parameters the carrier gas flow rate, the total microwave power and the injected naphthalene concentration in the reactor. In a theoretical plan, the thermal cracking of naphthalene was studied in the microwave (MW) plasma. The model is based on a simple model that takes into account the MW plasma thermal influence on naphthalene cracking, accompanying its steam reforming reactions. The temperature level of 1573 K was established for complete  $C_{10}H_8$  cracking at 1.75 kW plasma power by varying the air flow rate in the range of (0.6–1.2)  $m^3/h$ . The model approximates the characteristics of the considered MW plasma to thermal plasma in local thermodynamic equilibrium (LTE). The naphthalene conversion process was also investigated, theoretically, considering the effects of excitation and ionization reactions in order to evaluate the density of charged atoms and those that influence the process of the conversion rate. The results showed that the ionization impact on  $C_{10}H_8$  molecules conversion has not exceeded  $0.81 \times 10^{-10}\%$ . MW power increasing in the range (1.75–20) kW has raised the electron density in the range  $(0.5–4.5) \times 10^{12} m^{-3}$ . In the experimental plan, the results show that the plasma microwave acts efficiently on the naphthalene dissociation process. The gas flow rate was varied in the range of (0.6 – 1.8)  $m^3/h$ , the discharge power was between (1.5 – 2.5) kW, and the  $C_{10}H_8$  concentration of (12.7 – 45.9)  $g/m^3$ . It is observed that an increase in carrier gas flow, significantly reduces the naphthalene conversion efficiency (~ 30% reduction), but it leads to higher CO and  $H_2$  yield. The gas temperature is not affected by increasing of the power, remaining constant at about 4500 K. The power effect is more significant on CO yield (68 – 95 %) than  $H_2$  yield (approximately constant at 0.5%). The increase in the naphthalene concentration acts in order to reduce the conversion efficiency (from 97.5 to 88.5%), however, it optimizes the energy efficiency of the process (from 7.91 to 28.85 g/kWh) and CO yield (from 20 to 89.7%). The theoretical and experimental results showed a good agreement in the investigated conditions, validating the kinetic model and the model of ionization reactions proposed.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>1.1. Considerações iniciais</b> .....	10
1.1.1 <i>Uma breve história</i> .....	12
<b>1.2. Objetivos do trabalho</b> .....	13
1.2.1. <i>Objetivos específicos</i> .....	13
<b>1.3. Organização do trabalho</b> .....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1. Gaseificação</b> .....	15
2.1.1. <i>Principais reações químicas em um gaseificador</i> .....	16
2.1.2. <i>Principais etapas durante a gaseificação: pirólise, combustão e redução</i> ....	17
2.1.3. <i>Principais tipos de gaseificadores</i> .....	19
<b>2.2. O alcatrão</b> .....	23
2.2.1. <i>Destrução/reforma do alcatrão: uma visão geral</i> .....	25
2.2.2. <i>Mecanismos de decomposição do alcatrão</i> .....	26
2.2.3. <i>Naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)</i> .....	28
<b>2.3. Geração de gás de síntese</b> .....	29
2.3.1. <i>Reforma a vapor</i> .....	30
2.3.2. <i>Oxidação parcial</i> .....	31
2.3.3. <i>Reforma a seco (com CO<sub>2</sub>)</i> .....	32
<b>2.4. Mecanismos de aquecimento das micro-ondas</b> .....	33
<b>2.5. Plasma gerado por fonte de micro-ondas</b> .....	35
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	38
<b>3.1. Aparato experimental</b> .....	39
3.1.1. <i>Sistema de injeção do naftaleno</i> .....	40
3.1.2. <i>Caracterização do sistema de inserção de naftaleno</i> .....	41
3.1.3. <i>Estrutura elétrica do sistema de controle de temperatura do sistema de inserção do alcatrão</i> .....	45
<b>3.2. Técnicas de caracterização</b> .....	47
3.2.1. <i>Espectrometria de massas</i> .....	47
3.2.2. <i>Espectroscopia óptica de emissão</i> .....	48
<b>3.3. Parâmetros experimentais</b> .....	55

3.4. Caracterização do processo .....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
4.1 Influência dos parâmetros do processo na reforma do naftaleno.....	59
4.1.1 Influência da vazão do gás de arraste .....	60
4.1.2 Influência da potência de descarga de micro-ondas .....	72
4.1.3 Influência da concentração de $C_{10}H_8$ nos reagentes .....	81
4.2 Efeito térmico do plasma micro-ondas aplicado à reforma de $C_{10}H_8$ .....	87
4.2.1 Componentes do modelo e rotas de reações.....	88
4.2.2 Validação do modelo .....	91
4.2.3 Análise de sensibilidade.....	93
4.3 Efeito das reações de ionização do plasma micro-ondas na reforma de $C_{10}H_8$ .....	98
4.3.1 Modelo de simulação .....	98
4.3.2 Definição da seção de choque .....	101
4.3.3 Metodologia para a simulação .....	105
4.3.4 Cálculos da seção de choque .....	107
4.3.5 Efeito do aumento de potência no MN.....	109
4.3.6 O efeito do aumento da pressão no MN .....	111
4.3.7 Avaliação da possibilidade de conversão de naftaleno através da ionização das moléculas numa TPM .....	113
5. CONCLUSÕES .....	115
6. TRABALHOS FUTUROS .....	118
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	120

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações iniciais

Na perspectiva global, o desenvolvimento de tecnologias para exploração de energia fóssil ficará cada vez mais condicionado pela segurança de suprimento e pelas restrições ambientais. Em princípio, deverá buscar metas de longo prazo definidas por níveis muito baixos de poluição ambiental. É esperado que as estratégias para curto/médio prazo encontrem rotas tecnológicas que possibilitem alcançar essas metas de longo prazo. No nível de conhecimento atual, as melhores perspectivas são para tecnologias envolvendo a produção intermediária de gás de síntese ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), a partir de gás natural (GN) ou carvão, visando sempre o emprego de configurações onde se pratique co-geração. Hoje ciclos de gaseificação de carvão integrados com ciclos combinados e co-geração podem produzir energia com capacidade competitiva frente a ciclos convencionais a vapor, e com emissões equivalentes às de plantas a gás natural. Para a produção de energia elétrica as tecnologias promissoras (geração e co-geração) para os próximos 15 anos incluem as baseadas em GN e turbinas a gás, ciclos integrados de gaseificação de carvão/ciclo combinado, e ainda células a combustível. A necessidade de processos para de-carbonização e sequestro do carbono para estes sistemas é vista muito seriamente hoje. Processos de sequestro de  $\text{CO}_2$  têm sido conduzidos principalmente pela utilização de reservatórios geológicos ou águas (oceânicas) profundas; nos últimos anos, a preferência tem sido para reservatórios geológicos (campos esgotados de óleo e gás; carvão; e aquíferos salinos). Não há nenhum estudo nesta direção no Brasil. Para alternativas a produção de combustíveis, pensando na evolução futura para emissões quase-zero (incluindo as de  $\text{CO}_2$ ), a ênfase tem sido em estudos de obtenção de combustíveis sintéticos (óleo diesel, metanol, gasolina, etc.) a partir de gás de síntese. Nestes casos também a gaseificação de resíduos de refinarias tem sido analisada. Combustíveis líquidos sintéticos derivados de gás de síntese são promessas principalmente em futuras plantas de poligeração (eletricidade, calor, outros produtos), embora ainda não competitivos, poderão vir de GN ou carvão. No longo prazo, as tecnologias baseadas em gás de síntese também seriam as bases para a futura inserção do  $\text{H}_2$  como vetor energético em larga escala. Também a gasificação de biomassa, visando produção de gás de síntese e derivados, e hidrogênio no futuro, merece consideração no Brasil.

Como mencionado a gaseificação vem ganhando atenção como uma rota alternativa para a produção de energia, proporcionando a redução da emissão de dióxido de carbono e, além disso, economicamente competitiva. No entanto, a conversão termoquímica de combustível envolve diferentes processos como a combustão, gaseificação e pirólise. A gaseificação é um processo de oxidação incompleta de biomassa, carvão, entre outros, em um ambiente de baixa concentração de oxigênio em relação à proporção estequiométrica (combustível/agente oxidante). O oxigênio está contido em agentes oxidantes tais como o ar, oxigênio, CO<sub>2</sub> ou vapor d'água, os quais reagem com o carbono resultando na produção de gases combustíveis, chamado de gás de síntese. Este gás de síntese é composto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) com uma pequena quantidade de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), amônia (NH<sub>3</sub>) e em certas condições, carbono sólido (C), nitrogênio (N<sub>2</sub>), argônio (Ar) e um pouco de alcatrão [FABRY et al, 2013]. O gás de síntese produzido por processos de gaseificação pode ser utilizado como matéria prima para: (i) processo de Fischer-Tropsch para produção de combustível líquido [KHODAKOV et al, 2007], (ii) gás combustível para turbinas ou célula a combustível para produção de eletricidade [ISHIKAWA et al, 2008; GALENO et al, 2011] ou (iii) produtos químicos como amônia, metanol e hidrogênio [OXTOBY et al, 2002]. Contudo, este gás de síntese geralmente contém níveis inaceitáveis de impurezas prejudiciais como, por exemplo, alcatrão e particulados [BOLOY et al, 2011; MARTINEZ et al, 2012]. O alcatrão pode causar problemas operacionais na utilização do gás de síntese, bloqueando resfriadores de gás, elementos filtrantes, assim como canais de sucção do motor, o que pode levar a um sério dano nas unidades. Portanto, antes de o gás ser utilizado uma remoção de alcatrão é necessária.

A remoção de alcatrão é apontada como um dos principais desafios para uma aplicação comercial bem sucedida de tecnologias de gaseificação. Vários processos à plasma tem sido estudados, tanto para a reforma de gás quanto para a destruição de alcatrões, os quais podem ser elencados como [PETIPAS et al, 2007]: tocha de plasma para reforma de isooctano [ROLLIER, 2006]; descarga corona para a produção de hidrogênio a partir de combustíveis com hidrocarbonetos [SOBACCHI et al, 2002] e a partir de gás natural [MUTAF et al, 1998]; descarga de arco deslizante para reforma de hidrocarbonetos pesados [NUNNALLY et al, 2014; GALLAGHER et al, 2010], destruição de alcatrões de biomassa [NUNNALLY et al, 2010] e destruição de naftaleno [NUNNALLY et al, 2009] bem como a oxidação parcial de metano [KALRA et al, 2005]; descarga de plasma micro-ondas para reforma de n-hexano [SEKIGUCHI et al, 2003], para uso em técnica promissora de bio-conversão [MOTASEMI et

al, 2013], pirólise de carvão e biomassa assistida por micro-ondas para a produção de combustível [MUSHATAQ et al, 2014]. Embora nem todos os hidrocarbonetos de reforma citados possam ser considerados como alcatrões, os processos físicos e químicos de quebra e oxidação de hidrocarbonetos são relevantes para a aplicação na reforma de naftaleno, por exemplo.

Pesquisas mostram que tochas de plasmas proporcionam grande potencialidade de conversão de alcatrão com valor médio de taxa de conversão em cerca de 96% com energia específica requerida média de cerca de 300 kJ/mol e valor médio de eficiência de cerca de 45% [PETIPAS et al, 2007; PAULMIER et al, 2005].

Petitpas *et al.* observaram que a tecnologia de plasma de micro-ondas aplicada em reforma de gás possui energia específica, taxa de conversão, e eficiência de reforma ligeiramente abaixo dos níveis médios [PETIPAS et al, 2007]. No entanto, como mostrado nas referências [SEKIGUCHI et al, 2003, MOTASEMI et al, 2013], o plasma micro-ondas tem algumas vantagens adicionais. Existem algumas formas possíveis de melhoria da reação química baseadas na técnica de irradiação de micro-ondas [KAPE, 2004], incluindo efeitos térmicos (a influência de uma temperatura de reação elevada) [KUHNERT, 2002], efeitos específicos de micro-ondas (a natureza única do mecanismo de aquecimento por irradiação de micro-ondas) [CHEMAT et al, 2001], e os efeitos não térmicos (aceleração da transformação química) [SHIBATA, 1996].

De acordo com os efeitos considerados, os impactos do plasma de micro-ondas na decomposição de naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), baseiam-se em três principais mecanismos: ação de moléculas químicas ativas em gás portador (como  $O_2$ ), ionização e geração de radicais e íons (tais como OH, O,  $O^+$ ,  $O^-$ ), e impacto térmico proveniente de plasma micro-ondas. Neste escopo, a rota via conversão a plasma apresenta-se como promissora, pois oferece uma ferramenta nova para assistir processos de reações físico-químicas que envolvem troca de calor, massa e energia, podendo estender os limites dos parâmetros de processos que governam tais reações, conduzindo a novos mecanismos e rotas termodinâmicas de conversão de resíduos.

### 1.1.1 Uma breve história

Os princípios básicos de gaseificação são conhecidos desde o início do século XVIII, sendo que as primeiras aplicações comerciais datam de 1830. Por volta de 1850, boa parte da iluminação da cidade de Londres era mantida a gás, de modo a promover um crescimento das

indústrias que utilizavam gaseificadores para a produção deste gás a partir, principalmente, de carvão mineral e biomassa. Em 1881 o gás advindo do processo de gaseificação foi usado pela primeira vez para acionar um motor de combustão interna. Em meados da década de 20, começou-se a avaliar a aplicabilidade destes gases, na Europa e em outros lugares, em motores tais como em caminhões, tratores e automóveis. No entanto, devido a sua pouca confiabilidade esta tecnologia acabou sendo abandonada [ATLAS ANEEL, 2013].

Durante a Segunda Guerra Mundial, os gaseificadores para geração de eletricidade a partir da biomassa reapareceram com força na Europa, Ásia, América Latina e Austrália devido à escassez de petróleo. Só na Europa, mais de um milhão de veículos circulavam com motores acionados por gaseificadores que utilizavam como combustíveis, principalmente, carvão vegetal e madeira. Contudo, com o fim da guerra foram mais uma vez abandonados.

As crises energéticas de 1970 e 1980 fizeram despertar novamente o interesse pela gaseificação da biomassa. Mais uma vez, o foco principal era o de explorar o grande potencial da gaseificação da biomassa como substituta para os produtos do petróleo. Outro fator importante para alavancar este interesse foi o grande crescimento da demanda energética dos países em desenvolvimento. Este quadro trouxe o Brasil, na década de 90, para o quadro de países em desenvolvimento que investem em programas para implementação de gaseificadores para fins energéticos [STASSEN, 1995].

## **1.2. Objetivos do trabalho**

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho de um sistema de plasma micro-ondas em pressão atmosférica no processo de reforma/destruição de naftaleno para produção de gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ) utilizando ar comprimido como gás de arraste.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

Para que o objetivo geral fosse alcançado foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização da descarga de plasma micro-ondas quanto aos regimes de vazão e de potência para os quais a descarga se mantém estável;
- ii) Avaliar a influência da vazão do gás de arraste no processo de reforma/destruição do naftaleno;

- iii) Avaliar a influência da potência total de micro-ondas no processo de reforma/destruição do naftaleno;
- iv) Avaliar a influência da concentração de naftaleno no processo de reforma/destruição do mesmo;
- v) Caracterizar a viabilidade do processo mediante análises de eficiência de conversão do naftaleno, eficiência energética além da seletividade e rendimento de H<sub>2</sub> e CO;
- vi) Confrontar o estudo experimental e teórico e avaliar os efeitos térmicos e colisionais do plasma micro-ondas no processo de reforma de naftaleno.

### **1.3. Organização do trabalho**

Esta tese de doutorado está dividida em seis capítulos, onde o primeiro deles trata-se de uma breve introdução juntamente com os objetivos do trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca do estado da arte dos processos de conversão de alcatrão por plasma e da produção de gás de síntese. Este capítulo aborda, ainda, a descrição de um plasma excitado por micro-ondas e seus principais mecanismos de atuação.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos necessários para a realização deste trabalho, dentre os quais estão incluído a caracterização do sistema de injeção de naftaleno, as técnicas de caracterização do processo, bem como a definição da janela de parâmetros operacionais empregada nos processos de conversão térmica do naftaleno.

No quarto capítulo desta tese são apresentados e discutidos os resultados deste trabalho.

O capítulo 5 apresenta as conclusões. As sugestões para investigações futuras e continuidade deste trabalho são apresentadas no capítulo 6.

Por fim são apresentadas as relações da produção científica realizada durante o período de doutoramento e as referências bibliográficas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Existem diversos insumos ricos em hidrocarbonetos que podem ser vantajosamente reprocessados por gaseificação ou por processos termoquímicos para a produção de energia e/ou para insumo da indústria química [FRIDMAN et al, 2008; RODDY et al, 2012]. Como regra básica, o conteúdo orgânico desses resíduos é convertido em um gás combustível com alto poder calorífico recuperável, por exemplo, em trocadores especiais de calor para a produção de vapor de água, ou então, queimados em uma turbina a gás para a produção de eletricidade, e ainda como fonte de matéria-prima para a produção de metanol e amônia, bem como agente de hidrogenação em refinarias de óleo e para redução da emissão de gases em siderúrgicas [PETITPAS et al, 2007].

O processo de destilação pirolítica de materiais orgânicos, como o carvão, petróleo ou madeira, geralmente produz um líquido viscoso denominado de alcatrão ou piche. Embora a diferenciação entre estes termos não seja precisa, o subproduto líquido de baixa viscosidade em temperatura ambiente é denominado de alcatrão. E quando de um líquido mais viscoso em temperatura ambiente, podendo ser semi-sólido ou sólido, é denominado de piche [BETTS et al, 2000]. O alcatrão é um subproduto residual da destilação destrutiva de materiais orgânicos em que a condensação dos gases resultantes a temperatura ambiente gera um líquido viscoso de coloração preta. O alcatrão de hulha é produzido em larga escala no Brasil pelas indústrias siderúrgicas como um subproduto da carbonização do carvão mineral (hulha) utilizado na produção de coque metalúrgico, para a redução de minério de ferro. Devido ao alto teor de enxofre e cinzas (próximo de 30 e 0,57 % em massa, respectivamente, [MACIEL et al, 2011]) na composição média do carvão nacional, que é prejudicial para o processo de fabricação de aço, a hulha, utilizada no Brasil como matéria-prima, apresenta uma mistura de processamento de diferentes carvões minerais com uma maior porcentagem de carvões importados [OTANI, 1991].

### 2.1. Gaseificação

A gaseificação é a conversão de qualquer combustível líquido ou sólido em gás energético por meio da oxidação parcial em temperatura elevada. Esta conversão, realizada em gaseificadores, produz um gás combustível que pode ser utilizado em usinas térmicas movidas a gás para a produção de energia elétrica. Assim, a tecnologia de gaseificação aplicada em

maior escala transforma o insumo em importante fonte primária de centrais de geração termelétrica de elevada potência, inclusive aquelas de ciclo combinado, cuja produção é baseada na utilização do vapor e do gás, o que aumenta o rendimento das máquinas.

A tecnologia de gaseificação de combustíveis é conhecida desde o século XIX e foi bastante utilizada até os anos 30, quando os derivados de petróleo passaram a ser utilizados em grande escala e adquiridos por preços competitivos. Ela ressurgiu nos anos 80, quando começou a ficar evidente a necessidade de contenção no consumo de petróleo, mas, no caso da biomassa, ainda não é uma tecnologia competitiva do ponto de vista comercial. Segundo o Plano Nacional de Energia 2030, a maior dificuldade para a sua aplicação não é o processo básico de gaseificação, mas a obtenção de um equipamento capaz de produzir um gás de qualidade, com confiabilidade e segurança, adaptado às condições particulares do combustível e da operação [ATLAS ANEEL, 2013].

### **2.1.1. Principais reações químicas em um gaseificador**

A conversão de biomassa em gás de síntese envolve reações químicas complexas. Reações heterogêneas ocorrem na transição de fase de gás para sólido enquanto que as reações homogêneas ocorrem somente na fase de gás. A tabela 2.1 mostra as principais reações químicas ocorridas no processo de gaseificação [ZHANG et al, 2010; ARENA, 2012].

As reações homogêneas (reações 9-12) são praticamente instantâneas em condições de alta temperatura quando comparadas com as reações heterogêneas (reações 1-8). Um grande número das reações de gaseificação ocorrem no reator, contudo é possível diferenciar três tipos delas que são ditas reações de gaseificação independentes: reação gás-água (6), reação de Boudouard (7) e gaseificação de hidrogênio (8). Na fase gasosa estas reações podem ser reduzidas em apenas duas: reação de mudança gás-água (11) a qual é uma combinação das reações (6) e (7) e a metanização (12) a qual é uma combinação das reações (6) e (8). É importante ressaltar que todas estas reações de gaseificação, com exceção da de oxidação, são reações de equilíbrio [FABRY et al, 2013].

**Tabela 2.1:** Principais reações químicas durante a gaseificação

Nº	Nome da reação	Reação química	Entalpia da reação $\Delta H^{(1)}$
(1)	$C_nH_mO_k$ , oxidação parcial	$C_nH_m + n/2 O_2 \leftrightarrow m/2 H_2 + n CO$	Exotérmica
(2)	Reforma à vapor	$C_nH_m + n H_2O \leftrightarrow (n + m/2) H_2 + n$	Endotérmica
(3)	Reforma à seco	$C_nH_m + n CO_2 \leftrightarrow m/2 H_2 + 2n CO$	Endotérmica
(4)	Carbo-oxidação	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.65 kJ.mol <sup>-1</sup>
(5)	Carbo-oxidação parcial	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-110.56 kJ.mol <sup>-1</sup>
(6)	Reação gás-água	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131.2 kJ.mol <sup>-1</sup>
(7)	Reação de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	+172.52 kJ.mol <sup>-1</sup>
(8)	Hidro-gaseificação	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.87 kJ.mol <sup>-1</sup>
(9)	Carbo-monóxido oxidação	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-283.01 kJ.mol <sup>-1</sup>
(10)	Oxidação do hidrogênio	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-241.09 kJ.mol <sup>-1</sup>
(11)	Mudança gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.18 kJ.mol <sup>-1</sup>
(12)	Metanização	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206.23 kJ.mol <sup>-1</sup>

<sup>(1)</sup> T = 298 K, P = 1,013 10<sup>5</sup> Pa, carbono como sólido e água como vapor

### 2.1.2. Principais etapas durante a gaseificação: pirólise, combustão e redução

De modo a facilitar a compreensão dos processos envolvidos na formação do gás de síntese e do alcatrão durante o processo de gaseificação, serão apresentadas a seguir as principais etapas do mesmo.

**Pirólise:** A pirólise é caracterizada pela conversão térmica da biomassa implicando na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada tratando-se, portanto, de um processo de oxi-redução. Este processo têm como produtos, fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que combinados entre si dão origem a moléculas mais complexas como, por exemplo, o alcatrão [GOMÉZ, 2002; SANTOS, 2011]. O processo de pirólise das substâncias orgânicas promove a decomposição destas, dando origem a radicais livres e hidrocarbonetos saturados (moléculas orgânicas contendo ligações simples) produzindo reações de isomerização, condensação e polimerização originando, assim, o alcatrão. A pirólise da biomassa permite a decomposição da lignina e dos carboidratos (hemicelulose e celulose) originando, cinzas (óxidos e metais), particulados, monóxido de carbono, hidrogênio e vapores condensados de alcatrão e ácidos. A tabela 2.2

trás as diferentes tecnologias de pirólise, seus produtos e porcentagens [BRIDGEWATER, (1991)].

**Tabela 2.2:** Métodos de pirólise, seus produtos e porcentagens.

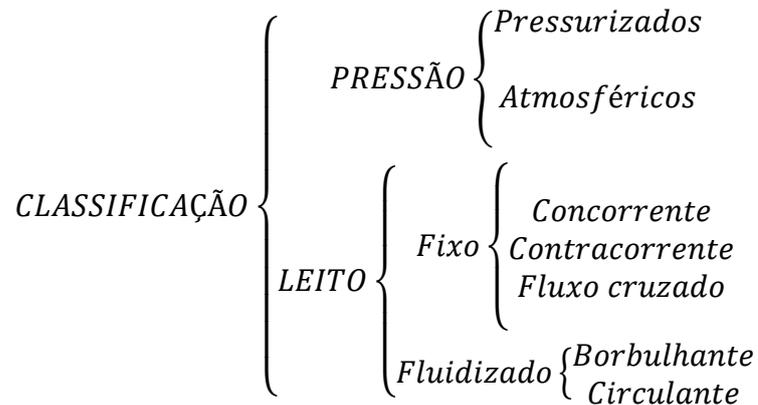
Tecnologia de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	T(°C)	Produtos	Bio-óleo	Carvão	Gás
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão	30%	35%	35%
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Bio-óleo, gás, carvão	-	-	-
Pirólise Rápida	0,5-5 s	Muito alta	650	Bio-óleo	75%	12%	13%
Flash-líquido	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo	-	-	-
Gaseificação	<1 s	Alta	600-900	Químicos e gás	5%	10%	85%
Pirólise a Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo	-	-	-
Hidro-Pirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo	-	-	-
Metano-pirólise	<10 s	Alta	>700	Químicos	-	-	-

**Combustão:** A combustão é uma reação química exotérmica de oxidação que ocorre entre um material combustível e um reagente (comburente), geralmente, o oxigênio do ar. A energia liberada durante a combustão é utilizada para autossustentação do processo de gaseificação, ou seja, o calor da combustão gera um aumento de temperatura interna do gaseificador promovendo, assim, a secagem, a pirólise e a gaseificação da biomassa [ELLIOT<sub>a</sub>, 2012; NOGUEIRA, 2008].

**Redução ou gaseificação:** esta é a etapa principal para a produção de gás de síntese, pois é nesta etapa que são produzidas as principais espécies químicas presentes no gás de síntese. A gaseificação da biomassa ocorre em temperaturas entre 800 e 900°C produzindo gases combustíveis de baixo ou médio poder calorífico, gás de síntese para manufatura de produtos da indústria química e gás hidrogênio [HIGMAN et al, 2003]. Diversos fatores influenciam na composição do gás que deixa o reator à citar: modelo e geometria do forno de gaseificação, a forma como a energia será fornecida ao processo, adição ou não de vapor de água ao agente oxidante, tempo de residência da biomassa no gaseificador, sistema de coleta de gases e resíduos (cinzas) e também o tipo de biomassa utilizada [APOLINÁRIO, 2006].

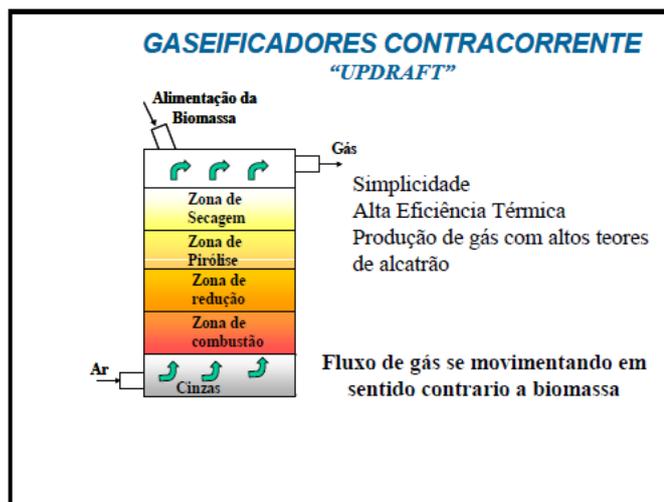
### 2.1.3. Principais tipos de gaseificadores

Existem atualmente diversos tipos de gaseificadores os quais diferem em sua maioria pela configuração dos reatores. A classificação dos gaseificadores pode ser representada como segue:



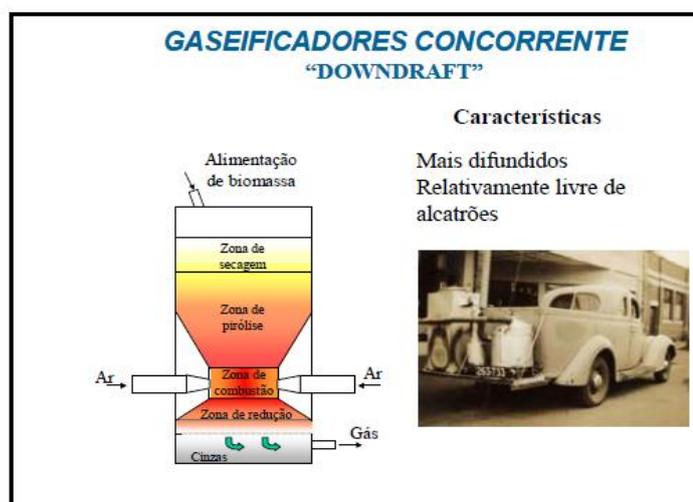
As principais configurações de gaseificadores de leito são: *downdraft* de leito fixo, *updraft* de leito fixo, de fluxo cruzado e de leito fluidizado.

Em gaseificadores do tipo *updraft*, a alimentação de biomassa é feita pela parte superior do reator. O agente oxidante, o qual pode ser ar, oxigênio, CO<sub>2</sub> ou vapor de água é inserido pela parte inferior do reator. Como mostra a Figura 2.3, a etapa de gaseificação (redução) ocorre na parte inferior do reator entre o fluxo de combustível e o fluxo ascendente de gases. Estes tipos de gaseificadores apresentam uma alta eficiência térmica, pelo fato dos gases quentes, advindos da zona de combustão, aquecerem a carga de combustível ao passarem por ela. No entanto, possuem a desvantagem de produzirem um gás extremamente impuro contendo, por exemplo, o alcatrão e outros voláteis condensáveis impedindo sua utilização direta em motores de combustão interna [FABRY et al, 2013].



**Figura 2.3.** Esquema de um gaseificador do tipo *updraft* [ANDRADE, 2007].

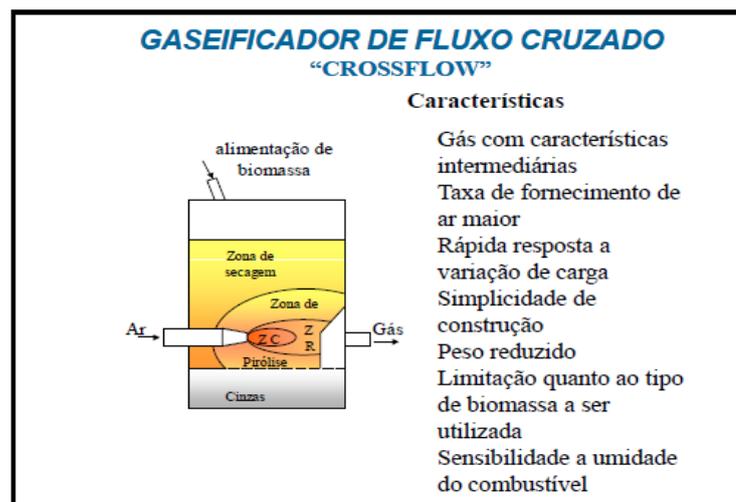
Em gaseificadores do tipo *downdraft* a biomassa é inserida pela parte superior do reator e o agente oxidante diretamente na zona de combustão. Esta configuração, mostrada em detalhe na Figura 2.4, permite que grande parte dos alcatrões e voláteis produzidos na zona de pirólise sejam craqueados ao passarem pela zona de combustão. Sendo assim, o nível de alcatrão no gás de saída de reatores com esta configuração fica em torno de 0,1 %, reduzindo o custo do pós-tratamento do gás [FABRY et al, 2013]. Na zona de redução, o monóxido de carbono e o hidrogênio são formados através da reação do carvão, proveniente da pirólise, com o dióxido de carbono e água advindos da zona de combustão.



**Figura 2.4.** Esquema de um gaseificador do tipo *downdraft* [ANDRADE, 2007].

Apesar deste tipo de gaseificador gerar pouco alcatrão no gás de síntese, uma certa quantidade de particulados, devido a passagem do gás pelas cinzas, ainda está presente no mesmo de modo a ser imprescindível o uso de sistemas de remoção de particulados como, por exemplo, os ciclones, filtros de manga e precipitadores eletrostáticos.

No gaseificador de **fluxo cruzado**, a biomassa também é inserida pelo topo do reator ficando apoiado numa grelha, tendo o movimento descendente à medida que a cinza é removida. A entrada de ar ocorre pela parte oposta à saída do gás de síntese, cruzando a alimentação de biomassa, como mostra a Figura 2.5. O injetor é normalmente arranjado de forma a injetar ar no centro da zona de combustão. O fluxo de ar injetado é consideravelmente superior ao dos outros tipos de gaseificadores, criando-se então, uma zona de combustão de temperatura extremamente alta, com liberação de gases muito rápida. O gaseificador de fluxo cruzado é um modelo de gaseificador simples e mais compacto que os outros de leito fixo, no entanto, necessitam de volume de ar maior.

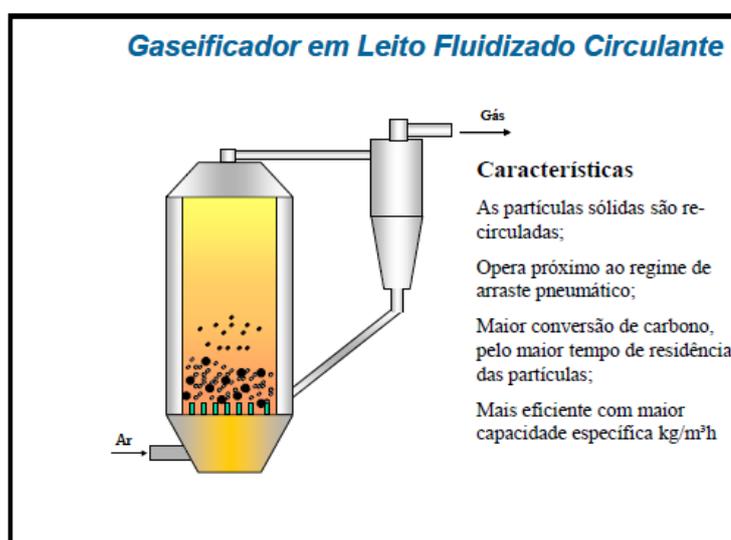


**Figura 2.5.** Esquema de um gaseificador de fluxo cruzado [ANDRADE, 2007].

Outro importante modelo de gaseificador é o de **leito fluidizado**. Nesta configuração de gaseificador o gás oxidante permite a suspensão da biomassa tratada em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo de ar, criando melhores condições de transferência de calor e homogeneidade na câmara de reação. Nestas condições, a maioria dos voláteis estarão em contato com as partículas do leito aquecido, contribuindo para uma gaseificação mais próxima de completa e limpa. O gaseificador de leito fluidizado atua como uma mistura entre o gaseificador *updraft* e *downdraft* de modo que a quantidade de alcatrão

no gás de saída fica em um nível intermediário desses dois gaseificadores, entre 1% e 5% [FABRY et al, 2013].

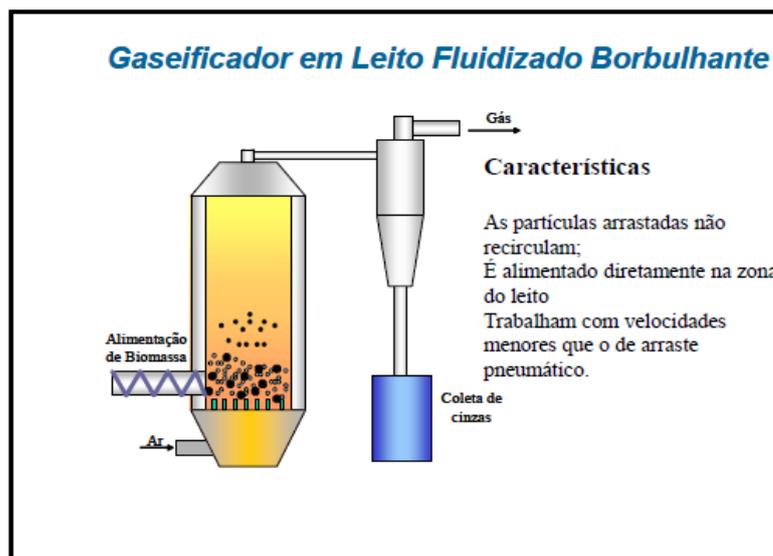
Há dois modelos de gaseificadores de leito fluidizado considerados como os principais: o circulante e o borbulhante, como mostram as Figuras 2.6 e 2.7, respectivamente. Nos gaseificadores de leito fluidizado do tipo circulante as partículas arrastadas pelo processo são enviadas de volta para o leito do reator aumentando assim, a taxa de conversão de biomassa em gás de síntese em relação ao do tipo borbulhante no qual as partículas não retornam para o leito.



**Figura 2.6.** Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante [ANDRADE, 2007].

As principais características apresentadas por este tipo de reator como mostra a Figura 2.6, são:

- as partículas sólidas são recirculadas;
- opera próximo ao regime de arraste pneumático;
- maior conversão de carbono pelo maior tempo de residência das partículas
- mais eficiente com maior capacidade específica ( $\text{kg/m}^3\text{h}$ ).



**Figura 2.7.** Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante [ANDRADE, 2007].

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante, como mostra a Figura 2.7, apresenta as seguintes características:

- As partículas arrastadas não recirculam;
- é alimentado diretamente na zona de leito;
- trabalham com velocidades menores que o de arraste pneumático.

## 2.2. O alcatrão

O alcatrão é uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis ou de compostos orgânicos que tem um peso molecular maior do que o do benzeno  $C_6H_6$ . Esta definição foi introduzida por um protocolo de medida de alcatrão elaborado durante a *IEA Gasification Task meeting* em Bruxelas em 1998 [NEEFT, 1999].

A formação do alcatrão a partir da biomassa ocorre do seguinte modo: a biomassa é aquecida e desidratada durante o processo de secagem. Posteriormente ao processo de secagem, durante o processo de pirólise, a biomassa é volatilizada e tem as ligações das moléculas rompidas, sendo parte reduzida a carbono e parte oxidada e hidrolisada, dando origem aos fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Estes produtos primários que foram oxidados e hidrolisados, através de reações de polimerização, condensação ou isomerização, combinam-se entre si para dar origem a moléculas mais complexas, como: ésteres, produtos poliméricos, espécies mono e poli aromáticas, entre

outras, formando assim o alcatrão [ELLIOT, 2012]. Existem três classes de alcatrão, os quais são separados como segue [JANKOWSKY, 1986]:

- Primário: produtos derivados da celulose, tais como: hidroxiacetaldeídos, furanos e derivados da lignina.
- Secundários: fenólicos e oleofinas.
- Terciários: metil derivados dos aromáticos, como o tolueno e metilnaftaleno, benzenos, naftalenos e pirenos.

O alcatrão começa a ser formado em baixas temperaturas (400-600 °C) durante a etapa de pirólise. Nesta etapa as ligações entre as moléculas de lignina e celulose são quebradas formando, assim, os alcatrões primários. Quando a temperatura do processo aumenta (600-800 °C) estes alcatrões são transformados em alcatrões secundários e então, em temperaturas entre 800 e 1000 °C, em alcatrões terciários. A composição do alcatrão depende dos processos de transformação (temperatura, tempo de residência, taxa de oxigênio, ...), da natureza do matéria a ser gaseificada e das características construtivas do gaseificador.

Gaseificadores industriais de leito circulante têm, em seus gases de exaustão, concentrações em torno de 1 a 15  $\text{g}_{\text{alcatrão}}/\text{Nm}^3_{\text{gás}}$ ; os gaseificadores de leito fixo *updraft* produzem alcatrão em torno de 20 a 100  $\text{g}_{\text{alcatrão}}/\text{Nm}^3_{\text{gás}}$ . Gaseificadores *downdraft* de leito fixo têm a característica de produzir baixos teores de alcatrão, em torno de 0,1 a 1,2  $\text{g}_{\text{alcatrão}}/\text{Nm}^3_{\text{gás}}$  [CHEREMISINOFF, 2005]. A tabela 2.3 apresenta a composição do alcatrão em função da temperatura do processo de gaseificação [ROCHA, 2002].

**Tabela 2.3.** Composição do alcatrão em função da temperatura do processo.

<b>Pirólise Flash Convencional.</b> (450 – 500 °C)	<b>Pirólise flash alta temperatura.</b> (600 – 650 °C)	<b>Gaseificação convencional com vapor.</b> (700 – 800 °C)	<b>Gaseificação a alta temperatura com vapor.</b> (900 – 1000 °C)
Ácidos	Benzenos	Naftalenos	Naftalenos
Aldeídos	Fenóis	Acenaftilenos	Acenaftileno
Cetonas	Bifenis	Fluorenos	Fenantreno
Furanos	Fenatrenos	Benzaldeídos	Fluoreno
Alcoóis	Benzofuranos	Fenóis	Pireno
Fenóis	Benzaldeídos	Naftofuranos	Acenatrileno
Guaiacóis		Benzantracenos	Benzaltracenos
Fenóis complexos			Benzopirenos

Devido a grande complexidade em relação à composição do alcatrão advindo dos processos de gaseificação, seus componentes químicos são divididos em cinco classes principais como pode ser observado na tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Lista dos componentes e classes do alcatrão.

Classe do alcatrão	Nome da classe	Componentes
1	CG – Indetectável	Fração gravimétrica de alcatrão
2	Aromáticos heterocíclicos	Piridina, fenol, cresóis, quinolina
3	Aromáticos leves (1 anel)	Tolueno, etilbenzeno, xileno, estireno
4	Componentes com HPA leve (2-3 anéis)	Naftaleno, fluoreno, antraceno
5	Componentes com HPA pesado (4-7 anéis)	Pireno, fluoranteno, coroneno

HPA – Hidrocarboneto Policíclicos Aromáticos

### 2.2.1. Destruição/reforma do alcatrão: uma visão geral

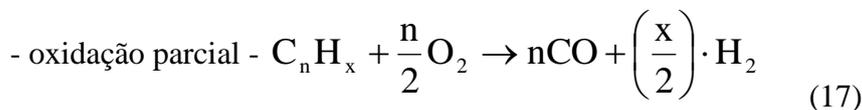
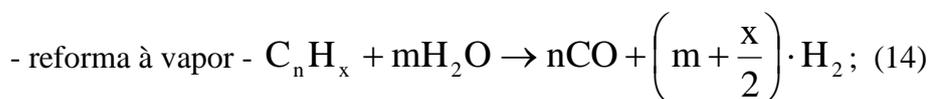
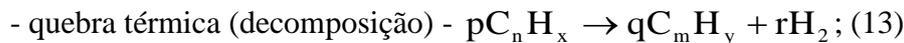
A destruição/reforma do alcatrão pode ser dividida dentro de dois métodos: o método primário e o secundário. O método primário trata o alcatrão dentro do gaseificador a altas temperaturas. Os métodos primários são os mais interessantes, pois são os que apresentam a menor perda do ponto de vista termodinâmico. As principais soluções propostas pela literatura científica são as de otimizar o *design* dos reatores de gaseificação, seus principais parâmetros de operação (temperatura, pressão, razão agente oxidante/material a ser tratado e tempo de residência), pela adição de catalisadores ou por tratamento a plasma [MILNE et al, 1998]. Embora o ideal seja a destruição/reforma do alcatrão apenas com o modo primário [GÖRANSSON et al, 2011], uma combinação com o método secundário (realizado sobre o gás produzido no gaseificador) pode ser necessária para que se alcancem níveis de conversão desejados do alcatrão em gases combustíveis para certas aplicações como, por exemplo, seu uso em turbinas a gás cuja tolerância para a presença de alcatrão no gás de síntese é não mais do que  $0,5 \text{ mg.Nm}^{-3}$  [MILNE et al, 1998]. Existem basicamente cinco tipos de sistemas de eliminação de alcatrão dentro do método secundário: dissociação térmica, dissociação catalítica, métodos mecânicos (filtros, ciclones, precipitadores eletrostáticos,...), modificações intrínsecas (parâmetros de operação) e métodos de reforma a plasma [GÖRANSSON et al, 2011]. A dissociação do alcatrão por este último método (sistemas de gaseificação a plasma ou em série com um gaseificador convencional) tem sido amplamente estudado e vários

grupos demonstraram com sucesso que o alcatrão pode ser facilmente reformado pelo emprego de descargas elétricas do tipo corona, arco deslizante e de micro-ondas [HAN et al, 2008; ELIOTT<sub>b</sub> et al, 2012]. Além de propiciar a obtenção de gás de síntese rico em hidrogênio, os métodos a plasma também apresentam a vantagem de serem capazes de operar em altas temperaturas.

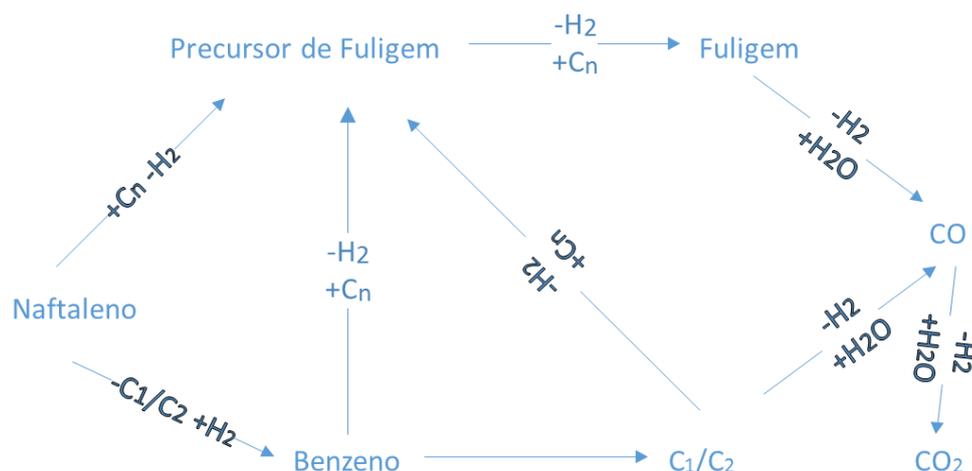
A remoção do alcatrão através do método secundário é, neste contexto, um dos mais importantes tópicos das pesquisas científicas atuais na área de gaseificação demonstrando ser bastante eficiente na redução de alcatrão no gás de síntese, mas que ainda precisa ser otimizado para se tornar economicamente viável [MILNE et al, 1998]. Na seção que segue serão abordados os mecanismos de dissociação do alcatrão.

### 2.2.2. Mecanismos de decomposição do alcatrão

A decomposição do alcatrão ocorre, principalmente, devido as reações de reforma à vapor, à seco ou por quebra, como pode apresentar as reações que seguem::



Após uma análise dos resultados experimentais, Jess et al. elaboraram um esquema das reações da conversão térmica do alcatrão (hidrocarbonetos aromáticos) na presença de  $H_2$  e  $H_2O$ , como mostra a Figura 2.8 [JESS, 1996].



**Figura 2.8.** Esquema simplificado das reações de conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos na presença de hidrogênio e vapor.

A partir desta figura é possível concluir que o benzeno é o componente chave da decomposição térmica do alcatrão (hidrocarbonetos aromáticos, sobre tudo o naftaleno) e a formação de resíduos carbonosos (fuligem).

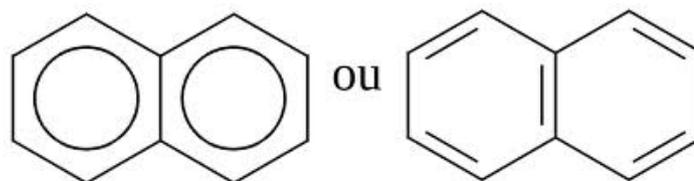
**Destruição térmica do alcatrão:** A destruição térmica do alcatrão ocorre em altas temperaturas de operação. Os processos de conversão de alcatrão tem sido simulados usando métodos numéricos com o objetivo de compreender a quebra do alcatrão como um método secundário dentro de um segundo reator. A destruição térmica do alcatrão em uma segunda unidade de gaseificação, chamada de TurboPlasma<sup>®</sup> foi modelado usando um modelo cinético onde o gás do plasma (ar) era aquecido a temperaturas de 5000 K próximo a tocha de plasma. Neste trabalho o alcatrão é representado pelo naftaleno e tolueno, envolvendo 11 espécies(moléculas) em 15 reações. O caminho das reações foram baseados na quebra térmica do alcatrão em fuligem e hidrogênio e na reforma à vapor do naftaleno e tolueno em benzeno e metano [FOURCAULT, 2010].

**Destruição catalítica do alcatrão:** devido a complexidade da molécula de alcatrão, suas reações de decomposição tem sido estudadas usando modelos de compostos de alcatrão, tais como o fenol, tolueno e naftaleno. A atividade catalítica da olivina (silicato de magnésio e ferro ortorrômbico) via reforma à vapor foi investigada usando naftaleno como modelo de componente de alcatrão. A conversão de naftaleno foi maior do que 80% quando a olivina pré-aquecida foi aplicada (10h de pré-aquecimento em ar à 1173 K). O tolueno foi também

usado como modelo de componente do alcatrão para a reforma à vapor em escala laboratorial. A mais alta taxa de conversão do tolueno foi alcançada em temperaturas acima de 923 K [SWIERCZYNSKI, 2008].

### 2.2.3. Naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)

O naftaleno, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, é um dos tipos de alcatrão mais abundantes. É um hidrocarboneto aromático com dois, orto-condensado, anéis de benzeno como mostra a Figura 2.9. Ele é o primeiro membro das séries de compostos aromáticos condensáveis. O naftaleno é uma substância cristalina branca, em forma de lâminas, volátil e com um odor desagradável.



**Figura 2.9.** Fórmula estrutural do naftaleno.

O naftaleno pode ser obtido de diversas formas. A primeira delas é a partir do petróleo, porém em pequenas quantidades, o que torna o processo economicamente inviável. Nos dias atuais, o naftaleno vem sendo obtido por meio da destilação do alcatrão da hulha, estando presente numa proporção de 7%. Obtém-se, também, o naftaleno a partir da reforma catalítica de hidrocarbonetos alifáticos. Além destas possibilidades, o naftaleno pode surgir como subproduto de indústrias de tintas e resinas, pesticidas provenientes de indústrias e/ou áreas agrícolas, centros urbanos situados nas proximidades de queimadas, depósitos de resíduos tóxicos entre outros.

O uso mais comum atualmente para o naftaleno é como matéria prima na produção de anidrido ftálico através da oxidação catalítica do naftaleno segundo a reação:



Esta reação também é utilizada na fabricação de corantes, plastificantes e inseticidas. O naftaleno foi historicamente utilizado como fumegante para repelir mofos e ainda hoje é encontrado em alguns pequenos estabelecimentos em formatos de bolinhas de naftalina. A

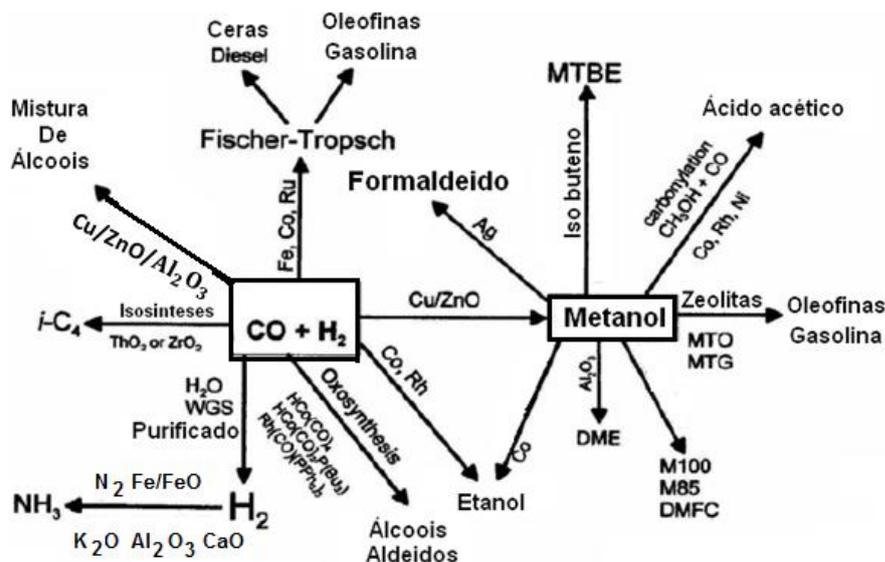
uma forte pressão para sua retirada de estabelecimentos comerciais devido a sua inflamabilidade e toxicidade. A tabela 2.5 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do naftaleno.

**Tabela 2.5.** Propriedades físico-químicas do naftaleno.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>	
Peso molecular (u.m.a.)	128	
Ponto de fusão (°C)	80,290	
Ponto de ebulição (a 1 atm), (°C)	217,993	
Ponto triplo (°C)	80,28	
Temperatura crítica (°C)	475,2	
Ponto de fulgor	79	
Temperatura de ignição (°C)	526	
Limite superior de inflamabilidade (Vol%)	5,9	
Limite inferior de inflamabilidade (Vol%)	0,9	
Entalpia de vaporização, (kJ/mol)	43,5	
Entalpia de fusão no ponto triplo (kJ/mol)	18,979	
Entalpia de combustão (15,5 °C, 1 atm) (kJ/mol)	-5158,41	
Capacidade calorífica (15,5 °C, 1 atm) (kJ/mol°C)	159,28	
Calor de formação a 25°C (KJ/mol)	Sólido	78,53
	Gasoso	150,58
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>-3</sup> )	1,175	

### 2.3. Geração de gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida pela reação entre um hidrocarboneto e um oxidante. O gás de síntese pode ser produzido a partir de qualquer fonte de carbono, variando-se de gás natural, produtos de óleo a carvão e biomassa. A geração de gás de síntese pode ser alcançada por diferentes tecnologias as quais fornecem diferentes razões de H<sub>2</sub>/CO. A produção de gás de síntese pode ser otimizada tendo em conta o tipo de síntese pretendida, como por exemplo, obtenção de combustíveis líquidos, H<sub>2</sub> para células a combustível, síntese de metanol e amônia ou obtenção de gasolina e óleo diesel em meio a outros hidrocarbonetos através da síntese de *Fisher-Tropsch*, como mostra a Figura 2.10.

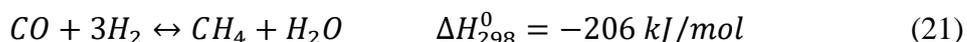
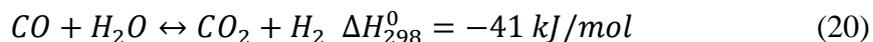
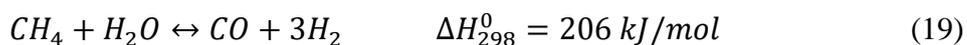


**Figura 2.10.** Principais rotas químicas para utilização do gás de síntese.

A Figura 2.10 evidencia-se as principais rotas para utilização do gás de síntese como fonte fornecedora de diversos biocombustíveis e insumos para indústrias. O gás de síntese é produzido por um dos seguintes processos tidos como os principais: a) reforma a vapor de gás natural ou de hidrocarbonetos leves em presença ou não de oxigênio ou monóxido de carbono b) oxidação parcial e c) reforma a seco (com  $\text{CO}_2$ ).

### 2.3.1. Reforma a vapor

A reforma a vapor é apontada como um dos métodos mais comum para a produção de  $\text{H}_2$  em indústrias, podendo fornecer produtos com altas concentrações de  $\text{H}_2$  (mais de 70% em volume seco) [AHMED et al, 2001]. O processo de reforma a vapor converte os hidrocarbonetos em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, em basicamente três processos como reportado em [ROSTRUP-NIELSEN, 1984] e mostrado a seguir:

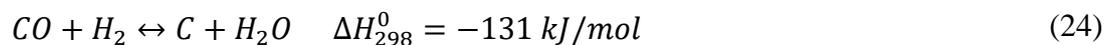
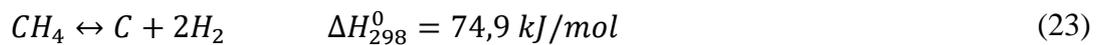
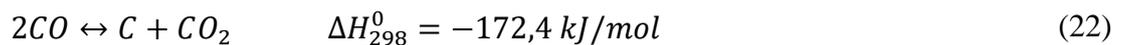


A reação de reforma com vapor, a qual ocorre em elevadas temperaturas e envolve a quebra do metano diretamente em gás de síntese, pode ser identificada pela reação (19). Esta

reação tem como produto uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono à uma razão molar de 3:1, sem a formação de produtos intermediários.

A reação (20) é conhecida como reação de deslocamento da água (*water shift*) sendo favorecida a baixas temperaturas e é pouco afetada por variações de pressão. A reação (21) representa a reação de metanação a qual é reversível nas temperaturas do processo e visa eliminar o CO residual [VASCONCELOS, 2006].

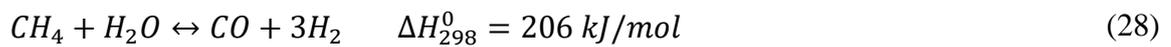
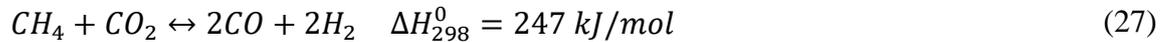
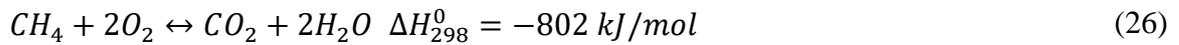
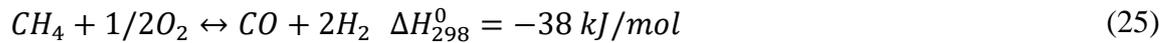
Durante o processo de reforma a vapor pode ocorrer ainda, o surgimento de reações paralelas e que são indesejáveis ao processo. A seguir são apresentadas três destas reações denominadas de reações de coqueamento, as quais causam a limitação do tempo de vida do catalisador além do bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador. A reação (22) é conhecida como reação de Boudouard e na qual ocorre o “desproporcionamento” do CO. Já a reação (23) representa a decomposição direta do metano [VASCONCELOS, 2006].



SOUZA et al (2004) apontam que a eficiência da reforma está relacionada com as propriedades físico-químicas do combustível, das pressões e temperaturas dos reagentes, de condições térmicas do reformador e do fluxo de combustível e de água. A pureza do hidrogênio e o conteúdo de outros produtos da reforma são determinados pelo método utilizado para reformar o combustível, onde este método depende tanto de suas características quanto da célula de combustível que irá consumir os produtos da reforma.

### 2.3.2. Oxidação parcial

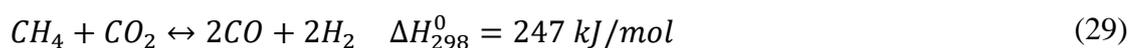
A oxidação parcial pode ser classificada como indireta, a qual é dada pela combustão seguida da reforma do metano com CO<sub>2</sub> e da reforma com vapor ou direta, que consiste na reação direta do metano com O<sub>2</sub>, gerando os produtos da oxidação parcial. FAITH et al (2000) mostraram ser possível a formação direta de gás de síntese a partir do metano e do oxigênio sob certas condições e com a utilização de certos catalisadores. As reações envolvidas no processo de oxidação parcial são as seguintes [VASCONCELOS, 2006]:



Uma vantagem da reação de oxidação parcial é que a presença de  $O_2$  reduz a deposição de carbono a altas temperaturas, aumentando o tempo de vida do catalisador. Além disso, por se tratar de uma reação exotérmica é promovida uma economia de energia. A desvantagem deste processo é que a reação de oxidação parcial necessita a utilização de  $O_2$  puro, elevando os custos da planta uma vez que se torna requerido uma unidade de separação criogênica do ar [VASCONCELOS, 2006].

### 2.3.3. Reforma a seco (com $CO_2$ )

A reforma a seco consiste em uma rota alternativa para a produção de gás de síntese, no entanto existe a necessidade de purificação do  $CO_2$  utilizado [ARMOR, 1999]. A reação de reforma a seco é representada como segue:



O processo de reforma com  $CO_2$  é um processo endotérmico e apresenta uma razão  $H_2/CO$  igual a 1, sendo interessante para a produção de oxigenados e monóxido de carbono de alta pureza. Contudo, este processo de reforma é mais susceptível a deposição de carbono do que os demais.

Por consumir gases parcialmente responsáveis pelo efeito estufa, a reforma com  $CO_2$  aparece como um processo interessante do ponto de vista ambiental. Contudo, estudos recentes revelaram que em um balanço global, tal processo não seria capaz de reduzir a quantidade de  $CO_2$  a ponto de minimizar o aquecimento global do planeta [ARMOR, 1999].

## 2.4. Mecanismos de aquecimento por micro-ondas

Micro-ondas é um tipo de radiação eletromagnética que atua na faixa do espectro com frequências entre 300 MHz e 300 GHz (com comprimento de onda entre 1m e 1 mm). Aplicações domésticas e industriais de micro-ondas geralmente operam a uma frequência de 2,45 GHz, a fim de evitar interferências com radares e frequências de telecomunicações [MENÉDEZ et al, 2010]. O aquecimento de um dielétrico é causado por radiação electromagnética de alta frequência, isto é, radio ou micro-ondas. O componente de campo elétrico da radiação eletromagnética interage com as partículas carregadas de um material. Uma corrente é induzida quando estas partículas estão livres para se moverem. No entanto, quando as partículas estão ligadas ao material, tentam alinhar-se ao campo alternado, como consequência disto, o material aquece (polarização dielétrica) [JACOB et al, 1995]. Como o aquecimento por micro-ondas é o resultado da transformação da energia das micro-ondas em energia térmica, devido a uma interação molecular com um campo eletromagnético, temos, na verdade, uma questão de conversão de energia em vez de transferência de calor. Duas principais polarizações de dielétricos, estão envolvidas na radiação de micro-ondas [WILL et al, 2004]: (i) polarização dipolar, que ocorre em dielétricos que tenham induzido ou possuam dipolos permanentes, tais como água; e (ii) a polarização da carga espacial, que ocorre principalmente em materiais dielétrico sólidos com partículas carregadas que estão livres para se moverem numa região delimitada (polarização de MaxwellWagner).

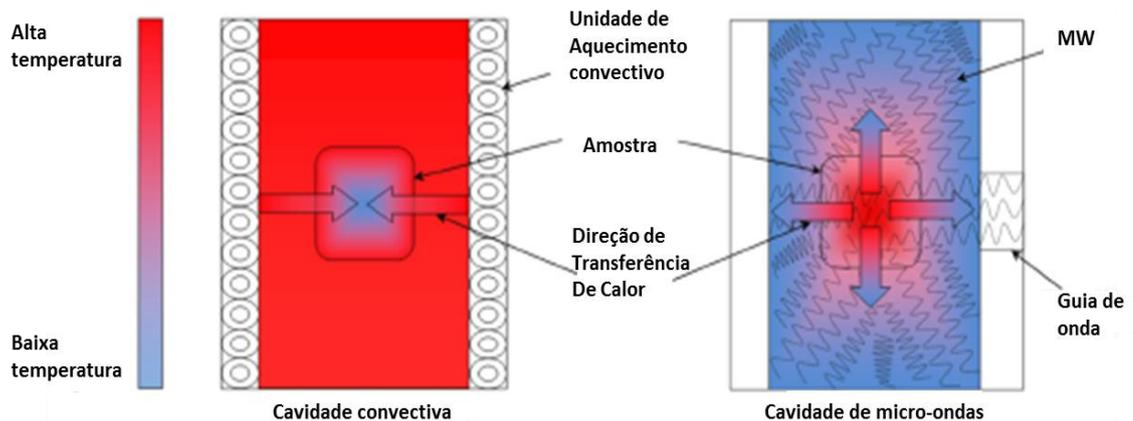
Os materiais que interagem com a radiação de micro-ondas para produzir calor são chamados dielétricos ou absorvedores de microondas. A capacidade de um material ser aquecido na presença de um campo de micro-ondas é descrito por sua tangente de perda dielétrica  $\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$ . A tangente perda dielétrica é composta de dois parâmetros: a constante dielétrica (ou permissividade real),  $\epsilon'$ , que mede a capacidade de propagar micro-ondas no material, e o fator de perda dielétrica (Ou imaginária permittivity),  $\epsilon''$ , que mede a capacidade do material dissipar energia sob a forma de calor [JONES et al, 2002]. Materiais que refletem micro-ondas da superfície e não aquecem são chamados condutores, e os materiais que são transparentes às microondas são classificadas como isolantes.

A maioria dos reatores de plasmas de micro-ondas aplicados a sínteses químicas operam em uma frequência de 2,45 GHz, o que corresponde a um comprimento de onda de 12,25 cm.

De acordo com a interação da radiação de micro-ondas (componente elétrica do campo) com os materiais, existem três caminhos no qual um material pode ser categorizado: (1)

material isolante ou transparente a micro-ondas de modo que a micro-ondas atravesse este material sem perdas (ex.: quartzo, teflon, etc...), (2) material condutor em que a micro-ondas não consegue penetrar e é refletida (metais) e (3) materiais absorvedores de modo que a micro-ondas pode ser absorvida pelo material (por exemplo, água, óleos e etc...).

A micro-ondas, em comparação com outros métodos convencionais de aquecimento, proporciona um método único de transferência de energia [MUSHATAQ, 2014]. Convencionalmente, o calor é transferido para o centro do material apenas por condução e convecção. Por outro lado, tratando-se de micro-ondas o aquecimento é caracterizado pela conversão de energia eletromagnética em energia térmica. Como as micro-ondas podem penetrar em matérias, transferindo energia, o aquecimento pode ser produzido a partir do volume do material para o meio externo. A Figura 2.11 mostra a distribuição de temperatura e sua direção de aquecimento em um sistema de pirólise convencional e por micro-ondas.



**Figura 2.11.** Distribuição de temperatura e direção de aquecimento em um sistema de pirólise convencional e por micro-ondas.

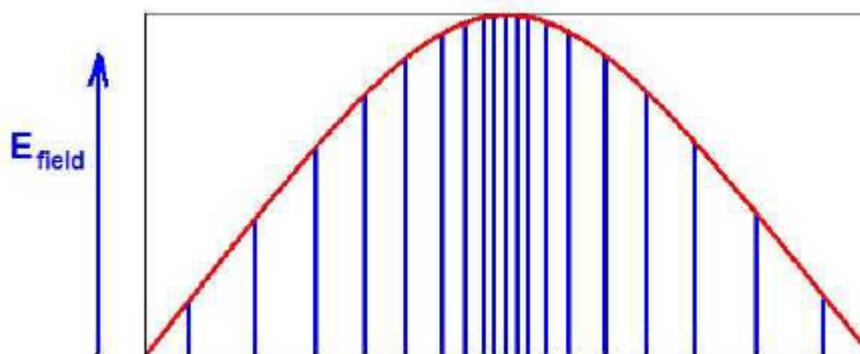
Como pode ser observado, no caso de aquecimento por micro-ondas o centro do material está em uma temperatura mais alta do que na sua redondeza, ao contrário do aquecimento convencional [YIN, 2010]. De acordo com a literatura, existem três caminhos possíveis (contribuição de dois ou das três contribuições) para reações químicas assistidas por plasma micro-ondas [KAPE, 2004], as quais incluem (i) os efeitos térmicos (influência da alta temperatura de reação que pode ser alcançada rapidamente quando se irradia materiais polares por micro-ondas) [KUHNERT, 2002], (ii) os efeitos específicos das micro-ondas (pode ser causado pela natureza única do mecanismo de aquecimento por micro-ondas) [CHEMAT,

2001] e (iii) os efeitos não térmicos (aceleração da transformação química que não pode ser definida em termos dos efeitos térmicos ou específicos da micro-ondas) [SHIBATA, 1996].

## 2.5. Plasma gerado por fonte de micro-ondas

Os plasmas gerados por micro-ondas apresentam características similares aos daqueles gerados por RF, mas com comprimentos de onda eletro-magnética inferiores (da ordem de centímetros). Eventualmente, estes tipos de radiações são radiações eletromagnéticas ordinárias, assim a geração do plasma pode ser descrita pela teoria eletromagnética básica.

Primeiramente, considera-se o campo elétrico da radiação de micro-ondas em um guia de onda retangular. As micro-ondas são capazes de viajar por qualquer geometria metálica fechada. Se esta geometria é projetada para uma frequência específica, i.e., um guia de onda para uma determinada frequência, esta poderá transitar por este guia sem ser atenuada. Para a frequência de operação de 2,45 GHz, que é a frequência dos *magnetrons* de fornos convencionais e também a mais utilizada em processos a plasma, usa-se um guia de onda retangular e o modo de propagação é o  $TE_{10}$  (modo transverso-elétrico 10, em um guia retangular), conhecido como modo fundamental de propagação. Os modos de propagação determinam as características dos campos elétricos e magnéticos que atravessam o guia de ondas [POZAR, 1998]. A Figura 2.12 ilustra uma representação do modo de propagação  $TE_{10}$  em um guia de onda retangular.



**Figura 2.12.** Mode  $TE_{10}$  em um guia de onda retangular [ÇINAR, 2011].

Os elétrons livres, os quais são produzidos, por exemplo, pelos raios cósmicos, são colocados para oscilar devido ao campo elétrico alternado proveniente das micro-ondas. Estes produzem por processos colisionais com os átomos do gás de trabalho uma população de elétrons primários que garante a autosustentação de corrente pela descarga. O modo  $TE_{10}$  é

conveniente para geração de plasmas em guias de ondas retangulares, pois neste modo o campo elétrico possui magnitude máxima no centro do guia de onda [FRIDMAN et al, 2004]. Devido a maior mobilidade dos elétrons em relação aos íons, o processo de aquecimento do gás deve-se quase que exclusivamente aos elétrons.

O campo elétrico típico para uma frequência de operação de 2,45 GHz é de aproximadamente  $E_0 = 30$  V/cm [GRILL, 1994]. Considerando que os elétrons não sofram colisões com os íons ou espécies neutras, a equação de movimento dos elétrons pode ser descrita como:

$$\mathbf{E} = E_0 \exp(-i\omega t) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.1)$$

onde  $E_0$  é uma constante de mesma dimensão de  $\mathbf{E}$ . A frequência angular da onda é dada por,

$$\omega = 2\pi f \quad (2.2)$$

e  $f$  é a frequência da micro-ondas, neste estudo, 2,45GHz. Na condição de equilíbrio temos,

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} \quad (2.3)$$

em que  $e$  é a carga elementar. Rearranjando com (2.1), obtém-se:

$$\ddot{\mathbf{x}} = -\frac{e}{m_e} E_0 \exp(-i\omega t) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.4)$$

Integrando a equação 2.4 obtém-se a velocidade dos elétrons,

$$\dot{\mathbf{x}} = -\frac{eE_0}{m_e} \left( \frac{1}{-i\omega} \right) \exp(-i\omega t) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.5)$$

e integrando mais uma vez, obtém-se a posição do elétron,

$$\mathbf{x} = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} \exp(-i\omega t) \hat{\mathbf{x}} \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, a posição do elétron é dada em função do tempo de modo que podemos reescrevê-la como,

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.7)$$

em que  $x_0$  é a máxima distância que um elétron é afetado pelo campo elétrico alternado. Na situação em que não há colisões tem-se que  $v/\omega \ll 1$ , onde  $v$  é a frequência de colisões elásticas no gás. A energia cinética da oscilação do elétron,  $W_e$ , é então dada por,

$$W_e = \frac{m_e v_e^2}{2} \quad (2.8)$$

onde  $v_e$  é a velocidade escalar do elétron. Se substituirmos a frequência de 2,45 GHz e o campo elétrico de 30 V/cm nas equações acima, a distância máxima que um elétron viaja em uma situação que não há colisão é  $x < 10^{-3} \text{ cm}$ , e a energia máxima ganha em um ciclo está em torno de 0,04 eV [GRILL, 1994]. Esta quantidade de energia não é suficiente para que haja a ionização dos átomos neutros, de modo que algumas manipulações experimentais devem ser feitas para que a probabilidade de ionização aumente.

Para o caso colisional, em que um campo elétrico externo age sobre o volume de gás do reator, a potência média transferida é dada por:

$$\bar{P} = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \left( \frac{m_a}{v^2 + \omega^2} \right) \quad (2.9)$$

onde  $m_a$  é a massa dos átomos que colidem com os elétrons. A frequência de colisão,  $\nu$ , tem seu valor entre  $10^9$  e  $10^{10}$  colisões por segundo [GRILL, 1994]. A cada inversão de direção do campo elétrico externo o elétron acompanha esta mudança acumulando energia suficiente para ionizar os átomos neutros do gás. Assim, o plasma é ignitado e mantido pela absorção da energia eletromagnética [FRIDMAN et al, 2004]. A radiação eletromagnética incidente pode transferir apenas uma certa quantidade da energia que carrega enquanto viaja pelo guia de onda. A energia restante é transferida de volta para a fonte geradora. De modo a minimizar perdas de energia, casadores de impedância são frequentemente utilizados em reatores de plasma micro-ondas, fazendo com que a energia eletromagnética absorvida pelo plasma alcance patamares de 90% a 95% [FRIDMAN et al, 2004].

Por fim, vale comentar a existência de um parâmetro superior para a densidade de elétrons no plasma, o qual é dado por [WOLF, 1995]:

$$n_e \leq 1,11 \times 10^{10} f^2 \quad (2.10)$$

de tal maneira que para a  $f = 2,45 \text{ GHz}$ , o limite superior para a densidade de elétrons é de  $n_e = 6,66 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Em processos de reforma de alcatrão a plasma, encontram-se dificuldades na compreensão da cinética dos processos químicos e físicos que ocorrem nas interações “plasma”–“matéria” por serem muito complexa e com elevada dependência da composição da matéria prima (insumo). Entretanto, a compreensão destes fenômenos é necessária para o desenvolvimento dos processos industriais. Um dos possíveis caminhos para resolver este problema, e adotado neste trabalho, é o desenvolvimento dos modelos matemáticos do processo e cálculos numéricos sob a condição que venha a descrever satisfatoriamente as características específicas de interação química e física, sendo adicionalmente suportado por dados experimentais comprobatórios. Utilizando-se todo o conjunto de dados obtidos, devem ser desenvolvidos os diagramas cinéticos de transformação de insumos, na presença de plasmas de oxidantes, como o ar. Estes diagramas cinéticos junto com equações de transferência de massa e calor devem ser inseridos nos modelos matemáticos que descrevem as transformações do insumo no ambiente de plasma reativo. No plano experimental, os esforços foram concentrados no desenvolvimento de câmaras de decomposição e geradores de plasmas de diversos oxidantes (ar, vapor de água, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). A participação do plasma no processo de reforma complica significativamente na concepção, construção e estabelecimento da tecnologia do processo, pois é necessário garantir a distribuição uniforme do fluxo no jato de plasma, isto é, a tocha de plasma deve estar especificada e calibrada, enquanto que o reator deve estar equipado com um alimentador de insumo que garanta o fornecimento uniforme e constante.

Neste cenário o presente capítulo apresenta uma descrição do aparato experimental bem como das técnicas de diagnósticos empregadas no intuito de investigar sobre o processo de reforma do alcatrão por plasma micro-ondas utilizando-se o naftaleno comercial como modelo de alcatrão a ser tratado. O naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) foi escolhido para representar o alcatrão por estar contido na classe de alcatrão terciário e pelo baixo custo e facilidade de aquisição. Este capítulo também descreve sobre a operacionalidade do reator a plasma incluindo o sistema de injeção de alcatrão (naftaleno) e incorporação às linhas de gases. A principal calibração do sistema ocorre em termos da vazão mássica do naftaleno em função da temperatura de aquecimento da câmara de vaporização e da vazão do gás de arraste. As técnicas de análises por espectroscopia óptica de emissão e espectrometria de massa foram empregadas com o intuito de monitorar as espécies produzidas e suas concentrações, respectivamente. Os

resultados das análises obtidos por espectrometria de massa permitiram avaliar a taxa de dissociação do naftaleno bem como outros parâmetros importantes para o processo tais como, seletividade, rendimento e eficiência energética.

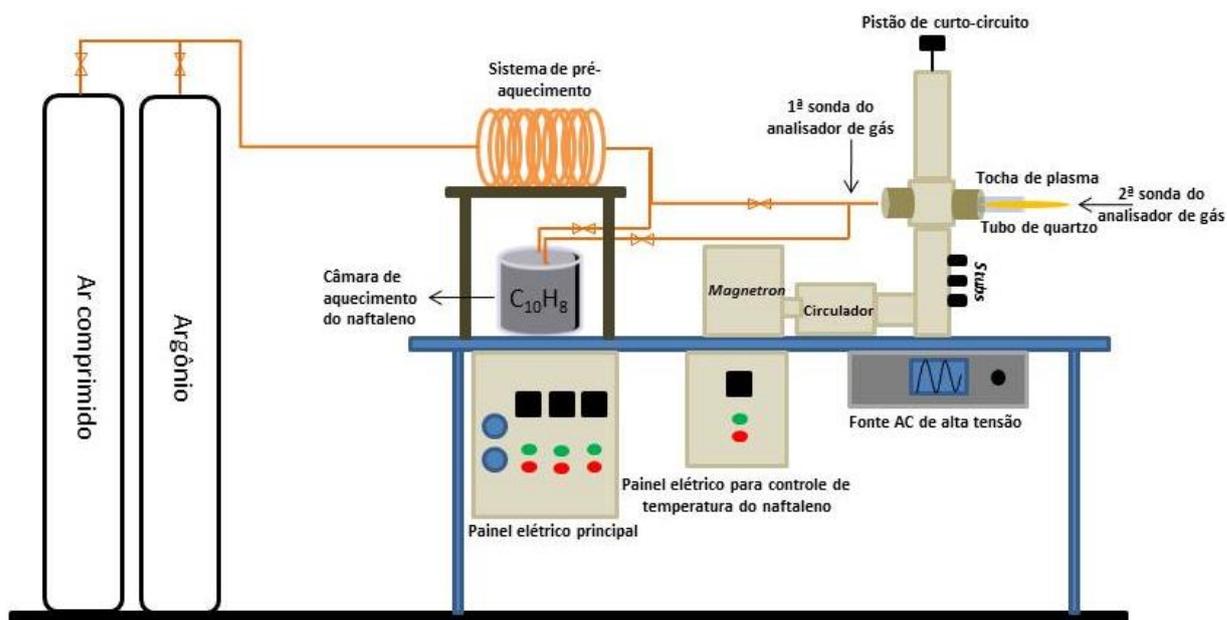
### 3.1. Aparato experimental

O aparato experimental utilizado para o estudo da reforma e/ou destruição do alcatrão é composto por um sistema de pré-aquecimento do gás de arraste, constituído por duas serpentinas em série aquecidas por meio de uma resistência elétrica, uma câmara de aquecimento do naftaleno onde é feita, também, a mistura com o gás de arraste (este sistema será melhor detalhado no item 3.1.1) e um sistema para geração da tocha de plasma excitado por micro-ondas. As Figuras 3.1-a e 3.1-b mostram uma foto e um diagrama esquemático de todo o aparato experimental, respectivamente.

O sistema para geração do plasma micro-ondas é composto por uma fonte AC de alta tensão de 5500 V gerando uma potência máxima de 3 kW, um *magnetron* operando à 2,45 GHz para geração das micro-ondas, um guia de onda retangular, um pistão móvel de curto-circuito, *stubs* e um circulador, todos produzidos pela empresa *SAIREM*. Todo o sistema é refrigerado por um sistema de água circulante. Um tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro e 1 mm de parede foi utilizado como reator onde as micro-ondas são absorvidas pelo gás de entrada advindo do sistema de alimentação. O gás entra em vórtice no reator, permitindo que uma fração deste gás seja ionizado e, então, gerando a região de expansão de plasma. Este tubo de quartzo é refrigerado à ar comprimido em movimento espiralado.



(a)



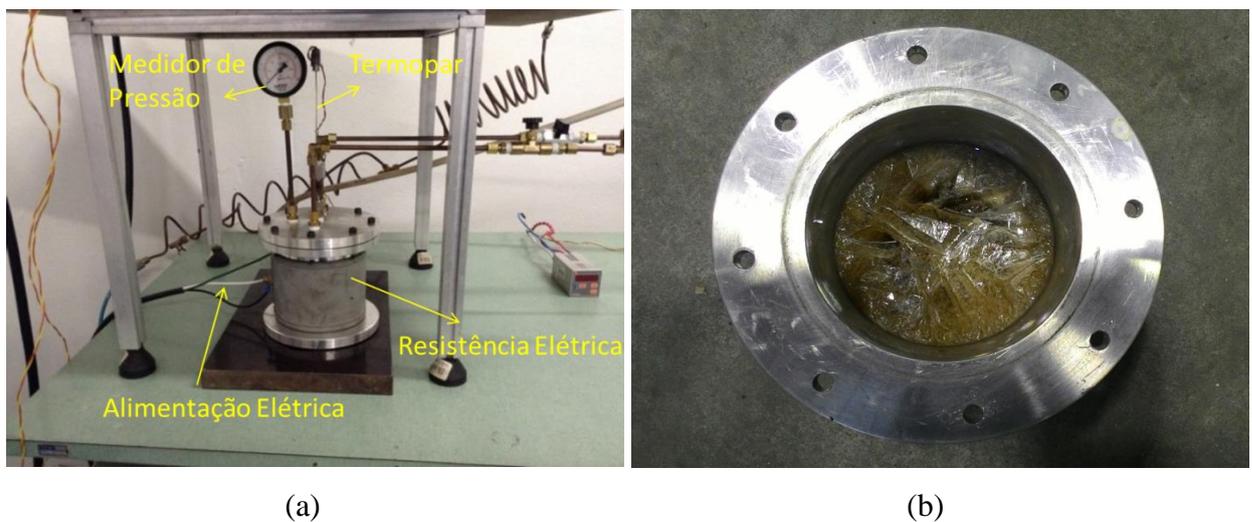
(b)

**Figura 3.1.** Aparato experimental em (a) um fotografia do aparato e em (b) um diagrama esquemático do sistema.

### 3.1.1. Sistema de injeção do naftaleno

Um dos grandes desafios em se trabalhar com naftaleno, devido a este ser sólido em temperatura ambiente, é a dificuldade de sua inserção contínua no reator de plasma visando manter a estabilidade e autosustentação da descarga. Diante deste problema, foi projetado e

usinado um recipiente no qual o naftaleno comercial pudesse ser aquecido e conduzido à fase de vapor possibilitando, com isto, uma inserção contínua no reator. Este sistema de aquecimento é composto por um recipiente de alumínio, um medidor de pressão, um termopar tipo K e uma resistência de 1200 W que envolve a câmara de aquecimento propiciando, assim, um aquecimento mais uniforme. A Figura 3.2-a mostra este sistema de aquecimento e a Figura 3.2-b o interior desta câmara com o naftaleno depois de aquecido e resfriado novamente.



**Figura 3.2.** Sistema construído para inserção contínua do alcatrão no reator em (a) uma visão geral e em (b) interior da câmara de aquecimento do naftaleno com o mesmo já resfriado.

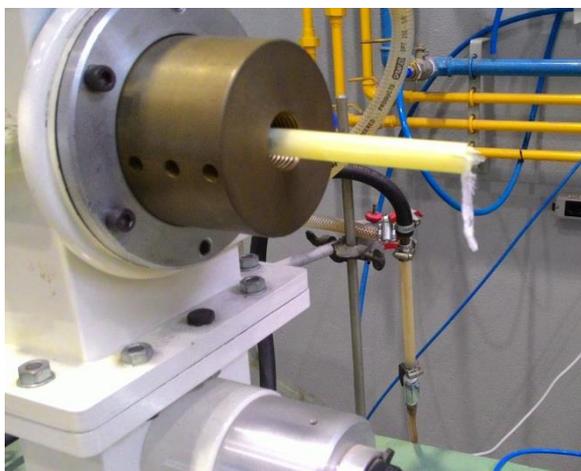
Neste sistema o material (naftalina) é colocado no interior do copo de metal e aquecido até sua temperatura de vapor. A temperatura é monitorada e controlada por um sistema elétrico. Este sistema será apresentado em detalhes no item 3.2. Uma linha de gás (de inox) de entrada está conectada a tampa do copo e serve para a inserção do gás de arraste que transporta o material vaporizado para a linha de saída do copo, conduzindo-o ao interior do reator.

### 3.1.2. Caracterização do sistema de inserção de naftaleno

Os principais parâmetros que influenciam diretamente na vazão mássica de naftaleno no reator, são a temperatura da câmara de aquecimento e a vazão do gás de arraste. Sendo assim, a caracterização do sistema de inserção de alcatrão fundamenta-se na avaliação dos efeitos destes dois parâmetros.

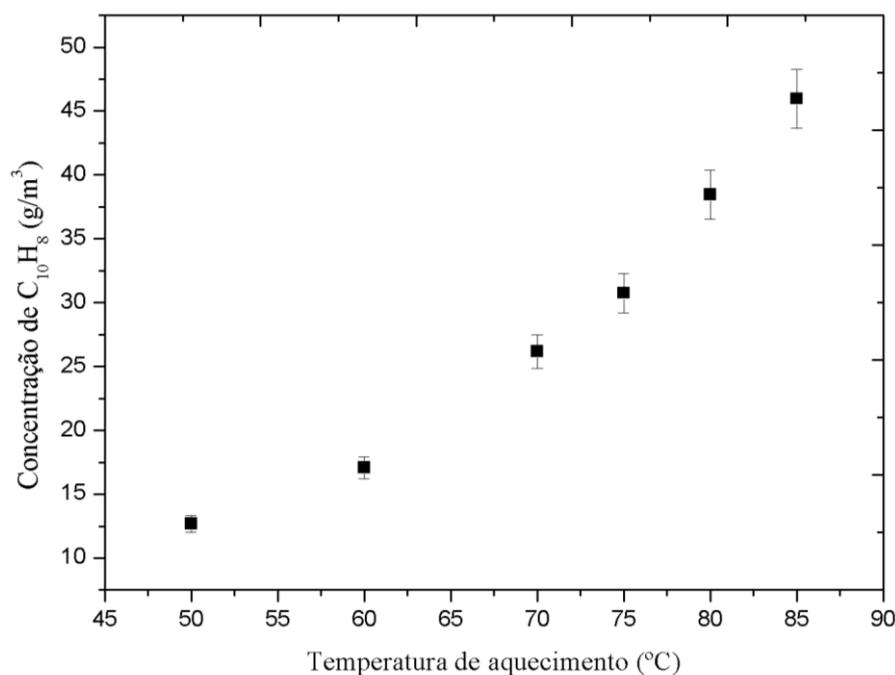
- **Em função da temperatura da câmara de aquecimento**

Para determinação da concentração de naftaleno a ser inserida no reator, sua massa foi pesada antes e depois de cada teste para diferentes temperaturas dentro da câmara de aquecimento. As temperaturas estudadas foram 0, 40, 50, 60 e 70 °C. Temperaturas acima deste valor mostraram-se impróprias para este trabalho, pois geram uma grande quantidade de vapor levando ao entupimento do tubo de quartzo (sem plasma), como mostra a Figura 3.3, ou a uma combustão dentro do reator (com plasma).



**Figura 3.3.** Fotografia do tubo de quartzo entupido por naftaleno.

Como gás de arraste, foi utilizado ar comprimido com uma vazão fixa de 20 l/min. Este gás, antes de chegar a câmara onde se encontra a naftalina, passa pelo sistema de serpentinas que são aquecidas à 230 °C. A tubulação que conecta a câmara de aquecimento ao reator também é aquecida com temperatura da ordem de 200 °C, controlada por um sistema elétrico chaveado, de forma a evitar que o naftaleno se condense na superfície da tubulação o que causaria o entupimento da mesma. A Figura 3.4 apresenta a concentração de naftaleno em função da temperatura de aquecimento da câmara. Esta concentração foi obtida mantendo-se constante a vazão do gás de arraste em 20 l/min e medindo-se a massa de naftaleno antes e depois da injeção no reator. Para cada temperatura foram realizadas cinco medidas com um tempo de 3 minutos cada.



**Figura 3.4.** Concentração de naftaleno inserido no reator em função da temperatura da câmara de aquecimento.

- **Em função da vazão do gás de arraste**

De modo a verificar a influência da vazão do gás de arraste na concentração de naftaleno injetado no reator, diferentes vazões de ar comprimido foram avaliados mantendo-se a temperatura da câmara de aquecimento constante em  $70^{\circ}C$ . A tabela 3.1 apresenta em detalhes os parâmetros experimentais adotados nesta etapa. Para realizar tal estudo, uma certa quantidade de naftaleno foi inserida na câmara de aquecimento e pesada com uma balança de precisão. Logo após, o sistema é aquecido até  $70^{\circ}C$  e então o gás de arraste é circulado pela câmara transportando, assim, o naftaleno para fora do recipiente durante 10 minutos. Por fim, a câmara com o naftaleno restante é pesada novamente. Este procedimento foi repetido para cada valor de vazão de ar estudado. Desta maneira foi possível determinar a vazão mássica de naftaleno  $G_{naf}$  apresentado na tabela 3.1.

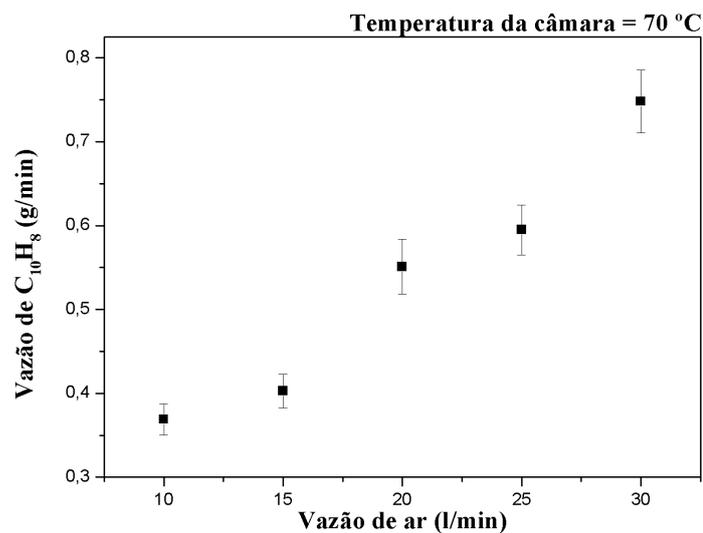
**Tabela 3.1.** Parâmetros experimentais para determinação mássica do naftaleno.

Nº	$\Phi_{ar}$ (l/min)	Pressão* (psi)	$G_{ar}$ (kg/min)	$G_{naf}$ (kg/min)
1	10	0,3	0,000152535	0,000369
2	15	2,5	0,001906689	0,000403
3	20	7,0	0,007118304	0,000551
4	25	9,5	0,012075695	0,000595
5	30	12,5	0,019066886	0,000748

Temperatura do ar comprimido = 200°C; Temperatura do naftaleno = 70 °C

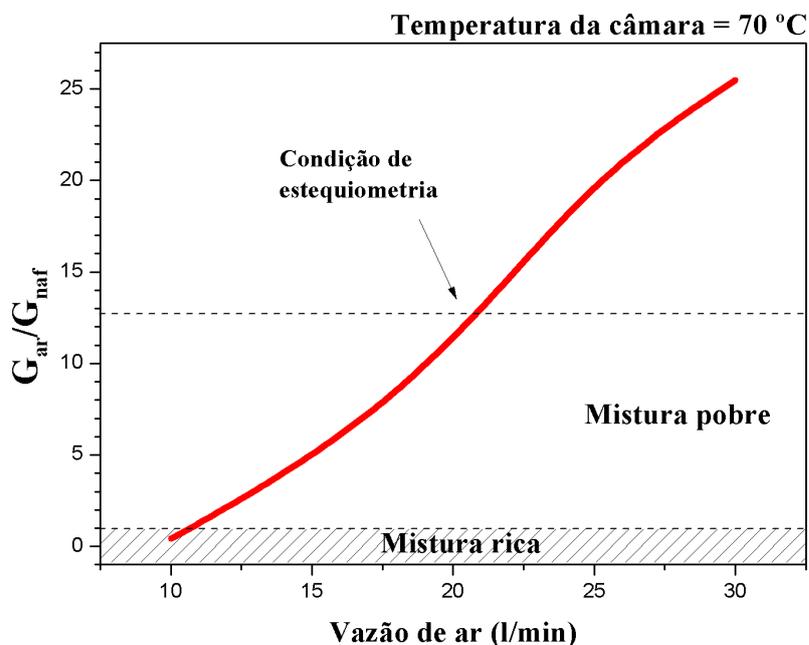
\* Pressão da linha antes da entrada na câmara de aquecimento

A Figura 3.5 apresenta a vazão mássica de naftaleno em função da vazão de gás de arraste à uma temperatura de aquecimento constante de 70 °C. A partir desta análise é possível determinar um parâmetro muito importante para operação do processo de reforma e destruição do naftaleno que é a razão entre a vazão mássica do ar (agente oxidante) e a vazão mássica do naftaleno (agente a ser consumido) representada por  $G_{ar}/G_{naf}$ . Este parâmetro é importante pois define os regimes de operação do processo em termos de uma mistura rica (com menos ar do que a mistura estequiométrica), condição estequiométrica e mistura pobre (com excesso de ar em relação a mistura estequiométrica).

**Figura 3.5.** Vazão mássica do naftaleno em função da vazão do gás de arraste.

A Figura 3.6 apresenta a variação entre as razões das vazões mássicas de ar e naftaleno em função da vazão de ar. Observa-se que para vazões de ar inferiores a ~ 10,7 l/min

correspondem a um regime de mistura rica favorecendo a oxidação parcial do C e H durante o processo de reforma a plasma. Já para valores acima de  $\sim 10,7$  l/min a operação acontecerá num regime pobre, com excesso de ar proporcionando, muito provavelmente, a oxidação completa do naftaleno.



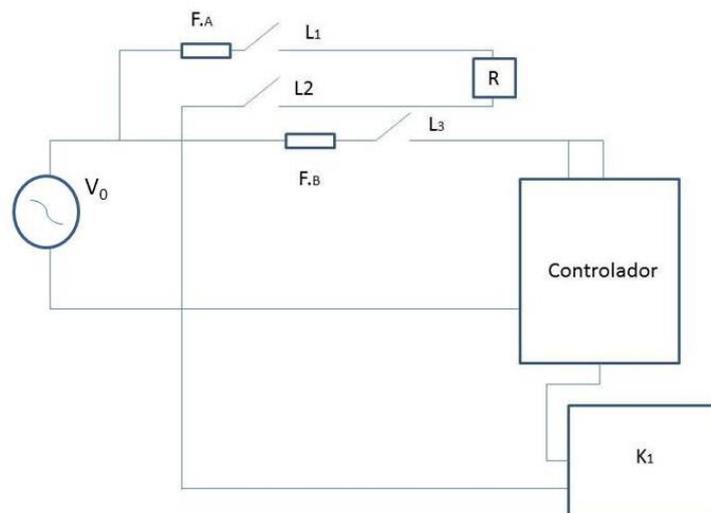
**Figura 3.6.** Variação entre as razões das vazões mássicas de ar e naftaleno em função da vazão de ar.

### 3.1.3. Estrutura elétrica do sistema de controle de temperatura do sistema de inserção do alcatrão

Para garantir que a temperatura no interior da câmara de aquecimento fosse sempre constante, foi elaborado um painel elétrico para o controle desta temperatura. A Figura 3.7 apresenta um diagrama do circuito elétrico elaborado para tal controle. Neste diagrama as siglas são as seguintes:

- $V_0$ : fonte de alimentação elétrica (220 V);
- $F_A$  e  $F_B$ : fusível de 10 e 2 A, respectivamente;
- $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ : chaves elétricas;
- R: resistência elétrica (1200W);
- Controlador de temperatura COEL;

-  $K_1$ : contactor elétrico responsável pelo chaveamento elétrico.



**Figura 3.7.** Diagrama do circuito elétrico para o controle da temperatura do sistema de inserção do alcatrão.

A Figura 3.8 ilustra a visão externa e interna do painel elétrico montado.



(a)



(b)

**Figura 3.8.** Visão do painel elétrico montado para o controle da temperatura do sistema de inserção do alcatrão em a) visão externa e b) visão interna.

O funcionamento deste aparato se dá, basicamente, da seguinte maneira: a temperatura desejada de aquecimento do naftaleno é selecionada no controlador de temperatura. A partir daí, o circuito elétrico é fechado pelo contactor e a resistência elétrica que envolve a câmara de aquecimento é alimentada (Fig. 3.2-a). Quando se atinge a temperatura desejada o contactor desarma, abrindo o circuito, fazendo com que a resistência elétrica deixe de ser

alimentada. Cada vez que a temperatura selecionada reduz em 1°C, o controlador de temperatura aciona o contactor e o procedimento se repete pelo tempo que for necessário.

### 3.2. Técnicas de caracterização

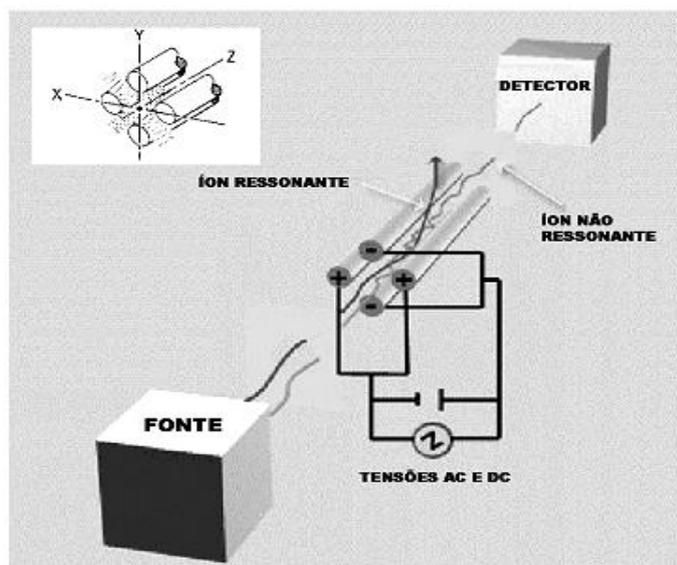
#### 3.2.1. Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é uma técnica utilizada para identificação das espécies presentes em um ambiente gasoso e que permite acompanhar de forma *in situ* a variação da concentração destas espécies no tempo.

A espectrometria de massa consiste na coleta de uma pequena amostra de gás que é levada até uma região de baixa pressão (entre  $10^{-5}$  e  $10^{-7}$  Torr) onde o gás é ionizado por elétrons emitidos de um filamento e acelerados por um campo elétrico (energias típicas em torno de 70 eV). Em um espectrômetro de massa quadrupolar (como o utilizado neste trabalho), o analisador de massa quadrupolar identifica a razão massa-carga ( $m/z$ ) das espécies. Para isto ele usa dispersores ou filtros para classificar os íons, consistindo de dois pares de hastes cilíndricas paralelas (Figura 3.9). A separação dos íons é feita então pela superposição de um campo elétrico contínuo e um campo alternado. Os íons entram no analisador com velocidade constante paralela às hastes e então começam a oscilar (devido à ação dos campos). Cada par de hastes recebe a aplicação de um potencial elétrico dado por [PESSOA, 2005]:

$$\Phi(t) = U + V \cos \omega t \quad (3.1)$$

onde  $U$  é uma tensão contínua e  $\omega$  é a frequência da tensão alternada que está na faixa de rádio-frequência (RF). Enquanto um par recebe um sinal  $+\Phi(t)$  o outro par recebe  $-\Phi(t)$ , A oscilação do íon depende da sua razão massa-carga, assim para uma determinada frequência apenas espécies com uma determinada razão massa-carga conseguem passar pelo analisador e chegar ao detector. As demais colidem com as hastes. Os íons que atravessam o filtro são detectados por um copo de Faraday (CF). O CF é um copo aterrado onde os íons são coletados, assim a intensidade de corrente é proporcional à concentração da espécie.



**Figura 3.9.** Esquema do filtro do analisador de massas quadrupolar. Reproduzido de [PESSOA, 2005].

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de massas da marca Extrel modelo *MAX300-LG Laboratory Gas Analyzer* o qual opera em pressão atmosférica. Este equipamento conta com dois capilares aquecidos permitindo a aquisição simultânea em diferentes pontos. Além disso, este espectrômetro conta com um sistema de análise de gás que permite obter as % em volume das espécies analisadas e de forma temporal.

### 3.2.2. Espectroscopia óptica de emissão

Para a técnica de espectroscopia óptica de emissão (OES) foi utilizado um espectrômetro *Ocean Optics* modelo LIBS2500 de sete canais com resolução de 0,1 nm, operando na faixa de 198 a 876 nm, que corresponde ao ultravioleta e ao visível. A radiação emitida pelo plasma é coletada por uma fibra óptica posicionada perpendicularmente ao centro do tubo de quartzo, na região de maior intensidade luminosa da descarga. Cada canal do espectrômetro, na realidade corresponde a um espectrômetro diferente. A radiação coletada pela fibra chega aos espectrômetros onde é separada em seus diferentes comprimentos de onda. Os fótons de cada comprimento colidem então com a fotomultiplicadora que transforma o sinal luminoso em sinal elétrico e o espectro obtido pode ser visualizado no computador via o programa *SpectraSuite* também da *Ocean Optics*. A principal função do espectrômetro de emissão óptica é identificar espécies presentes na descarga pelos comprimentos de onda referentes a transições entre níveis de energia eletrônicos, rotacionais e vibracionais.

Para algumas medidas é necessário calibrar o espectrômetro em intensidade [SAGÁS, 2013]. Para isto foi utilizada uma lâmpada halôgena da marca Oriel com filamento de tungstênio de 200 W, instalada na Divisão de Lasers do Instituto de Estudos Avançados. A lâmpada emite na faixa de 250 a 2400 nm. A lâmpada emite como um corpo negro e sua irradiância espectral (Figura 3.10) segue uma equação polinomial dada abaixo:

$$\text{Irradiância (mW/m}^2 \cdot \text{nm)} = \lambda^{-5} \exp(A + B/\lambda) (C + D/\lambda + E/\lambda^2 + F/\lambda^3 + G/\lambda^4 + H/\lambda^5) \quad (3.2)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e os coeficientes de A a H são dados por:

$$A = 42,9662266936948$$

$$B = -4467,28058252347$$

$$C = 0,91706929594553$$

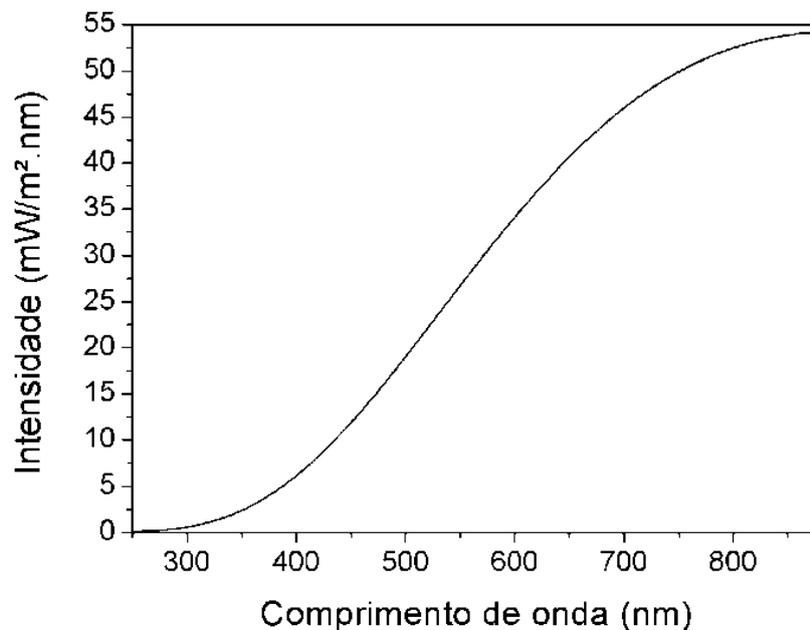
$$D = 216,922972460706$$

$$E = -190527,025445589$$

$$F = 68092375,7403678$$

$$G = -9076524505,64917$$

$$H = 0$$

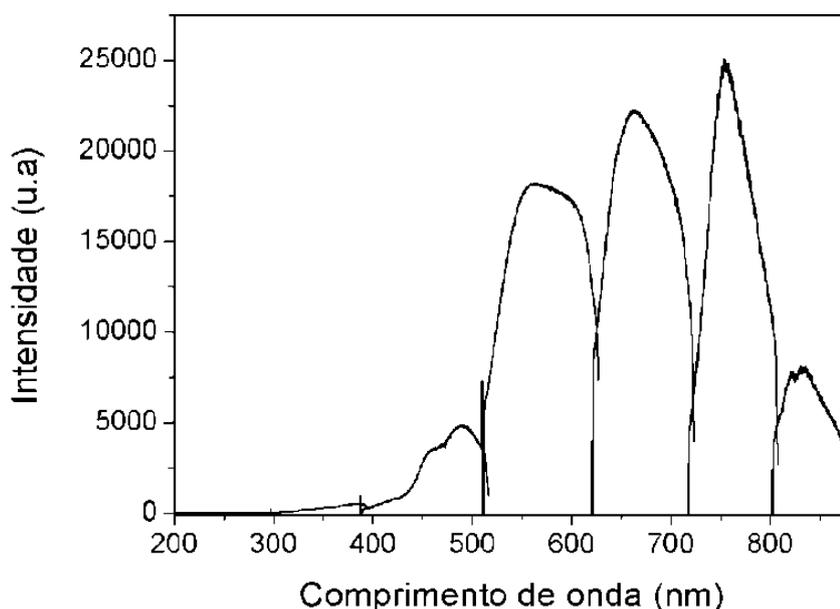


**Figura 3.10.** Irradiância da lâmpada utilizada para calibração para o espectrômetro óptico.

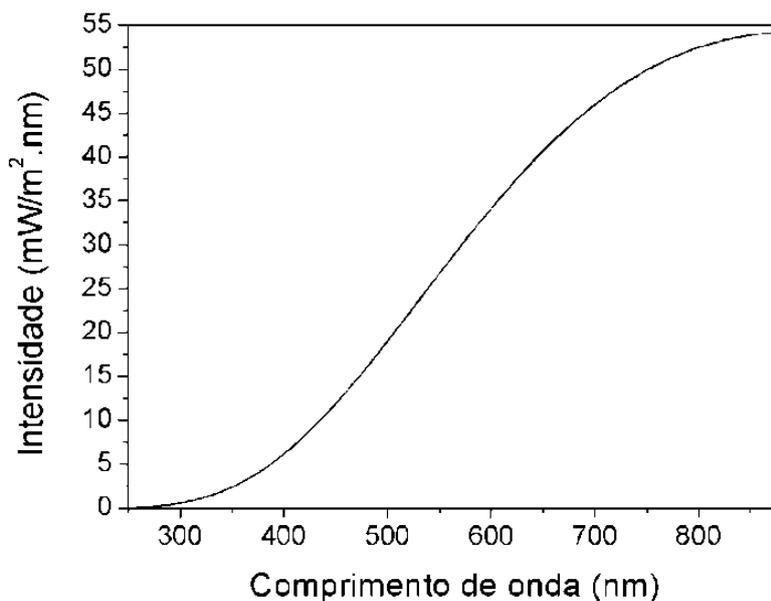
[SAGÁS, 2013]

Para a correta calibração do espectrômetro, também é necessária a escolha de um tempo de integração padrão (tempo em que é realizada a aquisição do espectro). Optou-se pela utilização de 100 ms, ou seja, qualquer medida feita, deve ter seus resultados convertidos para o tempo padrão. Por exemplo, uma medida feita com tempo de integração de 300 ms, deve ter todos os seus valores de intensidade divididos por 3. Apenas após este procedimento a correção dos valores deve ser feita de acordo com o procedimento detalhado a seguir [SAGÁS, 2013].

O espectro emitido pela lâmpada foi medido e os valores de intensidade corrigidos para 100 ms, resultando no espectro mostrado na Figura 3.11. Observa-se claramente que a curva obtida não corresponde ao espectro real da radiação emitida pela lâmpada, portanto os valores reais (de acordo com a equação 3.2) devem ser divididos pelos valores obtidos experimentalmente (Figura 3.11) resultando em fatores de calibração para cada comprimento de onda. Logo, a correção dos valores é feita pela multiplicação destes fatores para cada valor de intensidade medido. O resultado da calibração pode ser observado na Figura 3.12.



**Figura 3.11.** Espectro obtido da lâmpada com o espectrômetro de emissão óptica. [SAGÁS, 2013]



**Figura 3.12.** Irradiância da lâmpada com o espectrômetro de emissão óptica após a calibração. [SAGÁS, 2013]

### 3.2.2.1. Técnica para determinação da temperatura rotacional (temperatura do gás)

A transição eletrônica de uma molécula de um nível eletrônico para outro é geralmente acompanhado por mudanças nos níveis vibracionais e rotacionais da mesma. A partir dos espectros de vibração-rotação, determina-se a temperatura rotacional das moléculas que, sob certas condições, se aproxima da temperatura do gás.

Isto é possível devido aos seguintes fatores:

- 1) Existe um forte acoplamento entre os graus de liberdade de translação e de rotação da molécula;
- 2) Há um equilíbrio entre estas moléculas e as demais partículas neutras, o que garante uma troca eficaz entre a energia cinética dos átomos e a energia da molécula termométrica.

Lembrando-se que os espectros moleculares medidos refletem a distribuição das intensidades dos estados rotacionais por colisões eletrônicas e não a distribuição para o estado fundamental da molécula. No entanto, esta excitação eletrônica não produz mudança significativa no momento angular da molécula (a excitação eletrônica cria uma cópia “exata” da distribuição rotacional da molécula no estado fundamental). Isto permite, em uma primeira

aproximação, considerar que a distribuição das intensidades dos estados rotacionais no estado excitado eletronicamente não difere daquela no estado fundamental.

Contudo, quando existem diversos mecanismos de excitação, a distribuição dos níveis rotacionais no estado excitado não é mais a mesma do estado fundamental. Este é o caso em que os mecanismos de excitação envolvem átomos metaestáveis, onde um excedente de energia é transmitido. Nestas condições, é possível observar uma dupla inclinação no diagrama de Boltzmann, onde o ponto de inflexão parece ser fixo. Neste caso, os estados de baixa energia são populados por colisões eletrônicas (não mudam o momento cinético da molécula) e permitem obter a temperatura do gás. Quanto aos estados de alta energia, estes são populados por colisões com os átomos metaestáveis em que sua inclinação reflete a temperatura de equilíbrio destes processos a qual apresenta valores superiores a do gás. Neste contexto, a temperatura rotacional não é mais equivalente a temperatura do gás.

À baixa pressão, a colisão entre as partículas termométrica (i.e. OH e  $N_2^+$ ) e as neutras são muito menos frequentes do que à alta pressão (>200 Torr) e, conseqüentemente, um diagnóstico da temperatura do gás utilizando seus espectros de rotação-vibração dentro destas condições não será, em princípio, realmente preciso. Neste caso, utiliza-se moléculas neutras como “termométricas” (i.e.  $N_2C^3\Pi_u$ ).

- **Diagrama de Boltzmann de espectros rotacionais**

A excitação das espécies moleculares gera espectros de rotação-vibração cujas intensidades das linhas, para uma banda molecular dada, pode ser ligada a uma temperatura dita de rotação ( $T_{rot}$ ) pela equação:

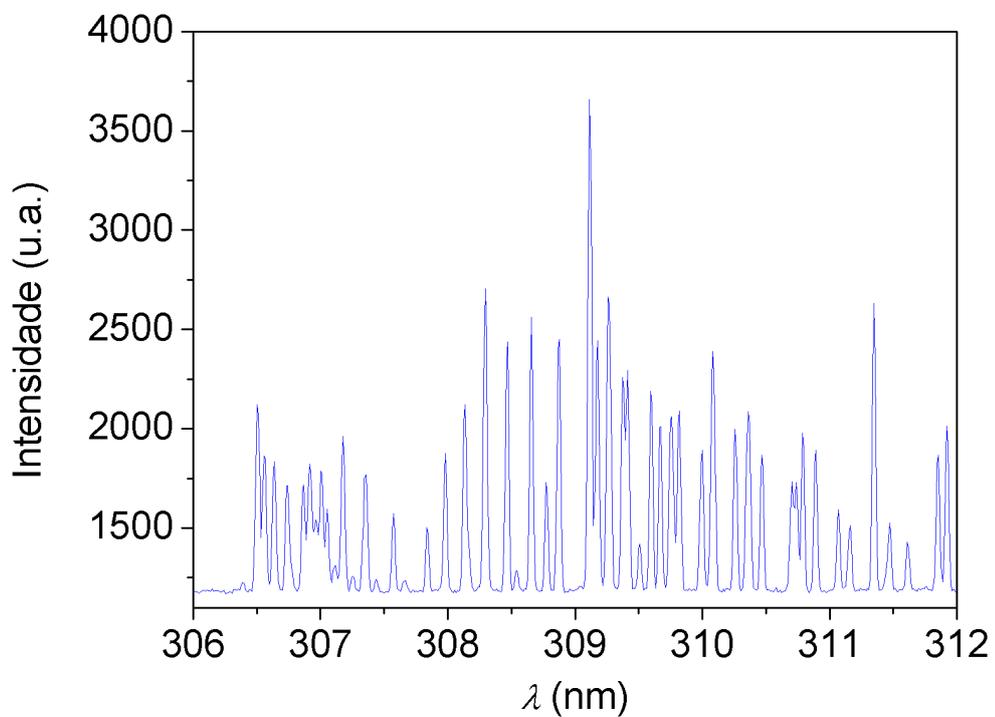
$$I_{nm} = \frac{K_{nm}}{B(T)} e^{\frac{-E_n}{k_B T_{rot}}} \quad (3.3)$$

onde  $K_n = N_0 A_{nm} g_n h \nu_{nm}$  é uma constante para a transição dada ( $n \rightarrow m$ ),  $N_0$  é a densidade de partículas,  $A_{nm}$  a probabilidade de transição espontânea do nível  $n$  para  $m$ ,  $g_n$  e  $E_n$  são respectivamente o peso estatístico e a energia do estado  $n$ ,  $\nu_{nm}$  é frequência do fóton da transição,  $h$  a constante de Planck e  $B(T)$  é a função de partição. Supondo que os estados rotacionais são distribuídos segundo a lei de Boltzmann (o que implica no caso em que exista o Equilíbrio Térmico Completo (ETC) ou Local (ETL)). Assim, a equação (3.3) é geralmente utilizada sob a forma logarítmica:

$$\ln \left( \frac{I_{nm} \lambda_{nm}}{A_{nm}} \right) = \frac{-1}{k_B T_{rot}} E_n + Cte \quad (3.4)$$

de modo que o coeficiente angular da curva vale  $-1/k_B T_{rot}$ , de onde avalia-se o valor da temperatura rotacional.

Espécies termométricas moleculares do radical OH e  $N_2^+$  são frequentemente utilizadas. Para o caso do radical OH pode-se utilizar o ramo  $Q_1$  da transição  $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \rightarrow \nu' = 0$ , situada no intervalo de 306 a 311 nm. A Figura 3.15 ilustra um exemplo do espectro rotacional do OH neste ramo. Os valores das energias de transição entre os níveis bem como a respectiva probabilidade de transição são mostrados na tabela 3.2.



**Figura 3.15.** Espectro rotacional do radical OH correspondente a transição  $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \rightarrow \nu' = 0$ , do ramo  $Q_1$ .

Tabela 3.2: Dados das transições rotacionais da banda vibracional 0-0 da transição eletrônica  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do radical OH tipicamente utilizado para diagnosticar  $T_g$  [CALZADA et al, 2013].

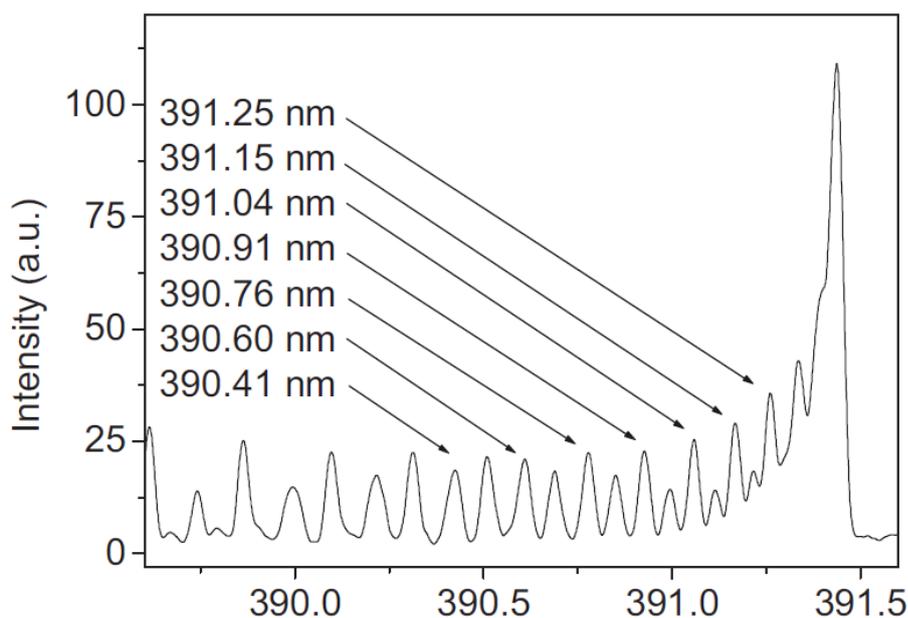
$\lambda(\text{nm})$	$A (10^8 \text{ s}^{-1})$	$E(\text{cm}^{-1})$
308,328	33,7	32779,49
308,52	42,2	32948,31
308,735	50,6	33150,14
309,239	67,5	33652,29
309,534	75,8	33952,80
309,859	84,1	34283,99
310,214	92,4	34646,00
310,602	100,6	35038,61
311,022	108,8	35462,01

Para o caso deste trabalho, foi utilizado o radical  $N_2^+$  aplicando-se a expressão (3.5) juntamente com os dados apontados na tabela 3.3. Um exemplo de seu espectro rotacional é apresentado na Figura 3.16.

$$\log\left(\frac{I}{A}\right) = -\frac{1,296}{T_{rot}}B \quad (3.5)$$

Tabela 3.3: Dados das transições rotacionais da banda vibracional 0-0 da transição eletrônica  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  do radical  $N_2^+$  tipicamente utilizado para diagnosticar  $T_g$  [CALZADA et al, 2013].

$\lambda(\text{nm})$	$A (10^8 \text{ s}^{-1})$	$B$
391,25	44	462
391,15	48	552
391,04	52	650
390,91	56	756
390,76	60	870
390,60	64	992
390,41	68	1122



**Figura 3.16.** Espectro rotacional do radical  $N_2^+$  correspondente a transição  $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \rightarrow \nu' = 0$ .

### 3.3. Parâmetros experimentais

O estudo sobre tratamento de alcatrão via plasma excitado por micro-ondas fundamentou-se sobre o efeito de três principais parâmetros para o processo: a vazão do gás de arraste; a potência total da fonte de micro-ondas e a temperatura da câmara de aquecimento do naftaleno (e por consequência, da vazão mássica de naftaleno).

- **Influência da vazão do gás de arraste**

Para se avaliar o efeito da variação da vazão do gás de arraste no processo de reforma/destruição de alcatrão, tanto a potência total da fonte de micro-ondas quanto à temperatura na câmara de aquecimento do naftaleno foram mantidas constantes em 1,75 kW e 70 °C, respectivamente. Os parâmetros experimentais para este estudo são elencados na tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Parâmetros experimentais para o estudo da influência da vazão do gás de arraste.

Nº	$\Phi_{ar}(l/min)$	Pressão* (psi)	$G_{ar}(kg/min)$	$G_{naf}(kg/min)$
1	13	1,5	0,000991	0,000369
2	15	2,5	0,001907	0,000403
3	20	7,0	0,007118	0,000551
4	25	9,5	0,012076	0,000595
5	30	12,5	0,019067	0,000748

Temperatura do ar comprimido = 200°C; Temperatura do naftaleno = 70 °C; Potência total = 1,75 kW

\* Pressão da linha antes da entrada na câmara de aquecimento

- **Influência da potência de micro-ondas**

O efeito da potência de micro-ondas, aplicada à descarga, no tratamento do alcatrão foi avaliada mantendo-se constante a temperatura da câmara de aquecimento do naftaleno (70 °C) e a vazão do gás de arraste (20 l/min). Os parâmetros experimentais são apresentados na tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Parâmetros experimentais para o estudo da influência da potência.

Nº	$P_T(kW)$	$P_i(kW)$	$P_r(kW)$	$P_{abs}(kW)$
1	1,5	1,49	0,07	1,42
2	1,75	1,74	0,06	1,68
3	2,0	1,99	0,05	1,94
4	2,2	2,19	0,03	2,16
5	2,5	2,49	0,03	2,46

Temperatura do ar comprimido = 200°C; Temperatura do naftaleno = 70 °C; Potência total = 1,75 kW

$P_T$ ,  $P_i$ ,  $P_r$  e  $P_{abs}$  são as potências total, incidente, refletida e absorvida, respectivamente.

- **Influência da temperatura da câmara de aquecimento do naftaleno**

Mantendo-se fixos os parâmetros de potência de micro-ondas e de vazão do gás de arraste em 2,0 kW ( esta potência foi escolhida para garantir a estabilidade da descarga para todos os valores de temperatura estudado) e 20 l/min, respectivamente, foi avaliado o efeito da

temperatura da câmara de aquecimento de naftaleno segundo os parâmetros apresentados na tabela 3.4.

**Tabela 3.3.** Parâmetros experimentais para o estudo da influência da temperatura.

Nº	T <sub>Naf</sub> (°C)	G <sub>naf</sub> (kg/min)
1	50	0,000259
2	60	0,000348
3	70	0,000551
4	75	0,000654
5	80	0,000838
6	85	0,001026

### 3.4. Caracterização do processo

Um processo de reforma consiste, basicamente, na transformação de um insumo no produto desejado via reação química. Por exemplo, a oxidação parcial do naftaleno para produção de CO e H<sub>2</sub>. A caracterização deste processo visa, essencialmente, determinar grandezas e parâmetros dentre os quais, os mais relevantes são: a eficiência de conversão ( $\eta_c$ ), a eficiência energética ( $\eta_e$ ), o rendimento ( $Y$ ) e a seletividade ( $\xi$ ) [PETIPAS et al, 2007].

A eficiência de conversão é calculada em termos percentuais pela equação 3.6 [NUNNALLY et al, 2011]

$$\eta_c(\%) = \frac{[C]_e - [C]_s}{[C]_e} \times 100 \quad (3.6)$$

onde  $[C]_e$  é a concentração de naftaleno que entra no reator (g/m<sup>3</sup>) e  $[C]_s$  é a concentração de naftaleno na saída do reator (g/m<sup>3</sup>).

A eficiência energética nos fornece a ideia de quanto da energia fornecida ao sistema é aproveitada para a reforma do insumo, e é calculada pela equação 3.7, que segue [NUNNALLY et al, 2011]

$$\eta_e = \frac{[C]_e - [C]_s}{\zeta}; \left[ \frac{g}{kWh} \right] \quad (3.7)$$

onde  $\zeta$  é a energia específica de entrada. O rendimento e a seletividade são dados, respectivamente, pelas equações 3.8 e 3.9 onde é tomado o H<sub>2</sub> como exemplo.

$$Y(\%) = \frac{\text{fração molar de H}_2 \text{ produzido}}{\text{fração molar de H injetados no sistema}} \times 100 \quad (3.8)$$

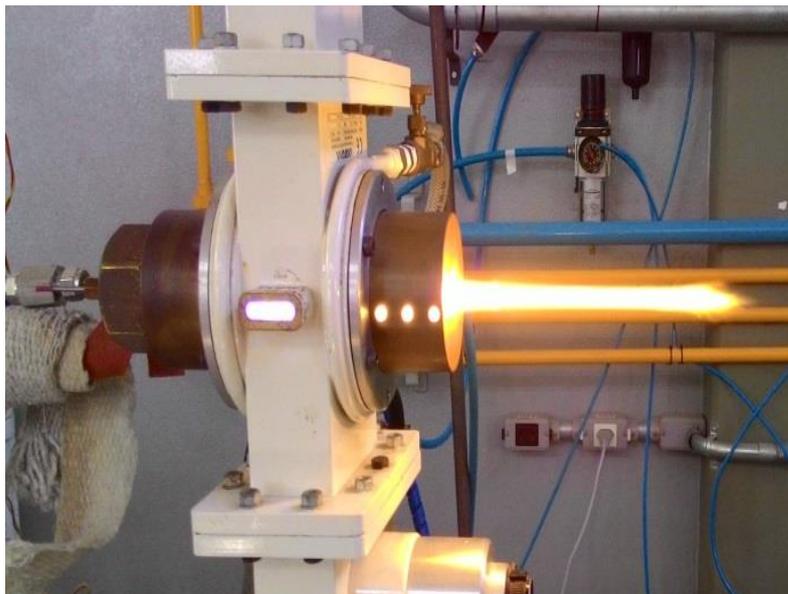
$$\xi(\%) = \frac{\text{fração molar de H}_2 \text{ produzido}}{\text{fração molar de H nos produtos}} \times 100 \quad (3.9)$$

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais e teóricos obtidos. Estes resultados estão divididos em duas partes: a primeira parte discute os resultados experimentais variando a vazão do gás de arraste, potência da fonte de micro-ondas aplicada à descarga e a concentração de naftaleno injetada no reator, enquanto a segunda parte apresenta um confronto entre resultados teóricos e experimentais no que tange os efeitos térmicos e colisionais do plasma no tratamento do naftaleno.

### **4.1 Influência dos parâmetros do processo na reforma do naftaleno**

Na literatura, o ar (agente oxidante) é um dos gases mais utilizado em processos de reforma de alcatrão por ser um gás facilmente obtido, de baixíssimo custo operacional e por conter espécies que auxiliam no processo de reforma. Por este motivo, o ar foi escolhido como agente oxidante para realização dos estudos de reforma do naftaleno. Contudo, para facilitar o processo de ignição de tochas de plasmas excitados por micro-ondas em pressão atmosférica utilizando o ar como gás de trabalho adota-se o procedimento de ignição com o emprego de um gás que opere com tensão de ruptura menor. Neste trabalho foi utilizado o gás argônio (Ar) para o processo de ignição da descarga aumentando de forma suave a vazão de ar comprimido simultaneamente a uma gradual redução da vazão de argônio. Este procedimento é adotado no sentido de reduzir a potência refletida pela descarga e assim evitar sua extinção. Durante a substituição dos gases, mesmo de forma sutil, tem-se a necessidade de corrigir o casamento de impedância pela fonte de modo a zerar ou fazer com que a potência refletida alcance valores mínimos. Após a descarga ter sido estabilizada com ar comprimido, a inserção de naftaleno é feita, também, de forma gradual para se ter o mínimo de interferência possível na estabilidade da descarga. Mesmo assim, o ajuste de casamento de impedância se faz necessário. A Figura 4.1 apresenta uma fotografia da tocha de plasma micro-ondas operando com uma mistura de ar e naftaleno.



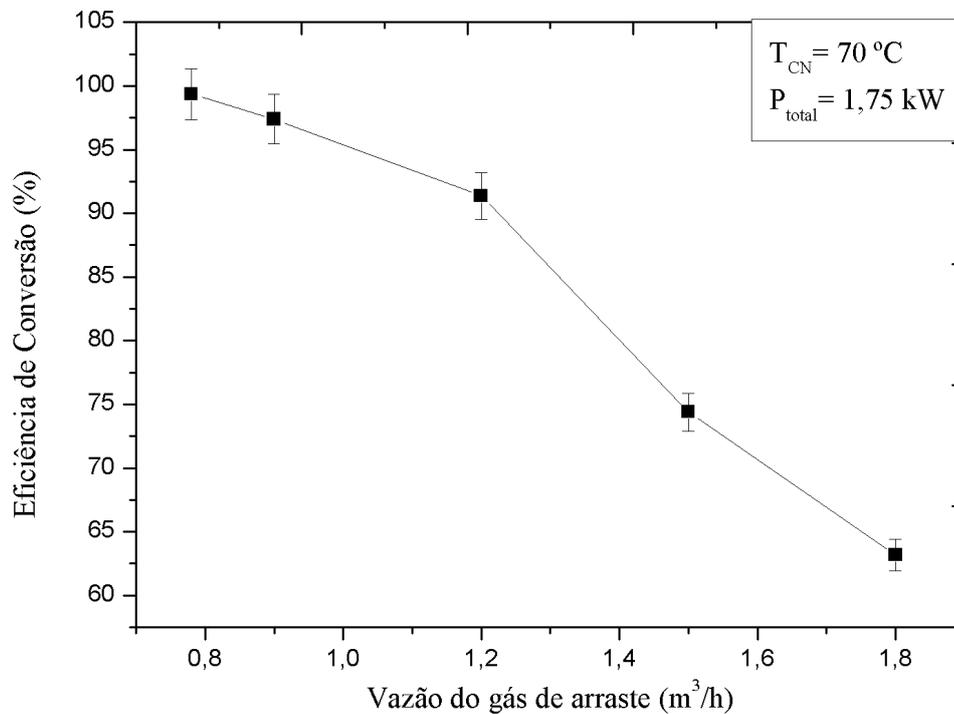
**Figura 4.1.** Fotografia do jato de plasma micro-ondas operando com uma mistura de ar e naftaleno. ( $P = 1,75 \text{ kW}$ ).

#### 4.1.1 Influência da vazão do gás de arraste

O estudo da influência da vazão do gás de arraste (ar comprimido) no tratamento do naftaleno foi realizado seguindo os parâmetros apresentados na tabela 3.2 do capítulo 3 desta tese. Este parâmetro, além de variar a vazão de naftaleno inserido no reator (ver Figura 3.6), também afeta diretamente a estabilidade da descarga. Verificou-se que para fluxos de gás de arraste inferiores a  $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $13 \text{ l}/\text{min}$ ) a descarga se extingue por completo mesmo antes da inserção de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , indicando que a densidade de elétrons nestas condições não é suficiente para a manutenção da descarga, visto ainda, que trabalhando em pressão atmosférica o livre caminho médio das partículas é da ordem de  $6 \times 10^{-8} \text{ m}$  (dado referente ao nitrogênio a temperatura ambiente e à pressão atmosférica) corroborando para extinção da descarga. Para fluxos de gás de arraste superiores a  $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $30 \text{ l}/\text{min}$ ), a descarga se mantém estável quando se trabalha apenas com ar comprimido, pois com a inserção do naftaleno observa-se forte oscilação da potência da descarga indicando o surgimento de regimes instáveis de descarga de difícil manutenção. Sendo assim, definiu-se o regime de operação da descarga para o tratamento de naftaleno para vazões de ar comprimido entre  $0,8\text{-}1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ . Durante todo o estudo da influência do gás de arraste no tratamento do naftaleno, a temperatura do vapor de naftaleno dentro da câmara de aquecimento foi mantida em  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e a potência de entrada do

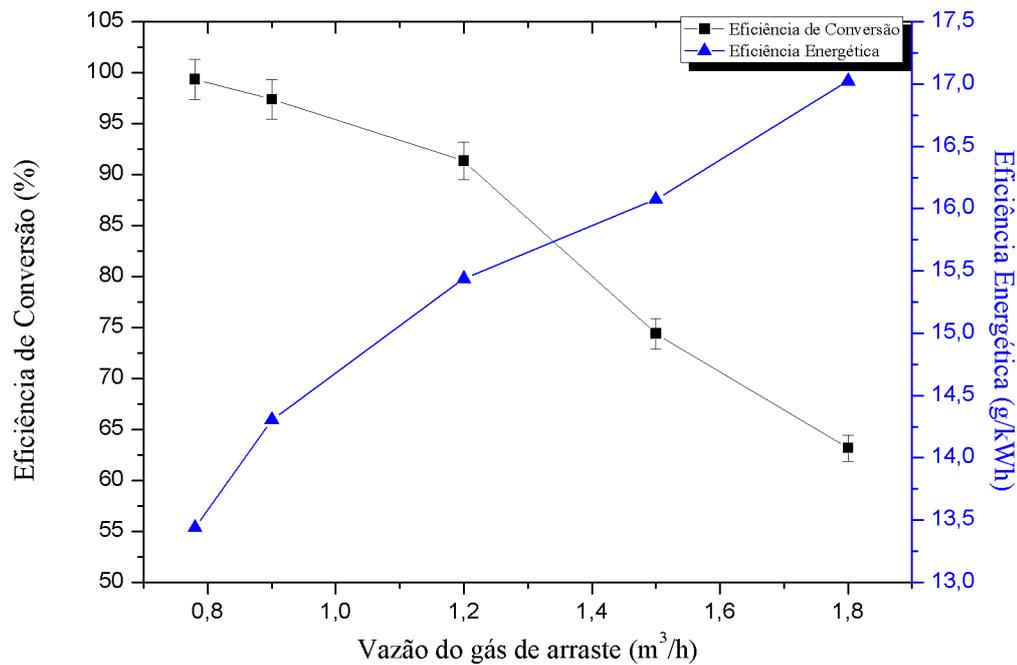
plasma de micro-ondas foi ajustada para 1,75 kW. A escolha destes valores se deu após a comprovação de operação da descarga em regime estáveis nestas condições.

A Figura 4.2 apresenta a eficiência de conversão do naftaleno em função do fluxo de gás de arraste, a qual foi calculada por meio da equação 3.3 apresentada no item 3.4 desta tese.



**Figura 4.2.** Eficiência de conversão em função do fluxo de ar comprimido. A sigla CN refere-se a câmara de aquecimento de naftaleno.

Observa-se que a máxima taxa de conversão de naftaleno (~99,3 %) ocorre para a menor vazão do gás de arraste (0,8 m<sup>3</sup>/h) enquanto que para a vazão mais alta (1,8 m<sup>3</sup>/h) a taxa de conversão cai para valores em torno de 63 %. Este resultado apresenta coerência quando é realizada uma análise conjunta com a Figura 3.5 que relaciona a vazão mássica de naftaleno em função do fluxo de gás de arraste. Verifica-se que a vazão mássica para a vazão de 0,8 m<sup>3</sup>/h é aproximadamente a metade daquela obtida para a vazão de 1,8 m<sup>3</sup>/h, ~0,37 g/min e 0,75 g/min, respectivamente. Sendo assim, há uma redução da concentração de naftaleno para ser tratado quanto menor é a vazão do gás de arraste, conduzindo então, a uma melhor eficiência de conversão para vazões menores. Entretanto, quando avalia-se a eficiência energética, que mede o quanto da energia oferecida à descarga é de fato aproveitada para a conversão do naftaleno, observa-se uma inversão neste quadro, como mostra a Figura 4.3.



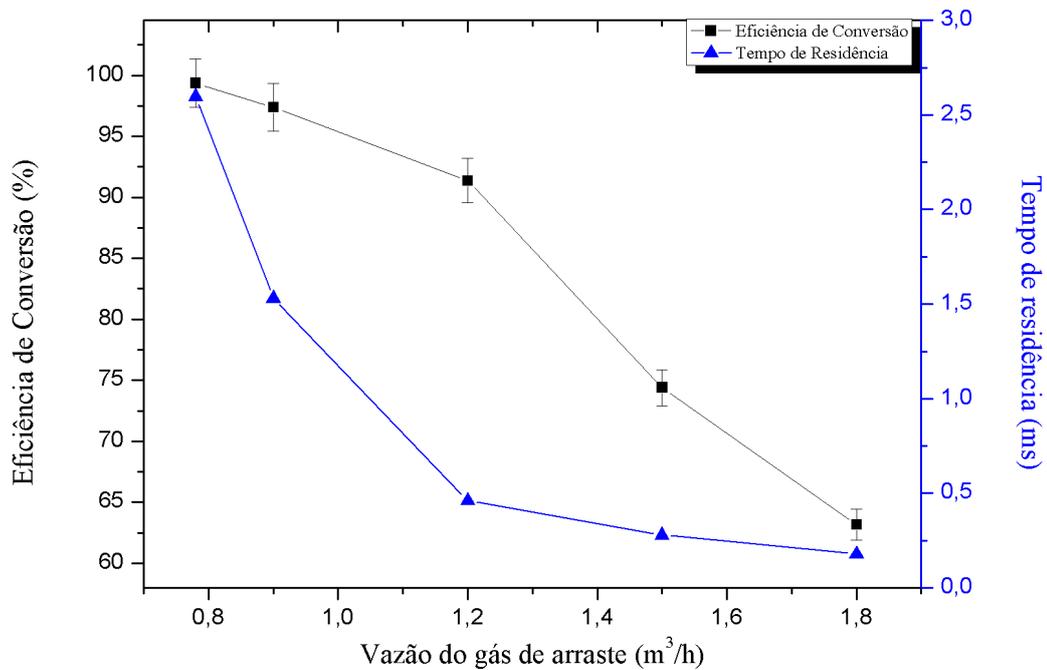
**Figura 4.3.** Eficiência de conversão e eficiência energética em função do fluxo de ar comprimido.

O comportamento ideal seria a obtenção da maior eficiência de conversão aliada a maior eficiência energética. Contudo, devido ao comportamento inverso destes dois parâmetros, este resultado sugere que um regime ótimo de operação ocorra na intersecção destas curvas (com fluxo de gás de arraste em torno de 1,3 m<sup>3</sup>/h), onde se obtém uma eficiência de conversão de ~84 % associada a uma eficiência energética de ~15,8 g/kWh. Outro parâmetro que pode auxiliar a entender melhor o efeito da vazão do gás de arraste, refere-se ao tempo de residência médio que as partículas permanecem dentro da região ativa da descarga, a qual consiste, basicamente, na medida transversal do guia de onda. Este tempo de residência foi estimado levando em conta o fluxo de gás de entrada no reator e o volume do reator, ou seja, o volume do tubo de quartzo dentro do guia de onda. Salienta-se que estes cálculos foram realizados considerando-se o gás à 200 °C e efetuados a partir da equação 4.1

$$t_r = \frac{V_{ef}}{\phi} \quad (4.1)$$

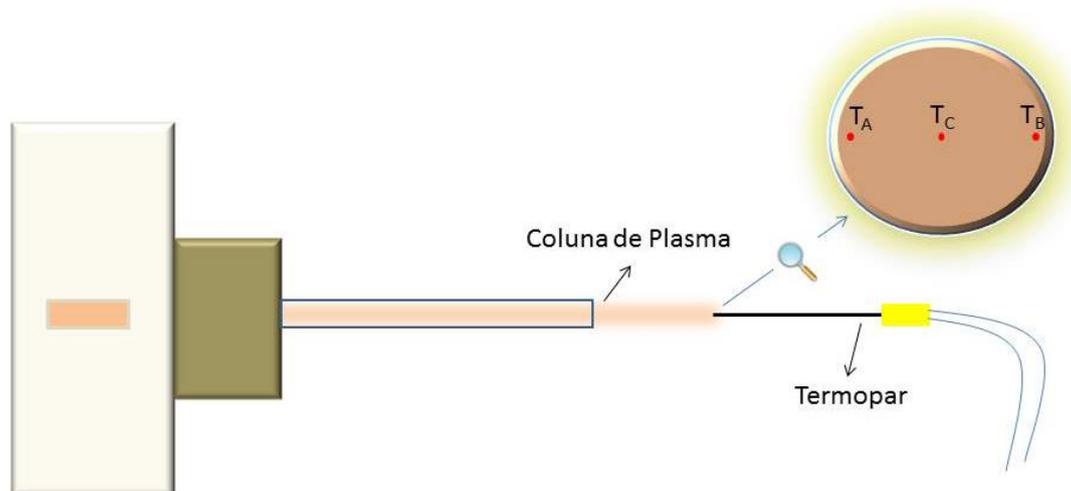
onde  $t_r$  é o tempo de residência,  $V_{ef}$  é o volume efetivo do tubo no interior do guia de onda e  $\phi$  é a vazão do gás de entrada. O  $V_{ef}$  calculado é de  $\sim 3,53 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . A Figura 4.4 apresenta a relação entre a eficiência de conversão e o tempo de residência com o fluxo de gás de arraste. Observa-se desta figura, como esperado,, que o tempo de residência decai cerca de 90 %

quando o fluxo varia de 0,8-1,8 m<sup>3</sup>/h. Esta redução afeta diretamente a eficiência de conversão, pois quanto menor o tempo de residência, menor será o tempo de ação do plasma micro-ondas sobre as partículas de naftaleno, reduzindo assim, a probabilidade de ocorrência dos processos de dissociação das moléculas de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.



**Figura 4.4.** Eficiência de conversão e tempo de residência em função do fluxo de ar comprimido.

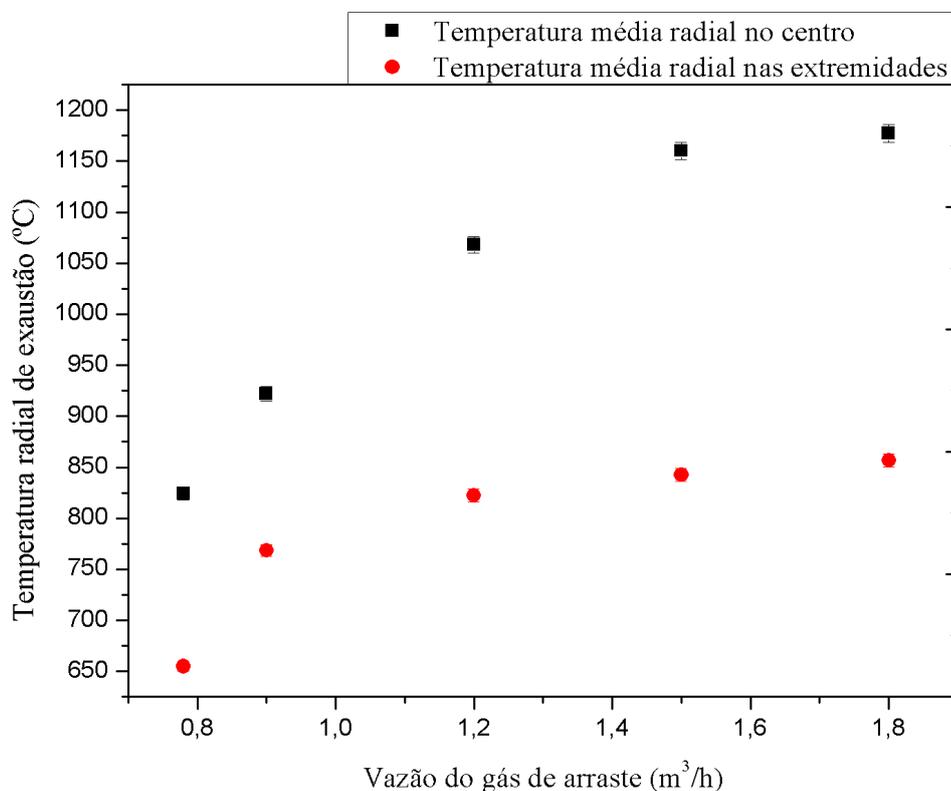
A fim de avaliar o comportamento da temperatura de exaustão do gás, foram medidas as temperaturas em três pontos radialmente dispostos no interior do tubo de quartzo a uma distância de 32,5 cm do centro do guia de onda, como mostra o desenho esquemático da Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Desenho esquemático do aparato experimental para medição da temperatura radial do gás de exaustão.

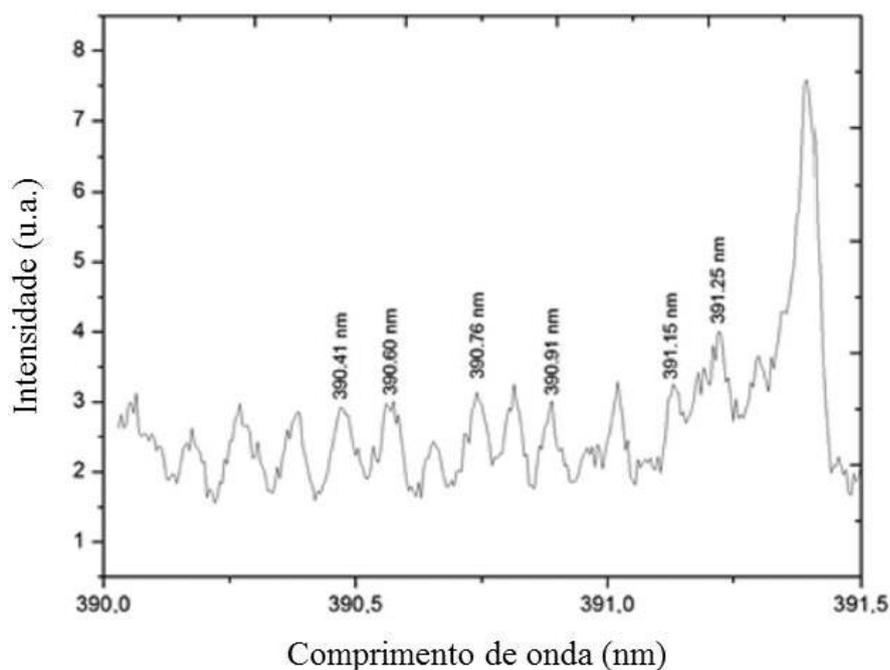
Para cada vazão do gás de arraste estudada foram realizadas três medições de temperaturas em cada ponto, e então feito uma média. Foi utilizado para estas medições um termopar tipo K (8 AWG) que mede temperaturas de até 1260 °C. Foi realizado uma média entre as temperaturas  $T_A$  e  $T_B$  e estimou-se como sendo a temperatura aproximada nas mediações da parede do tubo. A Figura 4.6 apresenta o comportamento destas temperaturas em função do fluxo do gás de arraste. Observa-se que, com o aumento do fluxo, a temperatura no centro do tubo eleva-se significativamente (850-1150 °C) em relação à temperatura das extremidades (650-850 °C), com uma variação quase 50 % maior. Isto indica que um aumento no fluxo de entrada no reator provoca uma constrição da descarga, ou seja, a área da secção transversal da coluna de plasma diminui. De fato se observa experimentalmente um aumento do tamanho da coluna de plasma com o aumento do fluxo seguida de uma redução do diâmetro da descarga. O fato da temperatura de exaustão aumentar com o aumento do fluxo de gás total não era algo esperado, pois com o aumento do fluxo era esperado um resfriamento do plasma e por consequência, do gás de exaustão devido a redução nos valores de excitação eletrônica atribuído ao aumento do carregamento de particulados injetados na descarga e a redução no tempo de residência, como reportado por Ogura et al [OGURA et al, 1997]. Entretanto, para tochas de plasmas micro-ondas, o aumento no fluxo total de gás de entrada sugere um confinamento da descarga e o aumento na temperatura de exaustão deve-se, provavelmente, a redução de perda térmica do núcleo de plasma para as paredes do tubo. Sendo assim, o fluxo total de gases desempenha um papel bastante importante quando se deseja um alto confinamento radial da descarga. Contudo, quando se objetiva o tratamento de

insumos, como no caso desta tese, este confinamento não atua de forma a melhorar a eficiência de conversão, fazendo com que a questão do tempo de residência assuma um papel muito mais preponderante.

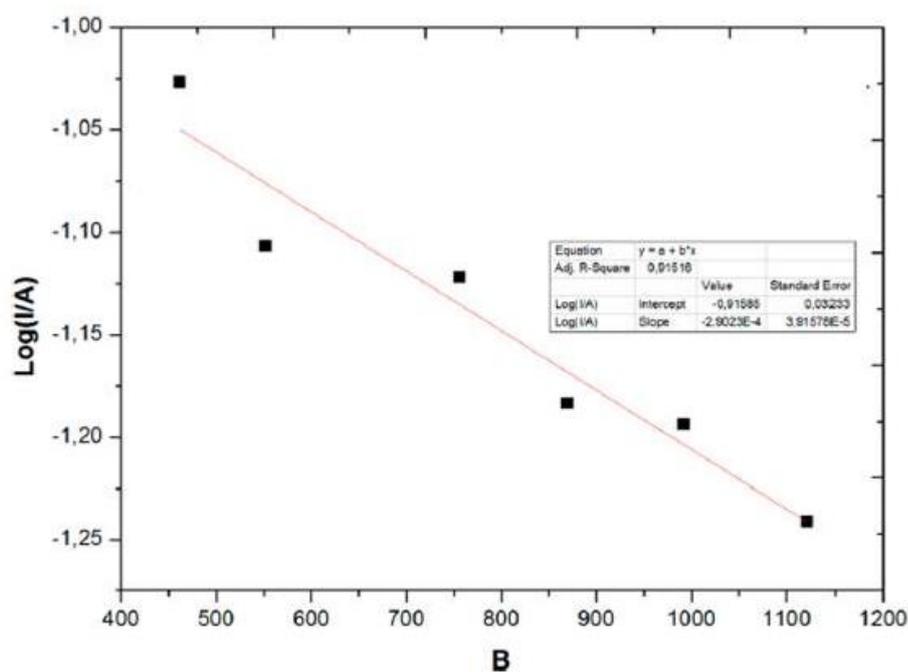


**Figura 4.6.** Temperaturas radiais no centro e nas extremidades do gás de exaustão.

Um resultado que reforça a tese de que o tempo de residência é um fator decisivo frente a variação da vazão de gás, é a temperatura do gás. Esta temperatura foi obtida por espectroscopia óptica de emissão cuja descrição metodológica é apresentada no item 3.2.2.1 do capítulo 3 desta tese. As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam, tomando os resultados para o fluxo de 1,2 m<sup>3</sup>/h como exemplo, o espectro rotacional de N<sub>2</sub><sup>+</sup> (primeiro sistema negativo) correspondendo a transição  $A^2\Sigma^+, v \rightarrow 0 \rightarrow X^2\Pi, \rightarrow v' = 0$  e ao *plot* de Boltzmann, respectivamente.



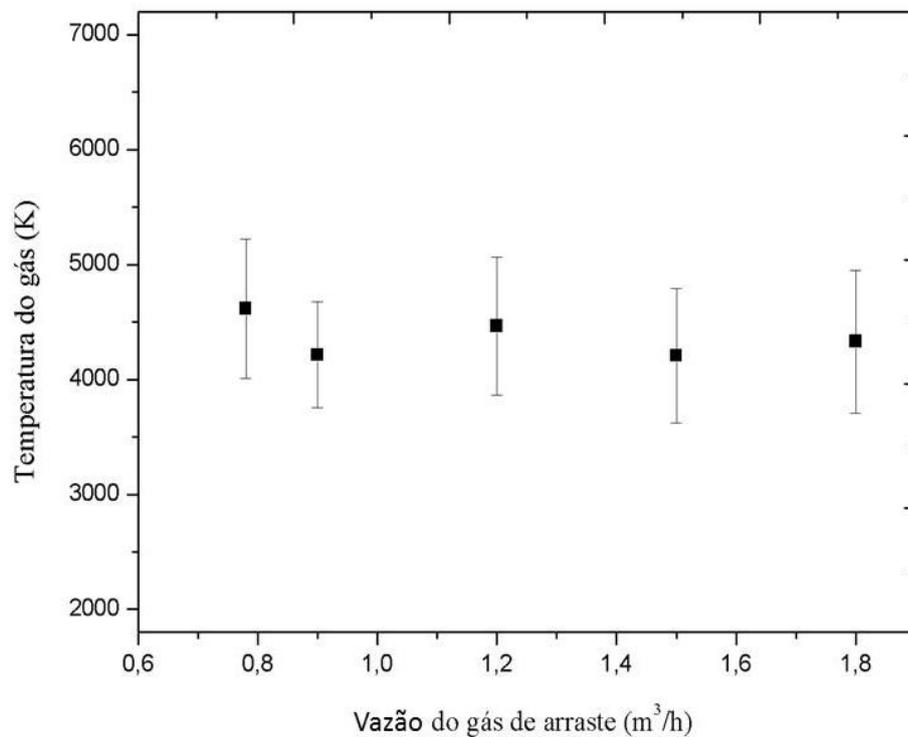
**Figura 4.7.** Espectro rotacional de  $N_2^+$  correspondendo a transição  $A^2\Sigma^+, \nu \rightarrow 0 \rightarrow X^2\Pi, \rightarrow \nu' = 0$ .



**Figura 4.8.** Ilustração do *plot* de Boltzmann.

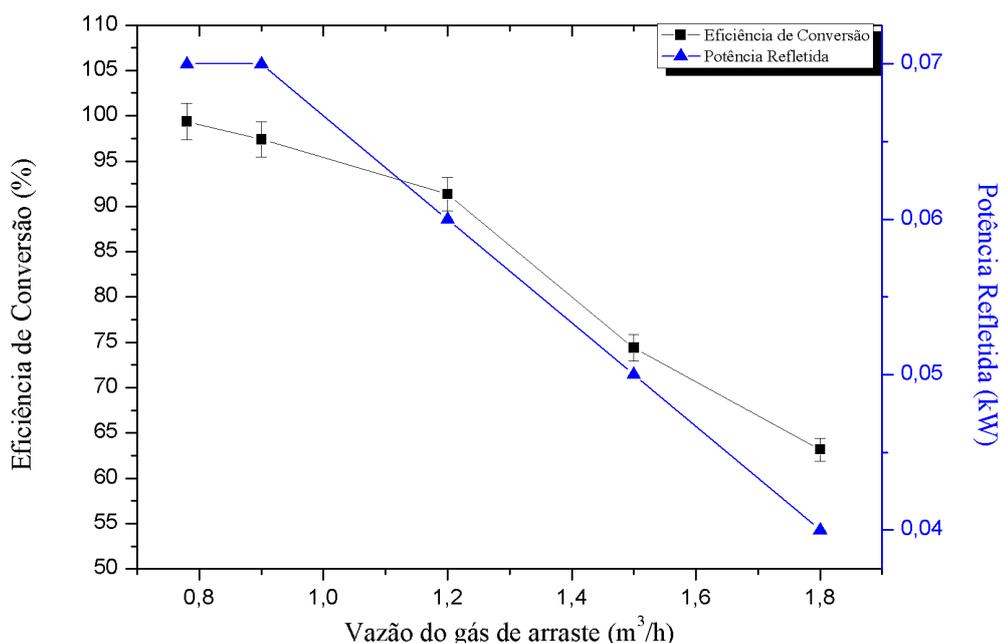
Mediante o tratamento dos dados para cada vazão estudada, obtêm-se suas respectivas temperaturas rotacionais que, no caso da tocha de plasma de micro-ondas, refletem às temperaturas do gás na região central do reator (Figura 4.9). Observa-se um comportamento

praticamente constante da temperatura do gás variando-se a vazão, de modo que algumas suaves variações ocorrem dentro da barra de erro da medida. Este mesmo comportamento foi observado por outros autores quando avaliaram a influência do fluxo de gás total sobre o aquecimento do gás em uma tocha de plasma de micro-ondas à pressão atmosférica [SU et al, 2014]. Com base em mais este resultado, infere-se, portanto, que o tempo de residência apresenta-se como um dos mais importantes parâmetros para a maximização da eficiência de conversão de naftaleno.



**Figura 4.9.** Comportamento da temperatura do gás na região central do reator com a variação da vazão do gás de arraste ( $P_T=1,5$  kW).

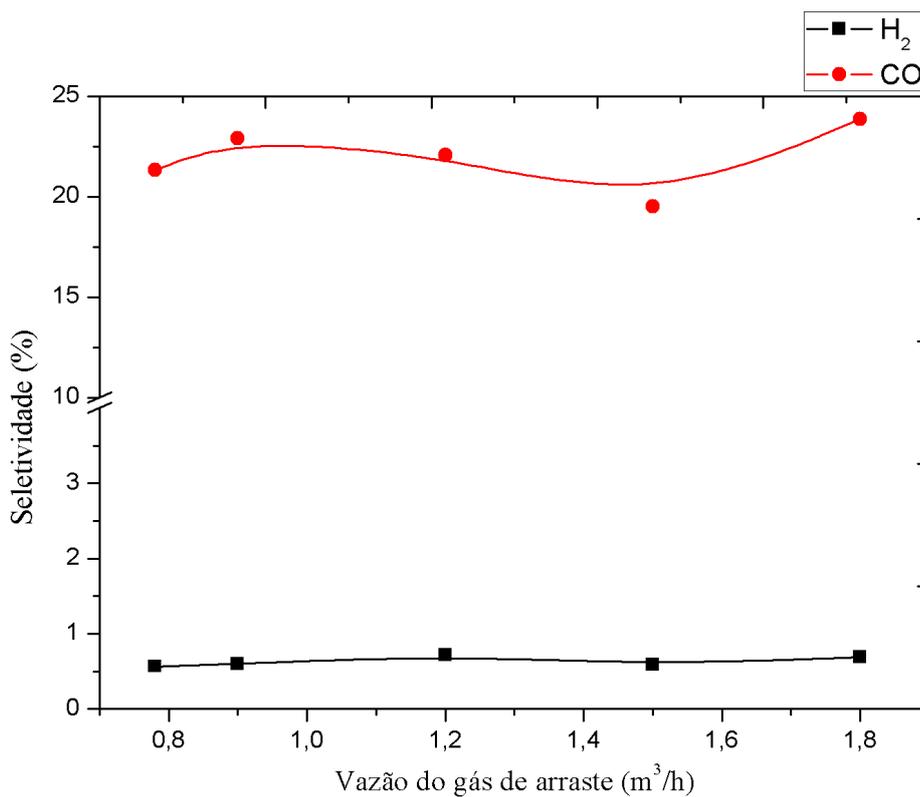
Outro parâmetro importante a ser avaliado quando se trabalha com plasma excitado por micro-ondas é a potência refletida, ou seja, a potência que não é de fato absorvida pela descarga. A Figura 4.10 relaciona a eficiência de conversão e a potência refletida com a vazão do gás de arraste. Verifica-se, nitidamente, que a potência refletida, neste nível alcançado, não influencia de forma significativa na eficiência de conversão, embora possa parecer o contrário pelo comportamento do gráfico.



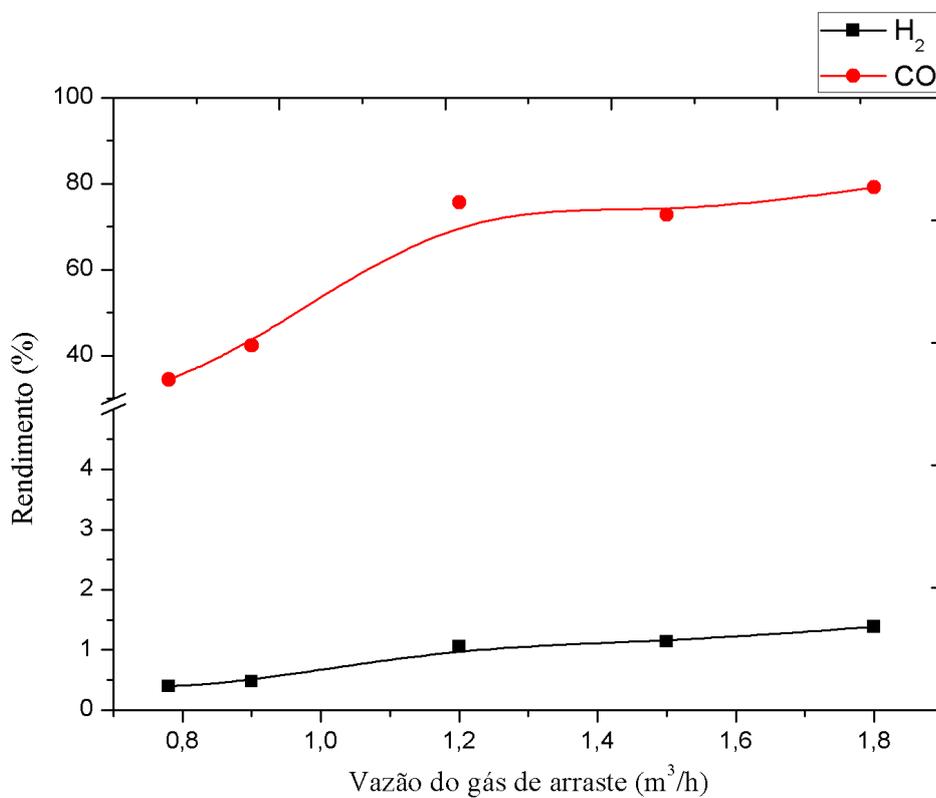
**Figura 4.10.** Eficiência de conversão e potência refletida em função da vazão de ar comprimido.

A seletividade e o rendimento do processo são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. A análise procede, essencialmente, visando às moléculas de  $H_2$  e  $CO$ , objetivando a produção de gás de síntese. Observa-se da Figura 4.11 que a seletividade para o  $CO$  se manteve entre 20 % ( $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ) e 23 % ( $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ ) para todo o intervalo de vazão estudado. Da mesma forma, a seletividade para o  $H_2$  se manteve, praticamente, invariável à mudança do fluxo ( $\sim 0,5 \%$ ). Este resultado mostra que o processo a plasma micro-ondas, quando se utiliza apenas ar comprimido como gás de arraste, é muito mais seletivo a formação de  $CO$  do que de  $H_2$ . De fato, a oxidação do carbono é muito mais efetiva, seja a favor do processo de produção de gás de síntese contribuindo para a formação de  $CO$  ou contra, produzindo  $CO_2$ .

Com relação ao rendimento de produção de  $H_2$  e  $CO$  (Figura 4.12), observa-se um comportamento diferente aquele verificado para a seletividade, pois tanto a produção de  $H_2$  quanto de  $CO$  se mostraram sensíveis às mudanças de vazão. Ambas as espécies apresentaram um aumento em seus rendimentos com o aumento da vazão. O máximo rendimento de produção de  $CO$  alcançado foi de  $\sim 79 \%$  e de  $H_2$  foi de  $\sim 1,4 \%$ , em ambos os casos para o fluxo de  $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ . Estes resultados indicam, ainda, que apesar de a eficiência de conversão de  $C_{10}H_8$  ser maior quanto menor a vazão, quando o objetivo é a reforma de  $C_{10}H_8$  em gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ) este quadro não permanece.

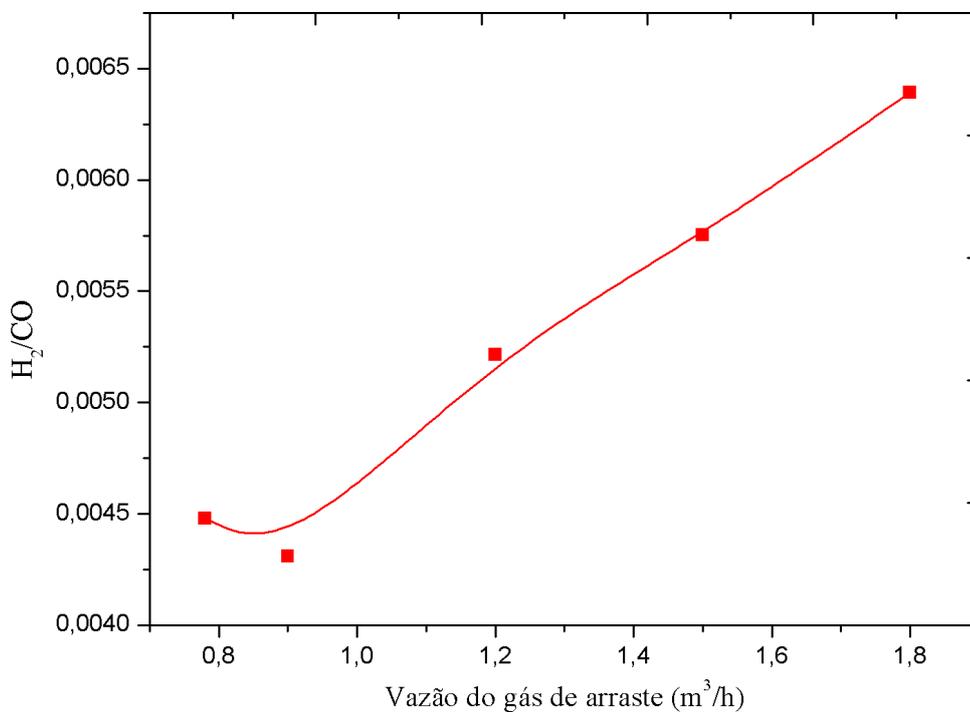


**Figura 4.11.** Efeito da vazão do gás de arraste sobre a seletividade do processo.



**Figura 4.12.** Efeito da vazão do gás de arraste sobre o rendimento do processo.

A Figura 4.13 apresenta a razão  $H_2/CO$  em função da vazão. Mais uma vez, ao contrário do que se observa do resultado de conversão de  $C_{10}H_8$ , a razão  $H_2/CO$  aumenta com a vazão do gás de arraste. O aumento da vazão tende a aumentar a razão  $H_2/CO$ , porém, de forma pouco satisfatória. Uma alternativa para um melhor ajuste desta razão, advindo da melhoria do rendimento de produção de  $H_2$ , poderia ser a adição de vapor d'água como agente de oxidação do processo de reforma do naftaleno. Outra vantagem do emprego de vapor de água como gás de trabalho da tocha de plasma seria a redução de produção de compostos nitrogenados.

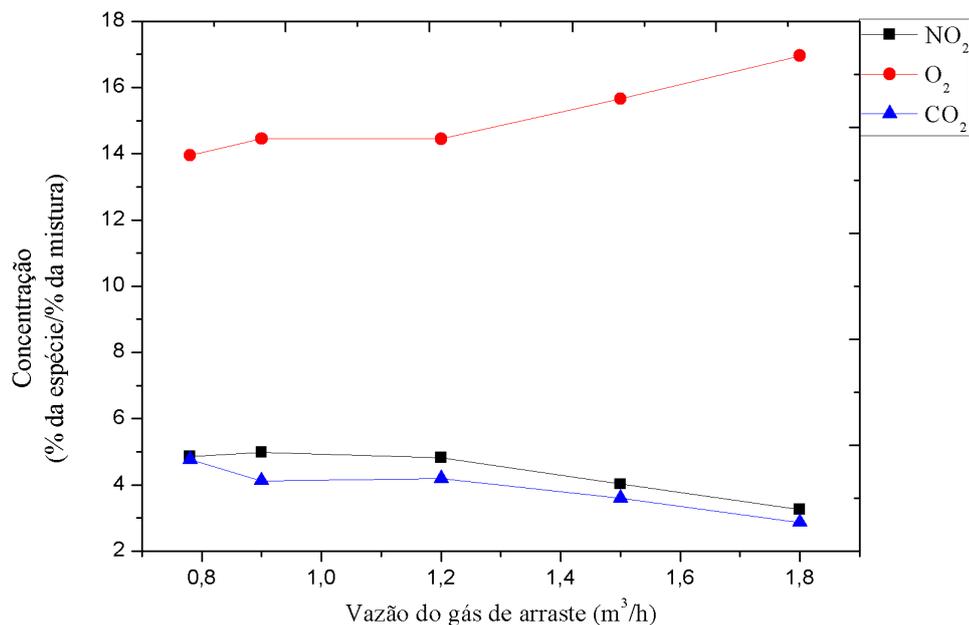


**Figura 4.13.** Comportamento da razão  $H_2/CO$  em função da vazão de gás de arraste.

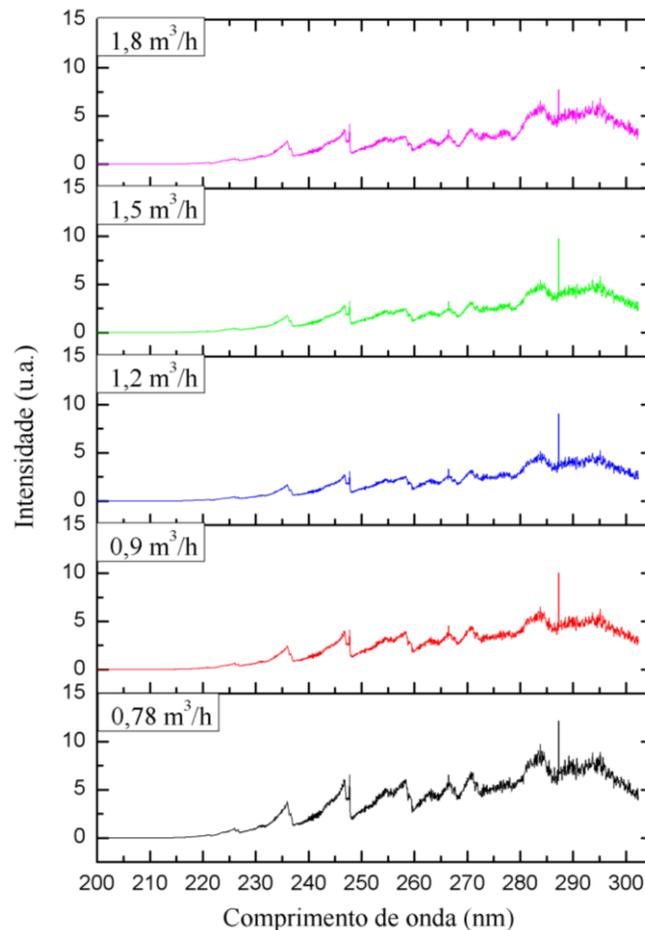
Com o objetivo de monitorar a produção de espécies indesejadas ao processo como, por exemplo,  $NO_2$  e  $CO_2$ , foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 4.14 o qual apresenta as concentrações, em relação a mistura total, destas espécies em função da vazão do gás de arraste. É apresentado, ainda, o comportamento da concentração de  $O_2$ . Os resultados indicam que o aumento da vazão promove uma redução na concentração, tanto de  $CO_2$  quanto de  $NO_2$ . Este resultado associado aos resultados das Figuras 4.11 e 4.12, indicam que o processo de produção de gás de síntese é favorecido com o aumento da vazão, pois, além de melhorar a razão  $H_2/CO$ , reduz a produção de espécies indesejadas para o processo. Provavelmente, como apresentado anteriormente, a redução no tempo de residência das espécies no reator

com o aumento da vazão, faz com que não se tenha tempos de interação necessários para a formação de  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

Plasmas operados em pressões atmosféricas e alimentados por ar comprimido são conhecidos por produzirem gases tóxicos como o  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ . Por isso é importante que se monitore estas espécies. Com este objetivo, durante todos os processos foram realizadas medidas por espectroscopia óptica de emissão de modo que a fibra óptica foi direcionada para a região central do guia de onda, mantendo-se constante a distância entre a ponta da fibra e descarga. A Figura 4.15 apresenta o espectro de emissão da descarga na faixa entre 200 e 300 nm para cada valor de vazão estudado. O espectro de emissão, nesta faixa, é dominado por transições referentes as moléculas de  $\text{NO}$ , particularmente, as transições da série  $\text{NO}$  (A-X), não descartando-se possíveis contribuições das séries  $\text{NO}$  (B-X),  $\text{NO}$  (C-X) e  $\text{NO}$  (D-X) que possam estar sobrepostas as transições  $\text{NO}$  (A-X). É perceptível da Figura 4.15 que a banda referente a  $\text{NO}$  (tomando como referência a posição da cabeça de banda em 258,1nm) perde intensidade com o aumento da vazão corroborando, assim, com os resultados da Figura 4.14.



**Figura 4.14.** Concentrações relativas das espécies de  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$  em função do fluxo de gás de arraste.



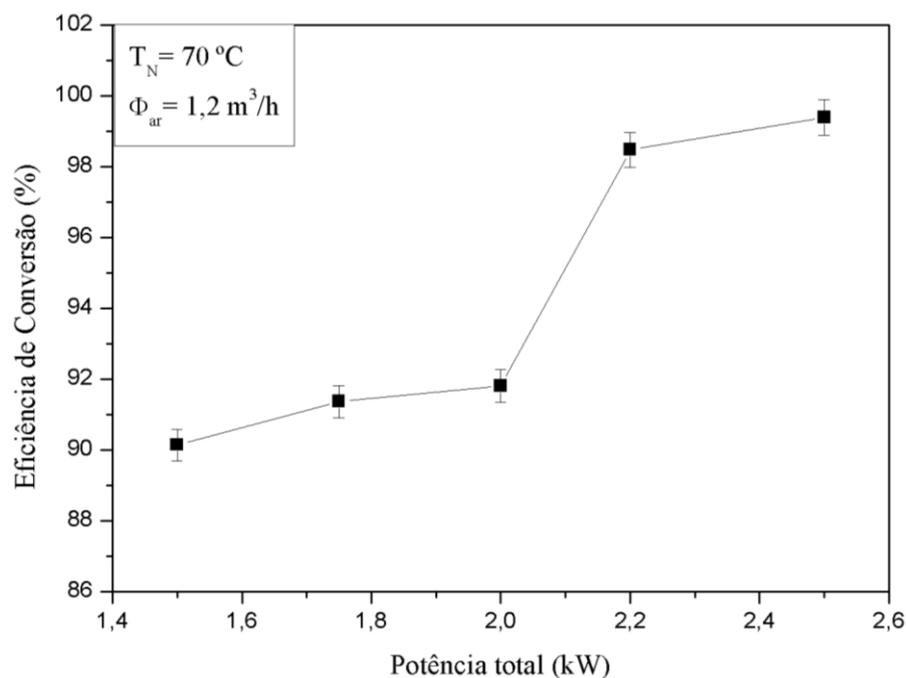
**Figura 4.15.** Espectro rotacional da transição NO (A-X) para cada valor de vazão estudado.

#### 4.1.2 Influência da potência de descarga de micro-ondas

Para avaliar a influência da potência total de micro-ondas sobre o aquecimento do gás e, por consequência, sobre a eficiência de conversão do naftaleno, a potência total foi variada de 1,2 kW à 2,5 kW mantendo-se constante os demais parâmetros do processo como temperatura do vapor de naftaleno no interior da câmara de aquecimento (70°C) e a vazão do gás de arraste (1,2 m<sup>3</sup>/h). Este regime de estudo da potência foi delineado baseando-se nos seguintes aspectos: i) o menor valor de potência necessário para sustentação estável da descarga com a mistura de ar comprimido e naftaleno foi de 1,2 kW; ii) potências maiores do que 2,5 kW interferem na integridade do tubo de quartzo pois tendem a atingir sua temperatura de fusão.

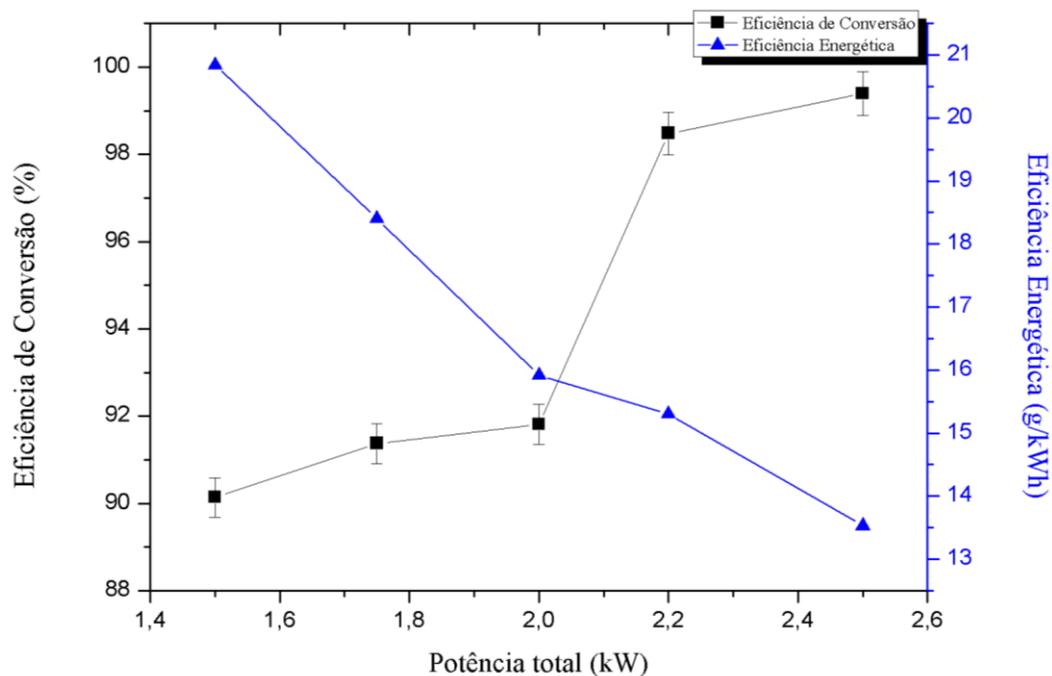
A Figura 4.16 relaciona os resultados de eficiência de conversão do C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> para cada valor de potência estudado. Verifica-se desta figura que para qualquer valor de potência, para os valores específicos de temperatura de vapor de naftaleno e de vazão do gás de arraste aqui apresentado, a eficiência de conversão de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> foi superior a 90 %, alcançando quase 100 %

para a potência de 2,5 kW. Identifica-se, ainda, um salto no valor da eficiência de conversão (de ~91 % para ~99 %) quando a potência total se eleva de 2,0 kW para 2,2 kW e mantém o crescimento para a potência de 2,5 kW. Dependendo das condições experimentais impostas ao plasma, como por exemplo, a pressão e o campo elétrico, a descarga pode operar no modo de descarga difusa, contraída ou uma combinação destes [ROOIJ et al, 2015]. A contração do plasma promove regiões de altas densidades de elétrons que atuam de modo a prevenir que as ondas eletromagnéticas penetrem no núcleo do plasma, ou seja a potência de micro-ondas é absorvida por uma fina camada de plasma que envolve o núcleo da descarga. Geralmente, os plasmas tendem a se tornar térmicos nestas condições, ou seja, as temperaturas das espécies neutras se aproximam da temperatura de elétrons. Acredita-se que para plasmas de micro-ondas operados em pressões atmosféricas, dependendo da intensidade do campo elétrico, o que implica na potência de micro-ondas, é produzido um pequeno volume de plasma térmico circundado por um grande volume de plasma fora do equilíbrio termodinâmico promovendo, com isto, uma descarga mais eficiente [ROOIJ et al, 2015]. Baseado nesta hipótese pode-se inferir que o salto na eficiência de conversão do naftaleno observado na Figura 4.16 deve-se a mudança nas condições de equilíbrio termodinâmico do plasma.



**Figura 4.16.** Influência da potência total de micro-ondas sobre a eficiência de conversão de  $C_{10}H_8$ .

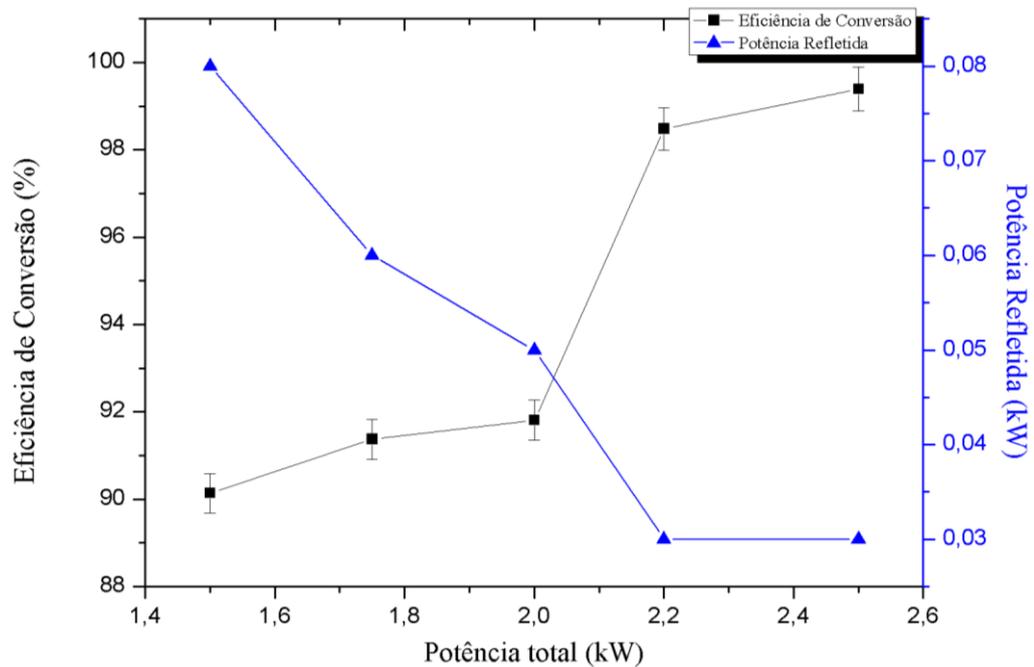
A Figura 4.17 correlaciona as eficiências de conversão e energética com a variação da potência total de micro-ondas. Verifica-se que, apesar de a eficiência de conversão ter sido de quase 100 % para potências acima de 2,2 kW, a eficiência energética indica estar havendo um desperdício de energia. A intersecção destas curvas ocorre para uma potência próxima de 2,0 kW. Isto pode levar a inferir que a melhor região de trabalho, a qual concilia uma alta eficiência de conversão com uma boa eficiência energética, ocorre para esta potência. Contudo, se observarmos que a eficiência de conversão obtida para a potência de 1,75 kW está dentro da barra de erro daquela obtida para a potência de 2,0 kW e que sua eficiência energética é 20 % maior, pode-se concluir que o tratamento realizado a 1,75 kW é mais interessante do ponto de vista de um rendimento global de energia do processo.



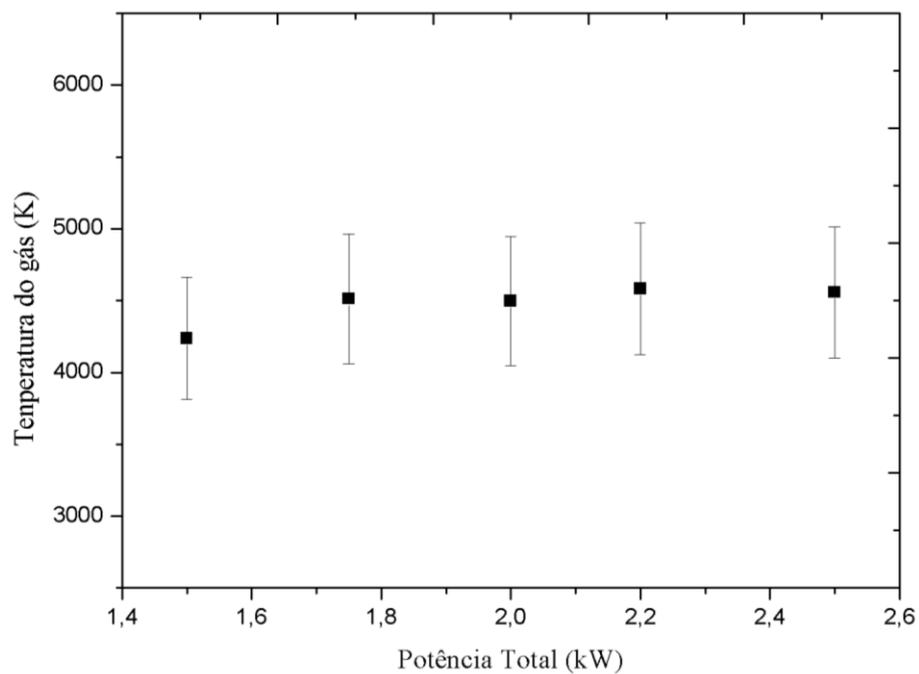
**Figura 4.17.** Influência da potência total de micro-ondas sobre as eficiências de conversão de  $C_{10}H_8$  e energética.

Diferentemente do resultado apresentado na Figura 4.10, constatando que a potência refletida não atua de forma significativa na eficiência de conversão do naftaleno quando se varia o fluxo do gás de arraste, a Figura 4.18 indica que a redução na potência refletida contribui para um aumento na eficiência de conversão do  $C_{10}H_8$ . Observa-se que o aumento na potência total de micro-ondas otimiza o casamento de impedância da descarga, isto é, a potência de micro-ondas é absorvida de forma mais eficiente pelo plasma (redução de ~63 % da potência refletida quando a potência total de micro-ondas passa de 1,2 kW para 2,5 kW).

Seguindo a mesma metodologia apresentada no item 4.1.1 a temperatura do gás foi estimada e é apresentada na Figura 4.19. Verifica-se que, assim como no estudo da influência da vazão do gás de arraste, o aumento na potência total não apresenta um efeito significativo sobre a temperatura do gás, mantendo-se aproximadamente constante em torno de 4500 K. Contudo, observou-se um aumento no diâmetro e no comprimento da região de expansão do plasma com o aumento da potência total. Este crescimento é atribuído ao aumento do volume da região de plasma no interior do guia de onda. Assim, as colisões das partículas neutras com os elétrons controlam a dinâmica do plasma em pressões atmosféricas, como apontado por [SU et al, 2014]. Devido à elevada frequência de colisões, os elétrons não absorvem energia suficiente para serem acelerados pelo campo elétrico das micro-ondas. Sendo assim, a temperatura do gás permanece aproximadamente constante com a mudança na potência total de micro-ondas. Esta mesma observação é reportada em outros trabalhos que trabalharam com tocha de plasma micro-ondas em pressões atmosféricas [SU et al, 2014]. Timofeev et al, reportou que um aumento na potência de micro-ondas por duas ordens de grandeza produz efeitos de pouca relevância na temperatura do gás. O efeito mais acentuado está relacionado muito mais a expansão da região de plasma do que com a temperatura. Estudos realizados por simulação [TIMOFEEV et al, 1997], indicam que o aumento na potência provoca uma expansão radial e axial do plasma por causa do aumento da condutividade elétrica da descarga devido à intensificação dos processos de ionização. Como consequência, ocorre um aumento no volume do núcleo do plasma em direção à parede do tubo de quartzo. O aquecimento da tocha de plasma devido à potência de micro-ondas é dissipado por radiação, condução térmica através do gás e da parede do tubo de quartzo, e por convecção na forma de chama na região de expansão do jato de plasma.

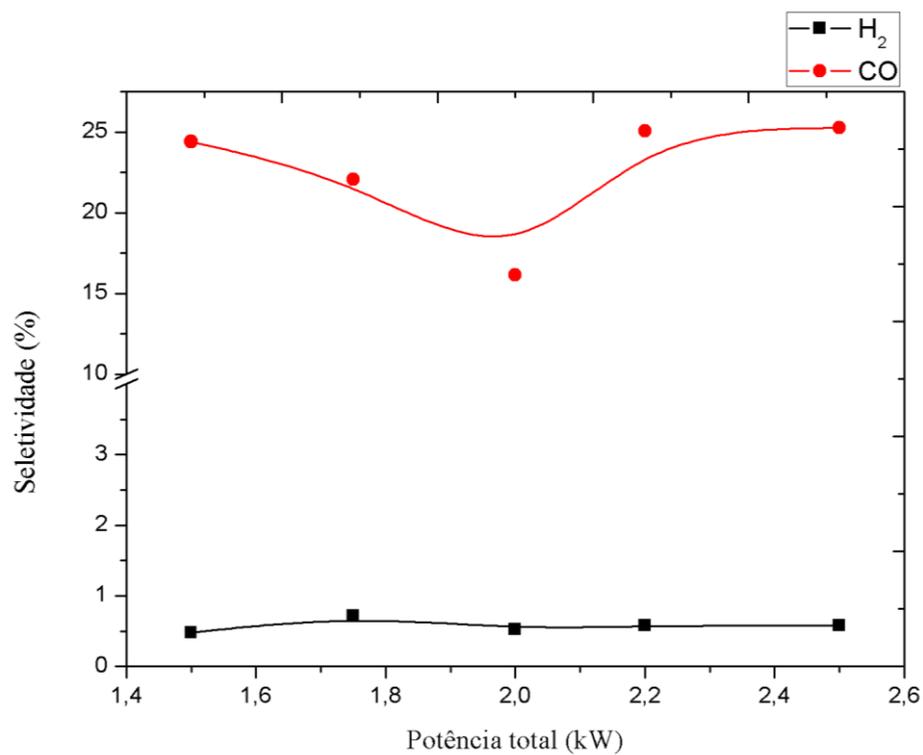


**Figura 4.18.** Comparativo entre a potência refletida e a eficiência de conversão em função da potência total de micro-ondas.

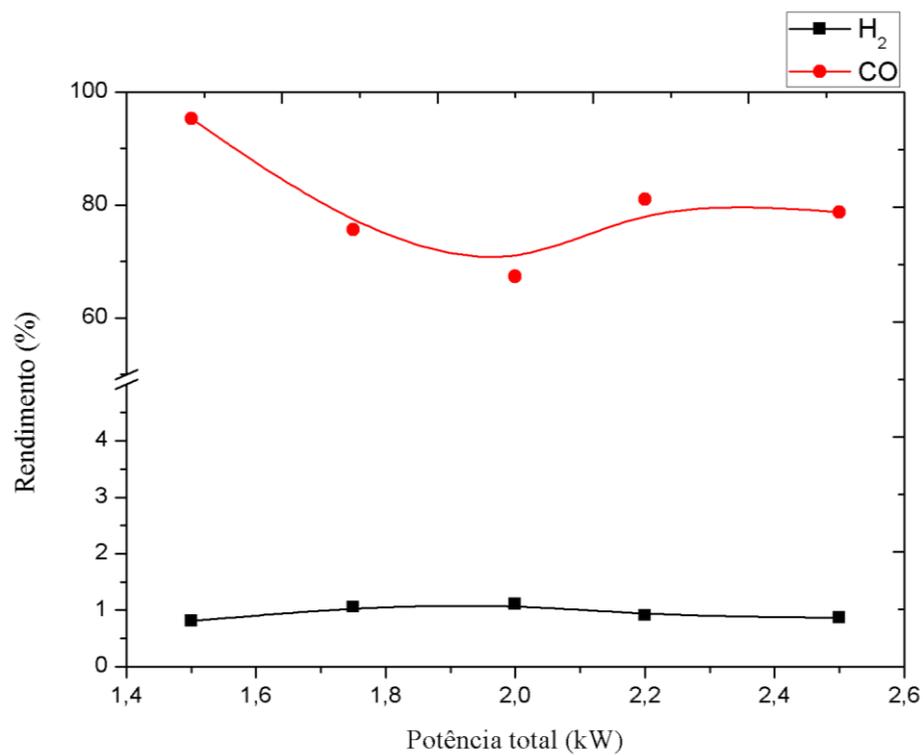


**Figura 4.19.** Variação da temperatura do gás na região do guia de onda em função da potência total de micro-ondas mantendo-se constante os demais parâmetros do processo.

A seletividade e o rendimento de produção do  $H_2$  e do  $CO$  para o estudo do efeito da potência de micro-ondas são apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.



**Figura 4.20.** Efeito da potência total de micro-ondas sobre a seletividade do processo.

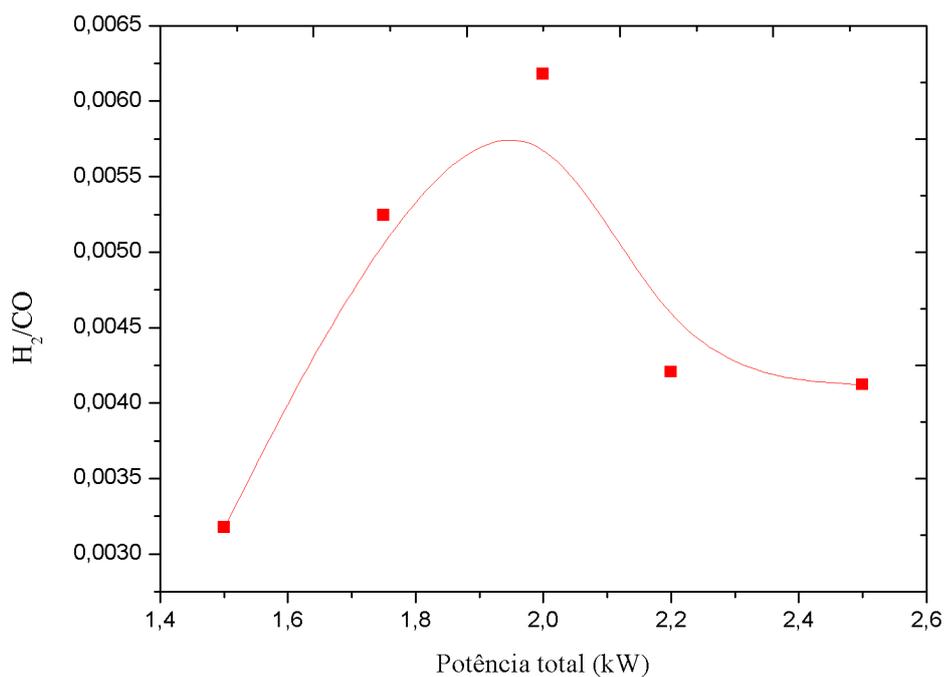


**Figura 4.21.** Efeito da potência total de micro-ondas sobre o rendimento do processo.

A seletividade para o CO apresenta uma variação de ~10 % ao se variar a potência, com um menor valor para a potência de 2,0 kW (~15 %) e um valor máximo para a potência de 2,5 kW (~25 %). Para o caso do H<sub>2</sub> a seletividade se manteve praticamente constante (~0,5 %) para todos os valores de potência, indicando uma saturação para esta espécie devido às condições de mistura impostas ao processo. Observa-se, também, assim como no caso da eficiência de conversão, uma mudança de tendência para a seletividade de CO cuja explicação pode ser direcionada para o deslocamento de equilíbrio termodinâmico local do plasma com o aumento da potência. De fato, o aumento da potência dentro de um intervalo no qual a descarga se encontra totalmente fora do equilíbrio (1,5 – 2,0 kW) reduz a seletividade do processo para formação de CO. Por outro lado, quando a condição de equilíbrio termodinâmico local do plasma é alcançada, ocorre um favorecimento para a formação de CO. As questões de equilíbrios termodinâmicos do plasma serão melhor discutidas no item 4.2 desta tese.

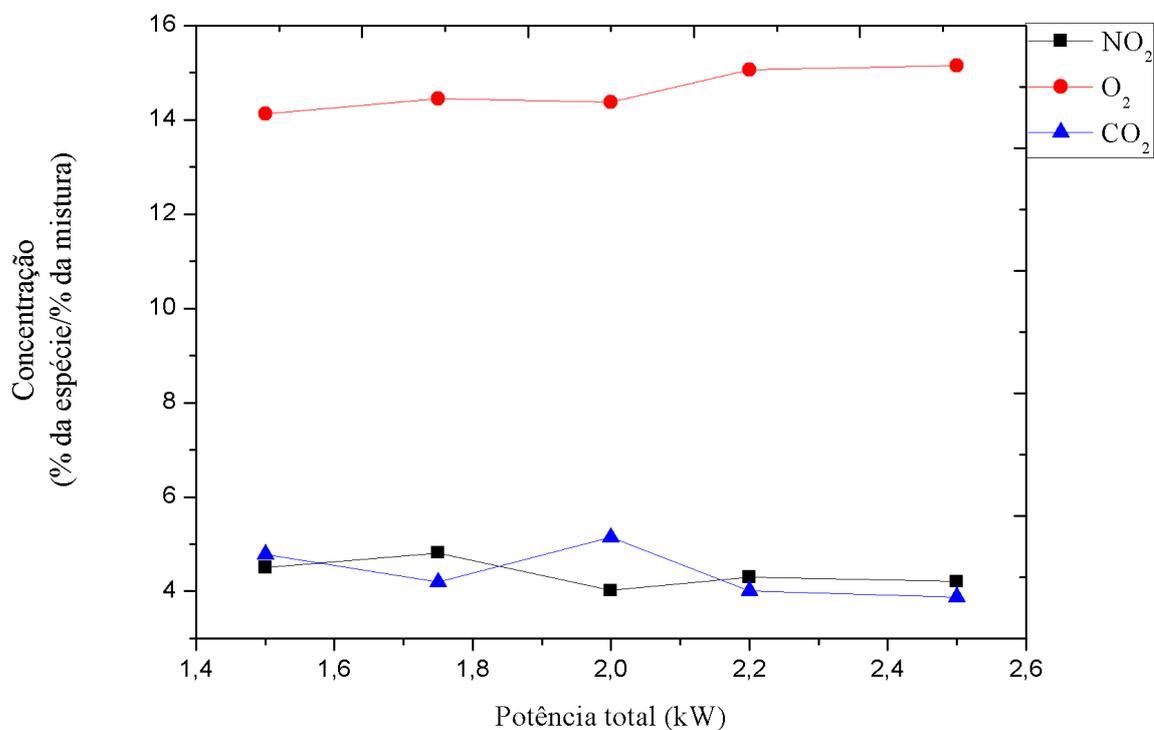
Assim como no estudo da seletividade, o rendimento de produção de H<sub>2</sub> se mostrou invariável ao aumento da potência (~0,5 %). Já o CO alcançou um rendimento de ~95 % para a potência de 1,5 kW, reduzindo seu valor com o aumento da potência. Mais uma vez, o menor valor de rendimento apresenta-se para a potência de 2,0 kW (~68 %).

Com relação à razão H<sub>2</sub>/CO (Figura 4.22), se observa um comportamento inverso aquele apresentado para o rendimento de CO (Figura 4.21), efeito já esperado uma vez que o rendimento de H<sub>2</sub> se manteve constante. Ainda assim, a razão está muito longe de atingir valores próximos do ideal (2/5), verifica-se que a condição mais favorável para este caminho é utilizando a potência de 2,0 kW.



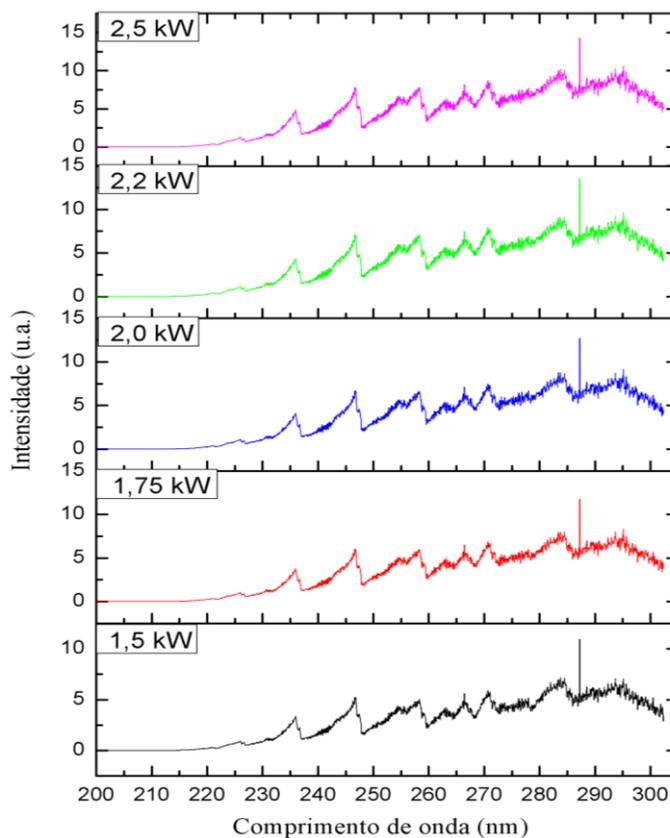
**Figura 4.22.** Comportamento da razão H<sub>2</sub>/CO em função da potência total de micro-ondas.

A Figura 4.23 apresenta o comportamento das concentrações de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, em relação à mistura total, com a variação da potência total de micro-ondas.



**Figura 4.23.** Concentrações relativas das espécies de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em função da potência total de micro-ondas.

Todas as concentrações tiveram variações de no máximo 1 %, indicando que o aumento da potência atua de forma mais incisiva sobre moléculas mais instáveis como, por exemplo, as moléculas de CO. O gráfico de espectroscopia óptica de emissão apresentado na Figura 4.24 reforça o comportamento constante da concentração da molécula de NO<sub>2</sub> frente à variação da potência total de micro-ondas.



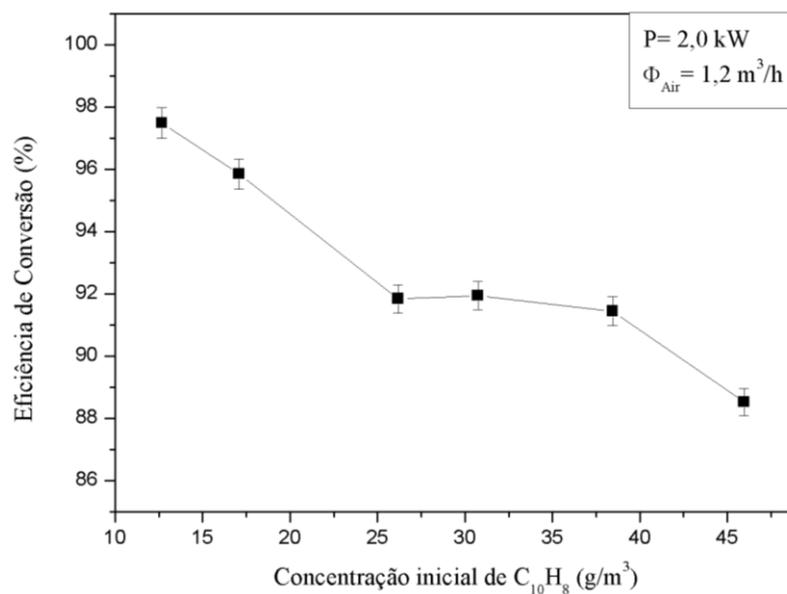
**Figura 4.24.** Espectro rotacional da transição NO (A-X) para cada valor de potência total de micro-ondas estudada.

É de conhecimento que descargas em ar são, majoritariamente, dominadas por transições referentes às moléculas de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub><sup>+</sup>, de modo que o espectro de emissão do nitrogênio é um dos mais estudados na literatura [LAUX, 2003]. Em atmosfera com a presença de O<sub>2</sub>, a produção de NO torna-se, assim, inevitável. Este estudo revelou que, ao contrário de outros tipos de descargas como, por exemplo, descargas de arco deslizante em que o aumento da potência aplicada à descarga promove um aumento da produção de NO<sub>2</sub> [SAGÁS, 2013], plasmas excitado por micro-ondas operando em pressão atmosférica e com uma mistura de ar comprimido com naftaleno, conduz a uma saturação da concentração de NO<sub>2</sub> fazendo com que seja, praticamente, invariante ao aumento da potência de micro-ondas.

### 4.1.3 Influência da concentração de $C_{10}H_8$ nos reagentes

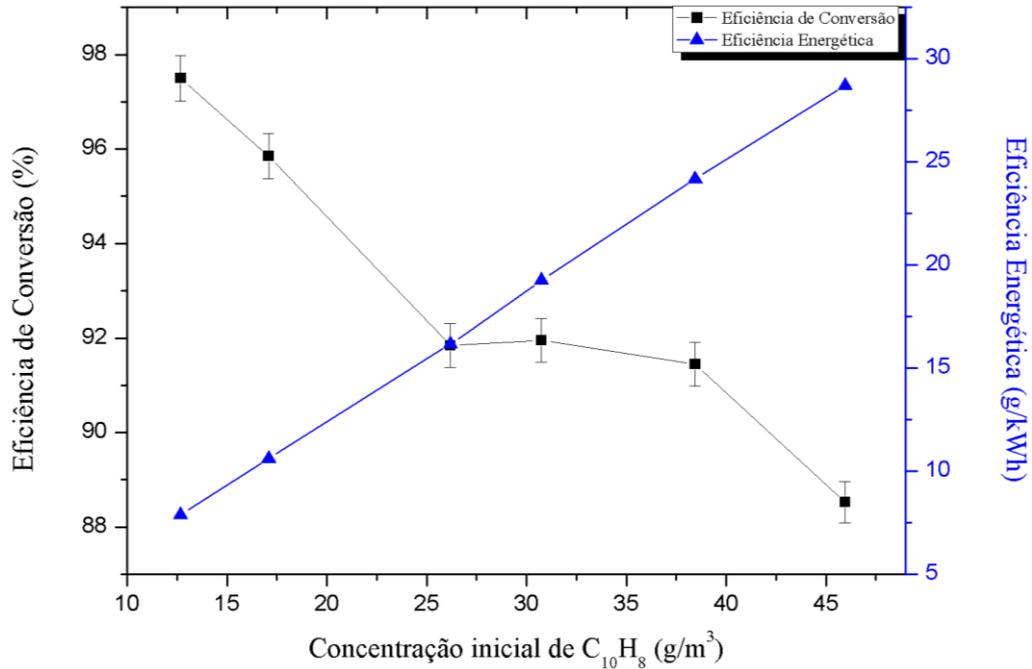
A influência da concentração de  $C_{10}H_8$  é um parâmetro importante a ser investigado pois interfere diretamente na quantidade de naftaleno que irá compor a mistura dos reagentes, ou seja, a quantidade de naftaleno a ser tratada e disponível para a produção de  $H_2$  e  $CO$ . Primeiramente foi realizado um estudo para determinar a mínima e a máxima concentração de naftaleno. A mínima concentração foi estabelecida como a menor quantidade sensível a detecção do espectrômetro de massa e que representou a concentração obtida para a temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Já a máxima concentração de operação foi estabelecida verificando-se o valor máximo da concentração de naftaleno que provoque o processo de combustão e /ou entupimento do reator. Verificou-se, então, que a temperatura máxima deveria ser de  $85\text{ }^\circ\text{C}$ .

A eficiência de conversão de naftaleno em função da concentração de  $C_{10}H_8$ , mantendo-se fixas a potência e o fluxo de gás de arraste em  $2,0\text{ kW}$  e  $1,2\text{ m}^3/\text{h}$ , respectivamente, é apresentada na Figura 4.25. Para a concentração de  $C_{10}H_8$  de  $12,7\text{ g/m}^3$ , o tratamento alcança quase  $98\%$  de eficiência caindo para aproximadamente  $88\%$  para concentração de  $45,9\text{ g/m}^3$ . Entretanto, verifica-se que a concentração de  $C_{10}H_8$  para a temperatura de  $85\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\sim 45,9\text{ g/m}^3$ ) é quase 4 vezes maior do que a concentração para a temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, a eficiência no tratamento do naftaleno é muito mais acentuada para maiores concentrações.



**Figura 4.25.** Influência da concentração de  $C_{10}H_8$  sobre a eficiência de conversão.

Como reforço a este argumento é apresentada a Figura 4.26 que ilustra o comportamento da eficiência energética do processo com o aumento da concentração de  $C_{10}H_8$ .



**Figura 4.26.** Influência da concentração de  $C_{10}H_8$  sobre a eficiência de conversão e a eficiência energética.

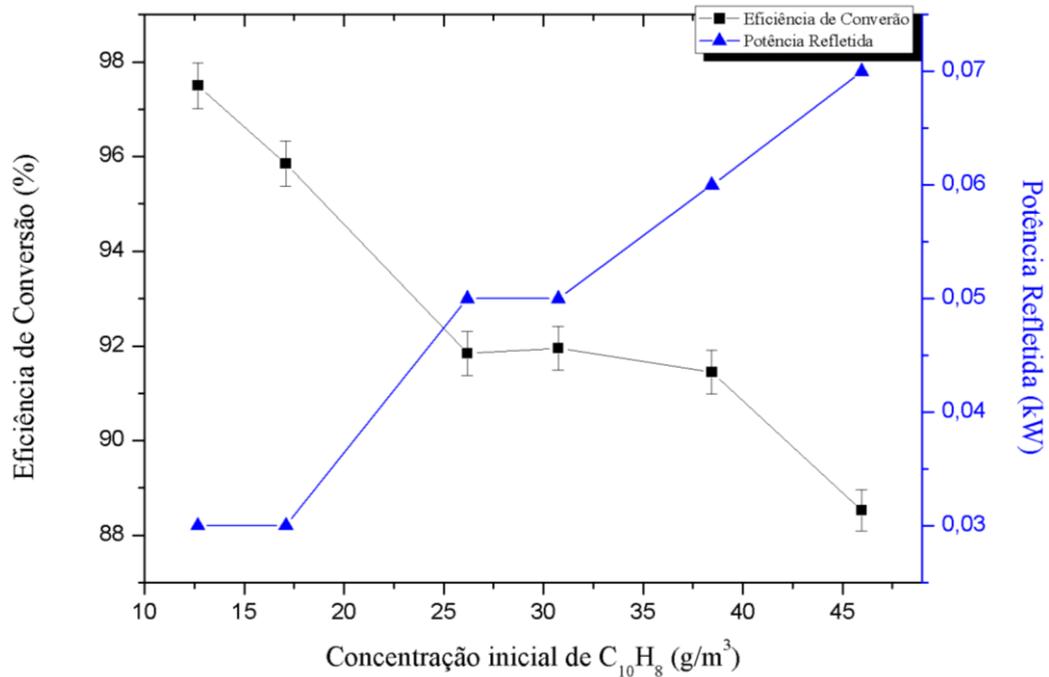
Observa-se que a energia dispendida melhor aproveitada quanto maior é a concentração de  $C_{10}H_8$ , ou seja, alcançando índices bastante satisfatórios (até 28,85  $g/kWh$ ) quando comparado com outros tipos de descargas como, por exemplo, descargas de arco deslizante. Este comparativo é apresentado na tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Comparativo de eficiências em relação a outros trabalhos da literatura.

Descarga	[LIANG et al, 2009]	[CHEOL et al, 2011]	[NAKORN et al, 2010]	Presente trabalho
	Arco Deslizante	Arco Deslizante	Arco Deslizante	Micro-ondas
$[C_{10}H_8]$ ( $g/m^3$ )	1,32	59,5	0,13	12,7 – 45,9
$\eta_c$ (%)	92,3	79	95	88,5 – 97,5
$\eta_e$ ( $g/kWh$ )	3,6	47	0,123	7,91 – 28,85
$\Phi$ ( $m^3/h$ )	0,4	1,1	0,6	1,2

$\eta_c$  – Eficiência de conversão;  $\eta_e$  – Eficiência energética

Outro fator que pode vir a melhorar ainda mais a eficiência de conversão e a eficiência energética é um ajuste mais preciso do casamento de impedância. A Figura 4.27 demonstra que a potência refletida pela descarga aumenta com o aumento da concentração de naftaleno devido à variação da condutividade elétrica do meio.

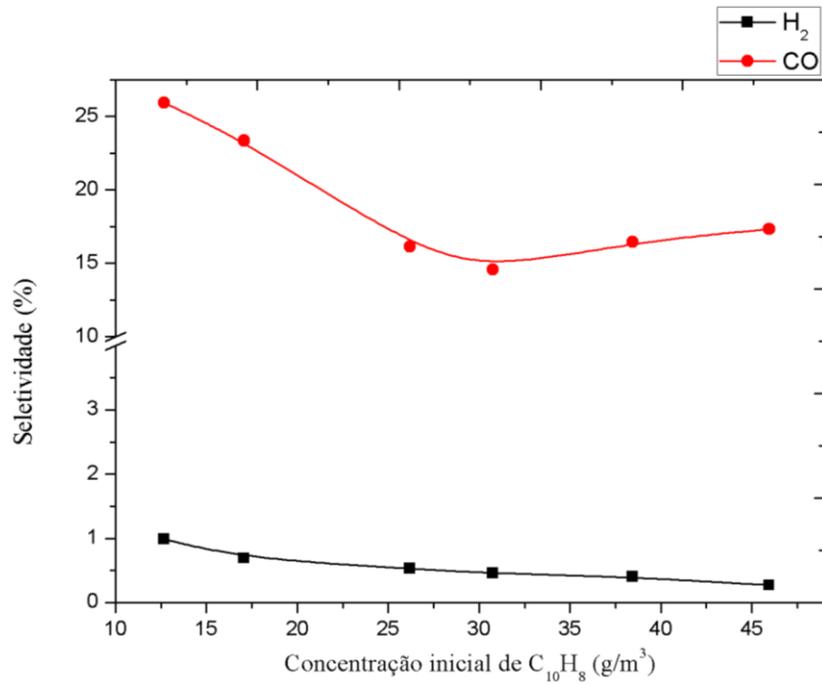


**Figura 4.27.** Comparativo entre a potência refletida e a eficiência de conversão em função da concentração de  $C_{10}H_8$ .

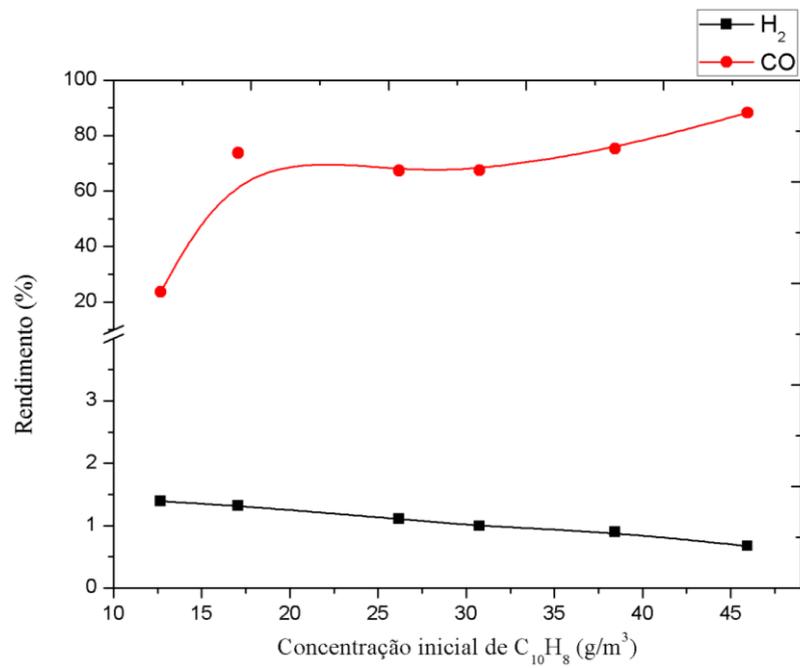
A seletividade e o rendimento para o  $H_2$  e o  $CO$  são apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29, respectivamente. Tanto a seletividade para o  $H_2$  quanto para o  $CO$  tendem a diminuir com o aumento da concentração de  $C_{10}H_8$ . Assim como para os demais parâmetros estudados (fluxo de gás de arraste e potência de micro-ondas), o máximo valor para a seletividade de  $CO$  foi de ~25%, com uma concentração de  $C_{10}H_8$  de  $12,7 g/m^3$ , atingindo um valor mínimo de ~15 %, para uma concentração de  $C_{10}H_8$  de  $32,3 g/m^3$ . Já o  $H_2$  alcançou uma seletividade máxima de ~1 % para a menor concentração de  $C_{10}H_8$  caindo a 0,3 % para a máxima concentração investigada..

Assim como a eficiência energética do processo, para a reforma/destruição do naftaleno, aumenta com a concentração de  $C_{10}H_8$  na mistura, o rendimento de  $CO$  tem uma melhora bastante significativa, elevando-se de ~20 % para 89,7 %. O aumento no rendimento de  $CO$  é justificado devido a maior disponibilidade de carbono produzido pela quebra das moléculas de  $C_{10}H_8$  via plasma. Ou seja, o aumento na concentração de naftaleno favorece o processo de

oxidação parcial. Na contra mão deste resultado, o rendimento de  $H_2$  diminui com o aumento da concentração de  $C_{10}H_8$ .

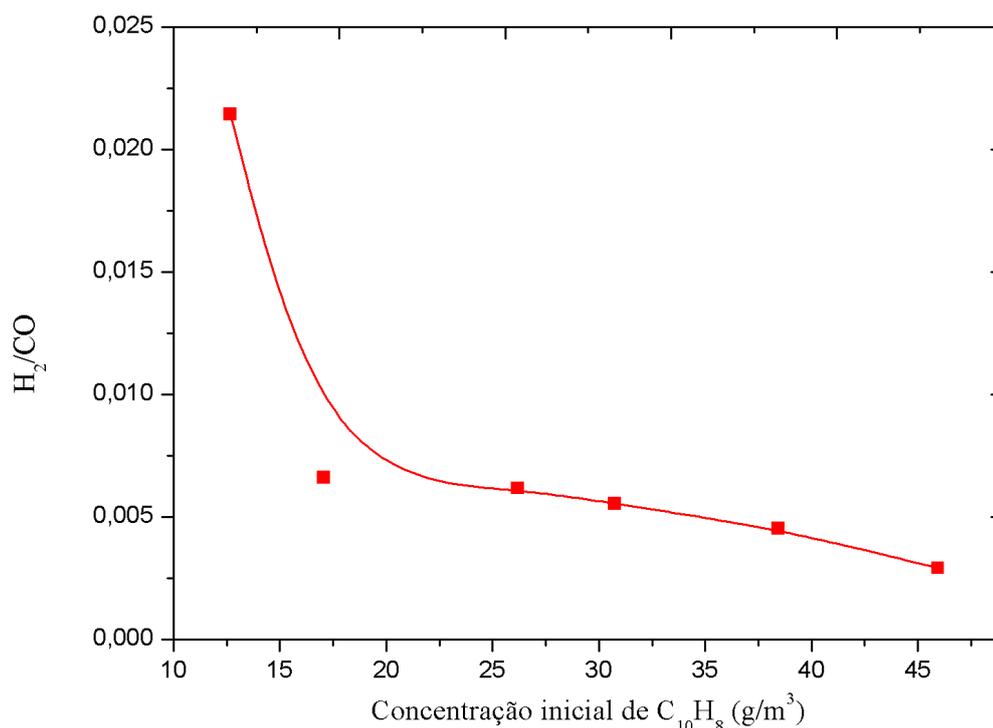


**Figura 4.28.** Efeito da concentração de  $C_{10}H_8$  sobre a seletividade do processo à produção de gás de síntese.



**Figura 4.29.** Efeito da concentração de  $C_{10}H_8$  sobre o rendimento do processo à produção de gás de síntese.

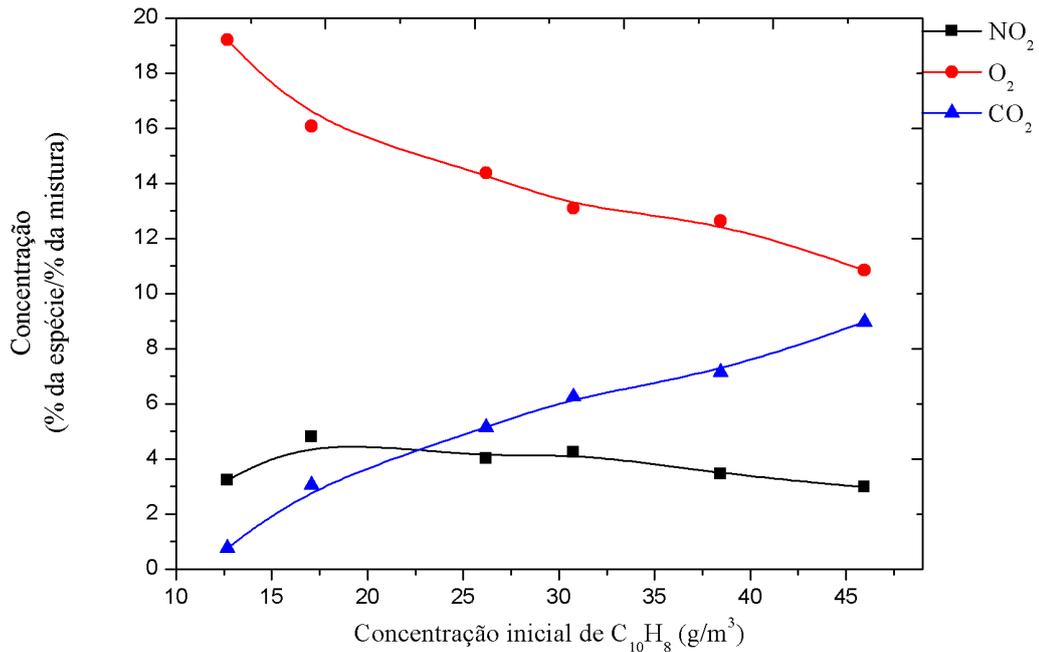
Como o rendimento de  $H_2$ , com o aumento da concentração de  $C_{10}H_8$ , diminui enquanto o de CO cresce, a razão  $H_2/CO$  tende a se distanciar cada vez mais da unidade, como mostra a Figura 4.29. Entranto, fazendo um comparativo com os resultados para a razão  $H_2/CO$  apresentados nas Figuras 4.13 e 4.22, observa-se que o resultado da Figura 4.30 apresenta um ponto (em  $12,7 \text{ g/m}^3$ ) com a razão  $H_2/CO$  cerca de uma ordem de grandeza superior.



**Figura 4.30.** Comportamento da razão  $H_2/CO$  em função da concentração de  $C_{10}H_8$ .

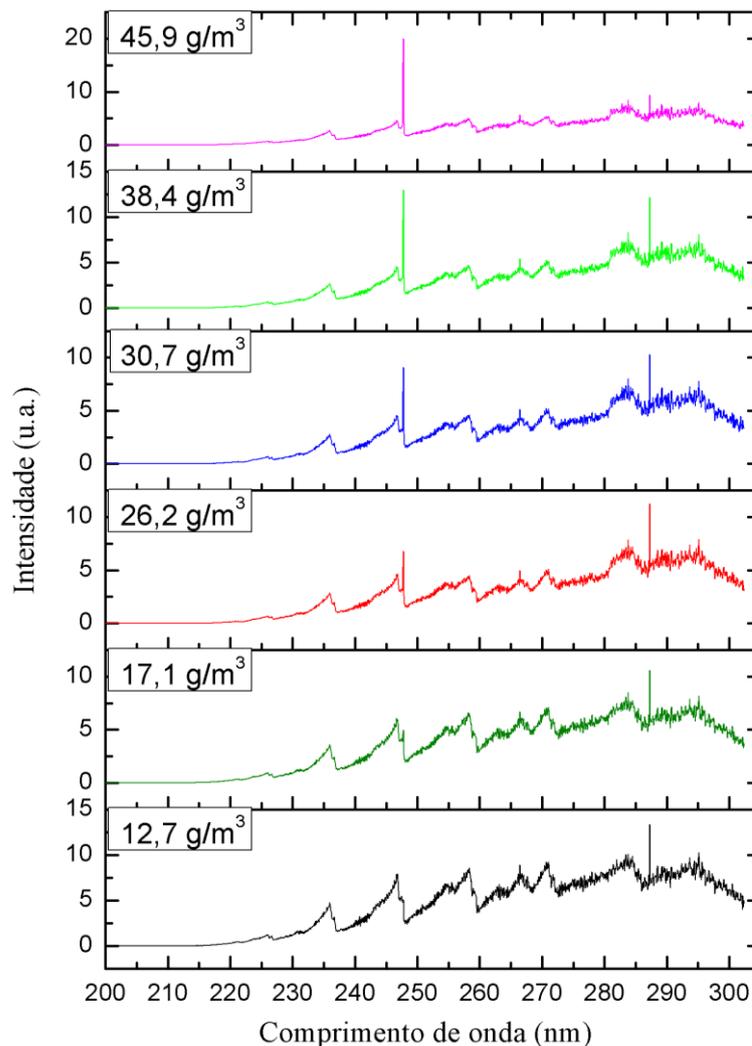
A Figura 4.31 apresenta as concentrações de  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $NO_2$  em função da variação da concentração de  $C_{10}H_8$ . Para a concentração de naftaleno de  $12,7 \text{ g/m}^3$  a disponibilidade de átomos de carbono é muito baixa, fazendo com que a concentração relativa de  $O_2$  seja pouco afetada. À medida que se aumenta a concentração de  $C_{10}H_8$ , as concentrações de  $O_2$  e  $CO_2$  evoluem de forma quase que simétrica, diminuindo a primeira e aumentando a segunda. Ao mesmo tempo, a concentração de  $NO_2$  tende a diminuir suavemente. Observa-se, então, que ao mesmo passo em que o rendimento de CO aumenta devido a maior disponibilidade de átomos de carbono, a concentração de  $CO_2$  também é favorecida. De fato, as hipóteses pertinentes ao favorecimento da formação de  $CO_2$  consistem em que: i) na região central da descarga (mais energética) o processo seja governado pela reação de carbo-oxidação (equação

4.2); ii) na região de pós descarga o CO produzido participe, ainda, da reação de carbonóxido oxidação (equação 4.3).



**Figura 4.31.** Concentrações das espécies de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em função da concentração de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>.

O espectro de emissão óptica na região de 200 – 300 nm é apresentado na Figura 4.32 para cada valor de concentração de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> estudado. Verifica-se, mais uma vez, o espectro de emissão da molécula de NO, principalmente, as transições referente à série NO (A-X). Corroborando com o resultado obtido na Figura 4.31 para a molécula de NO<sub>2</sub>, observa-se que o pico da cabeça de banda para o NO (258,1 nm) diminui sua intensidade de emissão à medida que a concentração de naftaleno na mistura aumenta. É observado, ainda, um pico de emissão em 247,85 nm referente à linha do carbono atômico C(I) [MOUSAVI et al, 2015]. Adicionalmente, verifica-se um aumento na intensidade de emissão da linha do C(I) à medida que a concentração de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> aumenta. Pelo fato da concentração de naftaleno ser aumentada em cerca de 4 vezes, este resultado é bastante plausível e indica que parte do carbono gerado pela quebra das moléculas de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> não está sendo direcionada à formação seja de CO ou de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.32.** Espectro rotacional da transição NO (A-X) para cada valor de concentração de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> estudado.

#### 4.2 Efeito térmico do plasma micro-ondas aplicado à reforma de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

De acordo com os efeitos considerados no impacto do plasma de micro-ondas na decomposição de naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), é possível avaliar três principais mecanismos, quais sejam: moléculas químicas ativas em gás portador (como O<sub>2</sub>), de ionização e geração de radicais e íons (tais como OH, O, O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup> i.e.), e impacto térmico proveniente de plasma micro-ondas. Ao mesmo tempo, a contribuição de plasma micro-ondas para a decomposição de naftaleno pode assumir elevada complexidade devido aos diferentes mecanismos de dissociação interligados. O objetivo deste tópico é descrever a dissociação térmica do naftaleno com base em um modelo cinético [FRASSOLDATI et al, 2007] com reações de geração de hidrogênio adicionais [JESS, 1996]. Especificamente, objetiva-se determinar a

temperatura do gás necessária para alcançar uma alta conversão de  $C_{10}H_8$  (~90%) e estabelecer um intervalo de fluxo de ar na alimentação para uma potência de micro-ondas pré-determinada (1,75 kW), a qual poderá proporcionar o mesmo nível de eficiência de conversão, em comparação com pesquisas já publicadas [FOURCAULT et al, 2010].

#### 4.2.1 Componentes do modelo e rotas de reações

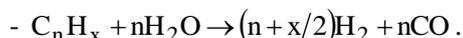
O naftaleno é um hidrocarboneto aromático policíclico (HAP). Como mencionado anteriormente neste trabalho, os aromáticos terciários (como naftaleno) são as espécies mais comuns de alcatrão encontradas no processo de gaseificação [FOURCAULT et al, 2010] e que possuem a mais alta temperatura de formação (1073-1273 K). Esta classe de aromáticos são mais estáveis e difíceis de dissociar cataliticamente, em comparação com outros alcatrões. O naftaleno aparece, muitas vezes, como a principal espécie encontrada em alcatrões terciários. Por estas razões, o naftaleno foi selecionado neste trabalho como um modelo representativo dos alcatrões de classe terciária.

A quebra térmica do naftaleno e sua rota química em plasma térmico, incluindo dissociação e reforma em regime de vapor, são descritas por [FOURCAULT et al, 2010]. Baseado no modelo padrão de energias negativas de Gibb, estas reações (de quebra e reforma) são representadas por:

Quebra:



Reforma a vapor:



onde p, q, r, n, x, e y são os coeficientes de balanceamento. De acordo com o esquema geral e reações de decomposição estabelecidas para o naftaleno [FRASSOLDATI et al, 2007], foi escolhido o sistema de reações simples mostrado na Tabela 4.2. O sistema foi escolhido tendo em vista o plasma de micro-ondas como plasma térmico levando em consideração a influência da reação de geração adicional de hidrogênio.

**Tabela 4.2.** Reações e velocidades de reação utilizadas no modelo de quebra térmica (concentração ( $\text{kmol.m}^{-3}$ ), taxa ( $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ), onde M é a concentração de uma molécula tal como  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Reação	Taxas de reação	Referências
$\text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 10\text{C} + 4\text{H}_2$	$k_1 = 5,56 \times 10^{15} \times \exp(-3,6 \times 10^5 / \text{RT})$	[FOURCAULT et al, 2010]
	$r_1 = k_1 [\text{C}_{10}\text{H}_8]^2 [\text{H}_2]^{-0,7}$	
$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{CO} + 5\text{H}_2$	$k_2 = 1,58 \times 10^{12} \times \exp(-3,24 \times 10^5 / \text{RT})$	[FOURCAULT et al, 2010]
	$r_2 = k_2 [\text{C}_{10}\text{H}_8]^2 [\text{H}_2]^{0,4}$	
$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{OH} + e$	$k_6 = 2,66 \times 10^{-10} \times \exp(-57491 / \text{RT})$	[SHIN et al, 2013]
	$r_6 = k_6 [\text{H}_2\text{O}] n_e$	
$2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$k_7 = 5,4 \times 10^9 \text{T}^{-1,3}$	[BRIOUKOV et al, 1999]
	$r_7 = k_7 [\text{H}]^2 [\text{M}]$	
$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$	$k_8 = 2,23 \times 10^{11} \times \exp(-48306 / \text{RT})$	[FRASSOLDATI et al, 2007]
	$r_8 = k_8 [\text{H}_2] [\text{M}]$	

Com base nas taxas de reações (Tabela 4.2), a evolução da concentração de naftaleno remanescente foi calculada para posterior determinação dos parâmetros de conversão, tais como a eficiência da conversão [NUNNALLY et al, 2014]. A temperatura, envolvida nas equações (R.1-R.8) do esquema cinético (Tabela 4.2), foi considerada como constante e calculada como a temperatura média do volume da região de plasma na condição de equilíbrio termodinâmico local (ETL). De acordo com a suposição de ETL existente, a densidade de elétrons pode ser descrita com base nas equações de Timofeev [NAM et al, 2009] como,

$$n_e = \begin{cases} 5,91 \times 10^{15} \times \exp(-14,42 / (T_{av} - 1,74)), & T_{av} > 1,74 \\ 0, & T_{av} \leq 1,74 \end{cases} \quad (4.4)$$

onde  $n_e$  é a densidade de elétrons em  $\text{cm}^{-3}$ ;  $T_{av}$  - a temperatura de ETL, medido em  $10^3$  K.

A temperatura  $T_{av}$  corresponde a temperatura média que proporciona a energia necessária para a quebra térmica (R.1) e reforma a vapor (R.2) que pode ser avaliada com base na equação de distribuição de calor liberado pela ação do campo eletromagnético para o aquecimento do volume de gás e o aquecimento para a ionização do gás,

$$Q_{MW} \cdot \eta = Q_{heat} + Q_{ion} \quad (4.5)$$

onde  $Q_{MW}$  é a potência do campo eletromagnético que é incidida no volume de gás, W ( $Q_{MW} = 1750$  W neste estudo);  $\eta$  é a eficiência térmica do jato de plasma de micro-ondas cujo valor pode ser escolhido de acordo com os valores apresentados em [SU et al, 2014] e é cerca de 50% de toda a energia dissipada e transformada em aquecimento do gás;  $Q_{heat}$  é a parte da energia  $Q_{MW}$  que é fornecida para o aquecimento térmico do volume de gás;  $Q_{ion}$  é a parte da energia  $Q_{MW}$  que é usada na ionização de moléculas de gás no volume.

A energia  $Q_{heat}$  de aquecimento do volume de gás pode ser escrita como

$$Q_{heat} = G \cdot c_p (T_{av}) \cdot (T_{av} - T_o) \quad (4.6)$$

onde  $G$  é a vazão do gás de arraste, kg/s;  $c_p$  – calor específico do gás, kJ/kgK;  $T_o$  – temperatura inicial do gás, K.

A energia de ionização do gás  $Q_{ion}$  pode ser determinada como

$$Q_{ion} = \left( \sum_{s=1}^3 e_s \cdot n_s \cdot 10^{-19} \right) \times V \quad (4.7)$$

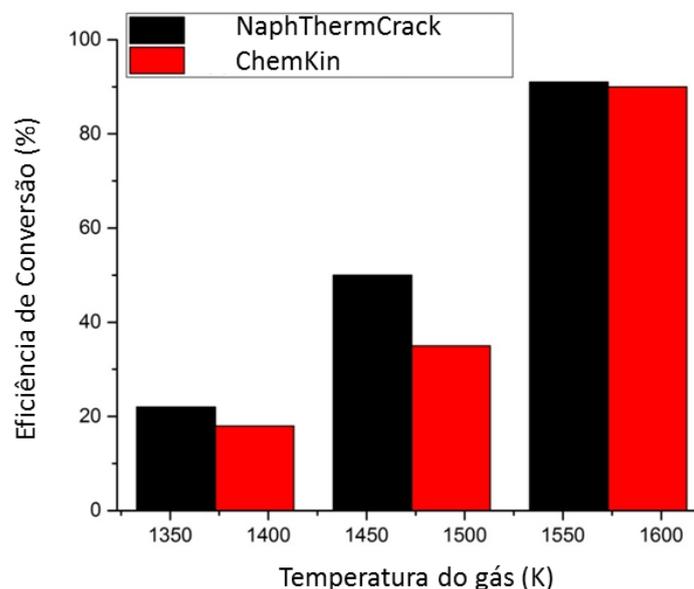
onde  $e_s$  é a energia limite de ionização das espécies (1 é nitrogênio, 2 é oxigênio, 3 é naftaleno), eV;  $n_s$  é a densidade de elétrons liberados após a ionização das espécies,  $m^{-3}$ ;  $V$  é vazão de ar através do jato de micro-ondas,  $m^3/s$ .

Substituindo (4.6) e (4.7) em (4.5) temos as equações para o cálculo da temperatura do gás  $T_{av}$ . Com base no esquema (Tabela 4.2), o plasma de micro-ondas proporciona geração de átomos de hidrogênio por meio da decomposição de vapor. Átomos de hidrogênio gerados no plasma reagem com moléculas auxiliares de ar (como nitrogênio e oxigênio). Moléculas de hidrogênio inibem os processos de quebras [JESS, 1996], entretanto, aumentando a concentração de  $H_2$  conduz a uma otimização no processo de reforma a vapor do naftaleno. O oxigênio participa na oxidação de produtos secundários (isto é, o benzeno que é gerado a partir do naftaleno através da reforma a vapor).

Para avaliar a remoção do alcatrão por tecnologias a plasma, utiliza-se como parâmetro, basicamente, a eficiência de conversão a qual é descrita no item 3.4 desta tese pela equação 3.3.

#### 4.2.2 Validação do modelo

De acordo com o objetivo do estudo, o plasma de micro-ondas foi considerado como plasma térmico (existindo, pelo menos, um ETL) caracterizado pelo nível da temperatura. A temperatura está envolvida no esquema cinético sugerido anteriormente (Tabela 4.2). A validação do modelo foi conduzida por comparação da precisão da eficiência de conversão prevista (Figura 4.33), calculada pelo esquema de dissociação sugerido com resultados anteriores que foram obtidos pelo modelo de computação CHEMKIN [NUNNALLY et al, 2014]. O cálculo foi realizado em um software especial (NaphTermCrack 1.0) desenvolvido pelos autores (Henrique de S. Medeiros e Dr. Alexander Pilatau) para avaliar a evolução da concentração química do naftaleno em diferentes temperaturas estacionárias predeterminadas (Tabela 4.2).



**Figura 4.33.** Comparação entre a eficiência de conversão aprovada e a calculada [NUNNALLY et al, 2014].

Durante todos os cálculos, a potência de micro-ondas foi mantida constante com o valor de 1,75 kW. O valor da potência absorvida [NAM et al, 2009] pode ser expresso como

$$P_{abs} = \int_0^{\infty} \frac{e^2 n_e}{m_e \nu_m} E_{eff}^2 f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.8)$$

onde  $e$  é carga do elétron;  $m_e$  é a massa do elétron;  $\varepsilon$  é a energia eletrônica;  $f(\varepsilon)$  é a função de distribuição de energia de elétrons (EEDF);  $E_{eff}$  é a amplitude eficaz do campo de micro-ondas;  $n_e$  é a densidade de elétrons;  $\nu_m$  é a frequência de transferência de momento de colisão [KORTSHAGEN et al, 1994].

A equação (4.8) foi utilizada para a validação da densidade de elétrons. Após a determinação da densidade de elétrons de acordo com a equação (4.4), o valor foi substituído na equação (4.8) levando em conta a atual frequência de transferência de momento de colisão que pode ser calculada por [KORTSHAGEN et al, 1994]. A validação da densidade de elétrons obtida foi realizada através da comparação da potência absorvida calculada com aquela pré-determinada inicialmente com a tocha de plasma operando em 1,75 kW de potência. A função de distribuição de energia de elétrons (EEDF) foi determinada de acordo com o estudo realizado por Nam et al, para tocha de plasma micro-ondas de ar [NAM et al, 2009]. Deve ser notado, também, que cada valor de densidade de elétrons corresponde ao valor médio da temperatura do gás  $T_{av}$ .

A validação da hipótese de existência do ETL com uma temperatura caracterizada foi feita após a comparação entre os resultados calculados e experimentais. Estabeleceu-se uma região de fluxo de ar (0,6 - 1,2) m<sup>3</sup>/h, em que os resultados experimentais têm boa concordância com o teórico e, por conseguinte, o modelo de decomposição de naftaleno por plasma micro-ondas utilizado pode ser descrito através de ETL e a temperatura  $T_{av}$ , envolvida no modelo cinético (Tabela 3.2).

Durante os cálculos, a temperatura do ELT permanece estacionária, variando-se mediante a variação do fluxo de ar, de acordo com as equações (4.5-4.7). O tempo de reação foi alterado na faixa de (0,18 - 2,50) × 10<sup>-3</sup> s, de acordo com a variação do fluxo de ar (0,6 - 1,8) m<sup>3</sup>/h.

### 4.2.3 Análise de sensibilidade

Para a análise de sensibilidade, foram investigados os efeitos da temperatura do gás, como temperatura do ETL, no reator de micro-ondas e da vazão de ar aquecido.

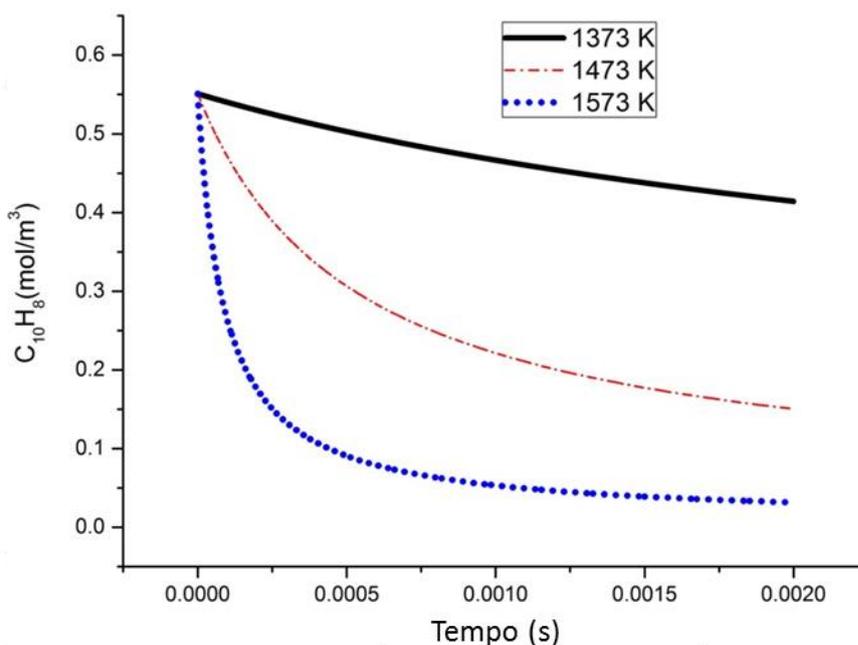
#### 4.2.3.1 Influência da temperatura do gás no reator de plasma micro-ondas

A temperatura é um dos mais importantes parâmetros que influenciam na dissociação do naftaleno por plasma micro-ondas. Ao mesmo tempo, é importante notar que o campo de temperatura de partículas no plasma de micro-ondas pode ser variado. A elevada energia interna, que pode ser caracterizada pela temperatura, possibilita elevados níveis de ionização com alta concentração de radicais, íons e assim por diante. Com isto, cada tipo de partícula gerada através de colisões de elétrons-neutros (moléculas/átomos) é caracterizado por níveis de energia diferentes e correspondentes a sua temperatura ( $T_e$  - temperatura de elétrons,  $T_i$  - temperatura de íons e  $T_g$  - a temperatura do gás neutro). Além de existir uma distribuição de temperatura entre as partículas do plasma, a região de expansão do plasma de micro-ondas tem a característica de possuir um núcleo de plasma [SU et al, 2014]. O núcleo de plasma flui em torno do gás portador neutro (neste estudo trata-se de ar com naftaleno), e a razão entre o diâmetro do núcleo de plasma e o alcance do gás de arraste (que flui em torno do núcleo de plasma) depende dos parâmetros de operação (potência do plasma e taxa de fluxo do gás de arraste) [SU et al, 2014]. Para estimar experimentalmente a temperatura do núcleo de plasma foi utilizado um método de ajuste de Boltzmann por meio dos resultados de espectroscopia óptica. Esta metodologia já foi abordada no item 4.1.1 desta tese. Como mencionado, o núcleo de plasma é apenas uma parte do volume de gás no reator de plasma micro-ondas. A outra parte é devido a um fluxo de gás de arraste neutro que sopra em torno do núcleo. Para avaliar o impacto da tocha de plasma micro-ondas no aquecimento de todo o volume de gás, sugere-se o uso de um nível termodinâmico da temperatura  $T_{av}$ , que pode ser calculado por meio das equações (4.5) – (4.7). A temperatura  $T_{av}$  caracteriza um nível médio de aquecimento do volume inteiro da TPM (Tocha de Plasma Micro-ondas) por meio da energia dissipada, que é transformada em calor no volume de gás. A temperatura  $T_{av}$  é comparável a temperatura estimada e apresentada na Figura 4.34, que é necessária para a decomposição completa do naftaleno, de acordo com a cinética de reação de quebra e reforma (Tabela 4.2).

Por outro lado, se a temperatura média do gás  $T_{av}$  é próxima da temperatura rotacional  $T_R$  medida no núcleo de plasma, pode-se considerar que um grande número de pontos na TPM atingem essas condições, aumentando a possibilidade da existência de ETL no plasma. As condições de ETL foram descritas em muitas pesquisas anteriores, tais como [SU et al, 2014]. Têm-se detectado duas principais influências da temperatura sobre a quebra térmica do naftaleno que são: influência sobre a cinética de decomposição química do naftaleno; e a influência na razão entre o volume de gás aquecido e o aquecimento por ionização.

#### a) Influência sobre a cinética química

Os resultados da concentração de naftaleno para a vazão de ar de  $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$  são apresentados na Figura 4.34 para três valores de temperatura.



**Figura 4.34.** Evolução da concentração de naftaleno à diferentes temperaturas para um fluxo de  $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Observa-se que a temperatura mínima do gás na TPM deve ser mais elevada do que  $1573\text{K}$  para garantir a obtenção de uma alta eficiência de remoção de naftaleno do gás.

#### b) Influência na razão entre o volume de gás aquecido por efeito Joule e o aquecimento por ionização

Com base na razão entre as equações (4.6) e (4.7), a relação entre a potência de aquecimento do volume de gás para a potência de ionização é dada por,

$$\frac{Q_{heat}}{Q_{ion}} = \frac{G \cdot c_p(T) \cdot (T_{av} - T_o)}{\left( \sum_{s=1}^3 e_s \cdot n_s \cdot 10^{-19} \right) \times V} \quad (4.9)$$

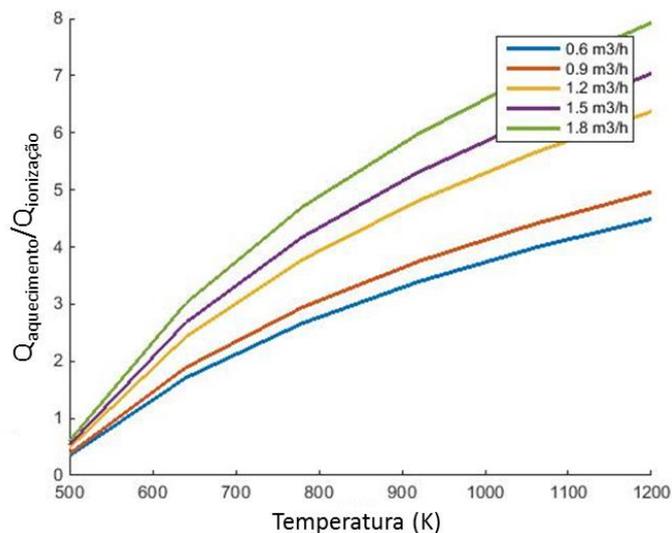
Como consequência ao aumento da temperatura, a vazão  $V$  pode ser estimada aproximadamente por [SU et al, 2014]:

$$V = \frac{T_{av}}{T_o} \times V_{frio} \quad (4.10)$$

onde  $T_{av}$  é a temperatura do gás, K;  $T_o$  é a temperatura inicial, K;  $V_{cold}$  é a vazão inicial, m<sup>3</sup>/h. Substituindo (4.10) em (4.9) e tendo em conta a equação para a capacidade térmica, podemos considerar a equação (4.9) como uma função de temperatura,

$$\frac{Q_{heat}}{Q_{ion}} = f(T_{av}) \quad (4.11)$$

A função representada na equação (4.11) é representada graficamente na Figura (4.35).



**Figura 4.35.** Relação entre o volume de potência de aquecimento de gás e a ionização por aquecimento causada pela variação da vazão de ar.

Com base nos dados obtidos (Figura 4.35), pode-se concluir que o aquecimento devido ao processos de ionização se sobrepõe ao aquecimento por efeito Joule apenas na região de temperatura de 500-550 K. O equilíbrio entre as partes das razões pontuadas nas equações (4.9) e (4.11) pode ser deslocado por meio do aumento da densidade de elétrons na TPM e/ou pela diminuição da densidade de gás frio inicial.

### c) **Influência da vazão de ar aquecido**

A fim de investigar a influência da vazão de ar aquecido sobre o modelo, os cálculos foram também realizados com valores da vazão de ar variando entre 0,6-1,8 m<sup>3</sup>/h, que é o intervalo de vazão em que a descarga de plasma tem uma operação estável experimentalmente. A Figura 4.36 mostra a influência dessa vazão na eficiência de conversão de naftaleno na descarga.

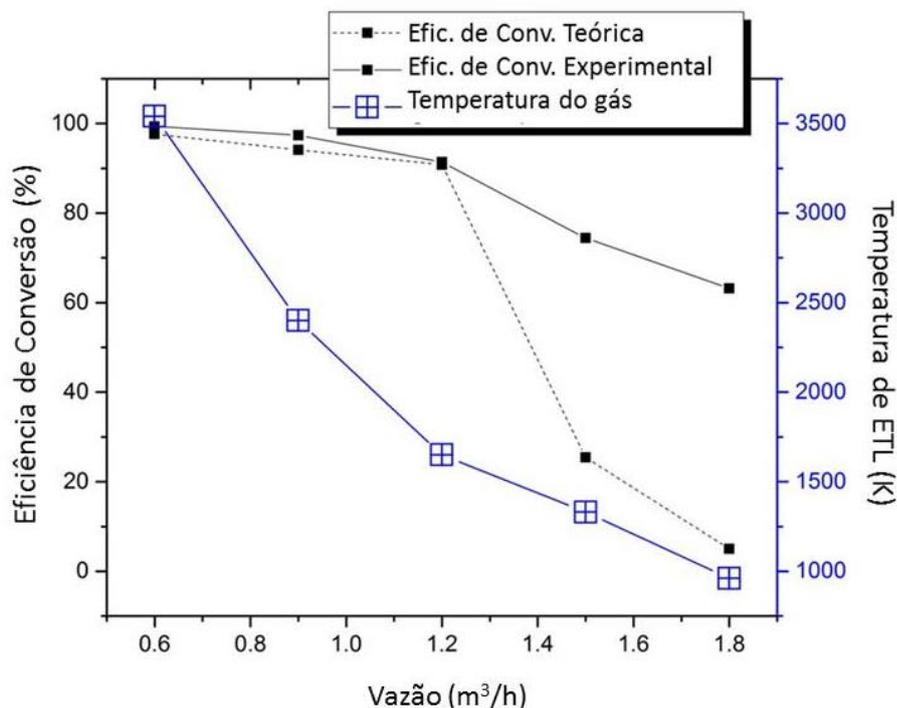
Com base nas equações de distribuição de calor gerado por efeitos eletromagnéticos (4.5), pode-se concluir que a temperatura média do gás  $T_{av}$  é inversamente proporcional ao fluxo de ar de entrada. O aumento do fluxo de admissão de gás implica na diminuição da temperatura, enquanto a temperatura rotacional ( $T_R$ ) no núcleo de plasma é quase constante (com diferença de no máximo 5,5%), conforme mostrado na Figura 4.9 do item 4.1.1. As condições de ETL podem ser observadas apenas nas regiões próximas de 0,6 m<sup>3</sup>/h, num baixo fluxo de ar, onde a temperatura média  $T_{av}$  é próxima da temperatura rotacional do gás  $T_R$ .

Em seguida, após o aumento do fluxo de ar, o arrefecimento convectivo proveniente do aumento da vazão é intensificado. Simultaneamente, o diâmetro total de plasma diminui em acordo com o nossas observações assim como em trabalhos anteriores [SU et al, 2014]. Isto significa que o número de partículas de naftaleno que foram capturados no núcleo de plasma (sua probabilidade), tornou-se menor. Além disso, o nível médio da temperatura do plasma  $T_{av}$ , também diminui. Portanto, os fatores mencionados têm impacto negativo na conversão do naftaleno, embora a temperatura rotacional  $T_R$  no núcleo de plasma seja próxima à temperatura proveniente na admissão de fluxos de ar mais baixos.

De acordo com os nossos cálculos de eficiência de conversão, fundamentados nas equações (4.5)-(4.7) , é mostrado a partir da Figura 4.36, que a conversão do naftaleno decresce quando a temperatura média  $T_{av}$  atinge níveis menores do que o nível necessário de temperatura (1500K), anteriormente estimado, para dissociar completamente o naftaleno (Figura 4.34). Por isso, a eficiência de conversão real é muito maior do que a teórica. Isso

pode ser explicado através da existência do núcleo de plasma com temperatura de gás aproximadamente constante  $T_R \approx 4500\text{K}$  e a captura de naftaleno dentro do núcleo através de processos de convecção na TPM. Secundariamente, o processo de arrefecimento por convecção no núcleo de plasma por um fluxo maior de ar pode transferir calor a partir de um núcleo de plasma para outras regiões de aquecimento de ar da TPM, que então passam a aumentar a sua temperatura média. A discussão anterior não levou em consideração os cálculos explicitados nas equações (4.5)-(4.7) para a temperatura média  $T_{av}$ .

A análise dos dados obtidos (Figura 4.36) mostrou que a eficiência de conversão elevada pode ser conseguida mesmo se a temperatura  $T_{av}$  é mais elevada do que  $1573\text{K}$ . Além deste efeito, a sua redução leva à recessão de eficiência de conversão devido ao aumento do fluxo de ar de entrada. A temperatura diminui quando o fluxo de ar é maior do que  $1,2\text{ m}^3/\text{h}$ , o que é apontado como uma perda do ETL no plasma, bem como, a inaplicabilidade do conceito de semelhança dos plasmas térmicos em micro-ondas.



**Figura 4.36.** A dependência do fluxo de ar sobre a eficiência da conversão na descarga de plasma micro-ondas.

Uma conversão de naftaleno na faixa de 90,7- 99,36 % foi atingida a partir da variação da vazão de ar de  $0,6\text{-}1,2\text{ m}^3/\text{h}$ , a potência de  $1,75\text{ kW}$  para TPM. Estes valores são aceitáveis quando comparados com o rendimento de conversão encontrados anteriormente na literatura (96,7%) [FOURCAULT et al, 2010].

### 4.3 Efeito das reações de ionização do plasma micro-ondas na reforma de $C_{10}H_8$

Para descrição do modelo para descrever os efeitos da ionização da TPM (Tocha de Plasma de Micro-ondas) contendo naftaleno, é proposto um modelo numérico (MN), utilizado na comunidade que investiga processos de reforma a plasma [LEE et al, 1994; LEE et al, 2005]. É um modelo de fluido de volume-médio [NAM et al, 2009], que leva em conta a dependência interligada dos parâmetros do plasma, bem como o efeito das condições de operação. Este modelo é estendido para a reação de ionização do naftaleno no gás de arraste, tendo em vista a presença de moléculas de ar ( $O_2$ ,  $N_2$ ) na TPM. O modelo foi desenvolvido com o intuito de avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais da TPM (potência da TPM e pressão no gás de transporte), sobre a densidade e a energia média dos elétrons, visando otimizar o processo de conversão do naftaleno na TPM. O MN inclui uma função de distribuição de energia de elétrons (FDEE) independente da pressão escolhida para a TPM, com a adição de naftaleno, e com o cálculo da secção de choque baseado na equação de comparação para magnitude relativa da secção de choque elástica e inelástica [HAWKES et al, 2007]. O cálculo da secção de choque inclui a simulação da secção de choque elástica para colisões elétron-molécula, que foi considerada como prevalecente na TPM [SU et al, 2014], utilizando um modelo de átomo independente com modelo de potencial estático - polarizado [MOZEJKO et al, 2002].

#### 4.3.1 Modelo de simulação

O modelo proposto por [NAM et al, 2009] consiste em avaliar as equações de continuidade média espacial para cada espécie, incluindo o naftaleno. A energia limiar das reações do naftaleno são determinadas de acordo com [POVEDA et al, 2010] e apresentadas na tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Grupo de reações do naftaleno baseado nos estados eletrônicos e de energia

Nº	Reação	Estado eletrônico e simetria	Limiar de Energia
1	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow C_{10}H_8 + e^-$	$S_0(\tilde{X}^1A_k)$	0.0
2	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow C_{10}H_8 + e^-$	$S_1(\tilde{A}_1B_{3u})$	3.96
3	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow C_{10}H_8 + e^-$	$S_2(\tilde{B}^1B_{2u})$	4.34
4	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow C_{10}H_8 + e^-$	$S_3$	5.62
5	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow C_{10}H_8 + e^-$	$S_4$	5.98
6	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^+ + 2e^-$	$D_0(\tilde{X}^2A_U)$	8.14
7	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_1(\tilde{A}_1^2B_{1u})$	8.84
8	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_2$	9.96
9	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_3$	10.81
10	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_4$	11.37
11	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_5$	12.14
12	$C_{10}H_8 + e^- \rightarrow (C_{10}H_8)^* + e^-$	$D_6$	12.66

Para a TPM com ar e com adições de naftaleno, estas equações podem ser reescritas como:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_e}{dt} &= K_{N25} \cdot n_e \cdot n_{N2} + (K_{O14} - K_{O9}) \cdot n_e \cdot n_{O2} - K_{O16} \cdot n_e \cdot n_{O_2^+} + K_{O17} \cdot n_e \cdot n_{O^-} + \\
&+ K_{O19} \cdot n_{O_2^+} \cdot n_{O^-} + K_{C_{10}H_8} \cdot n_e \cdot n_{C_{10}H_8} , \\
\frac{dn_{O_2^+}}{dt} &= K_{O14} \cdot n_e \cdot n_{O2} - K_{O16} \cdot n_e \cdot n_{O_2^+} - K_{O18} \cdot n_{O^-} \cdot n_{O_2^+} , \\
\frac{dn_{O^-}}{dt} &= K_{O9} \cdot n_e \cdot n_{O2} - K_{O16} \cdot n_e \cdot n_{O_2^+} - K_{O18} \cdot n_{O^-} \cdot n_{O_2^+} - K_{O17} \cdot n_e \cdot n_{O^-} - K_{O19} \cdot n_{O_2^+} \cdot n_{O^-} , \\
\frac{dn_{O2}}{dt} &= - \left( \sum_{i=O11}^{O15} K_i^{O2} + \tilde{K}_{O9} \right) \cdot n_e \cdot n_{O2} + K_{O18} \cdot n_{O^-} \cdot n_{O_2^+} \\
\frac{dn_{N2}}{dt} &= -K_{N25} \cdot n_e \cdot n_{N2} \\
\frac{dn_{C_{10}H_8}}{dt} &= -K_{C_{10}H_8}^{11} \cdot n_e \cdot n_{C_{10}H_8} \\
\frac{d(n_e \cdot \langle e \rangle)}{dt} &= P_{abs} - \left( \tilde{K}_{O1} + \sum_{i=O2, i \neq 9}^{O15} \varepsilon_i \cdot K_i + \tilde{K}_{O9} \right) \cdot n_e \cdot n_{O2} - \left( \tilde{K}_{N1} + \sum_{i=N2}^{N25} \varepsilon_i \cdot K_i \right) \cdot n_e \cdot n_{N2} - \\
&- \left( \tilde{K}_{C_{10}H_8}^1 + \sum_{i=2}^{11} \varepsilon_{C_{10}H_8}^i \cdot K_{C_{10}H_8}^i \right) \cdot n_e \cdot n_{C_{10}H_8} ,
\end{aligned} \tag{4.12}$$

onde  $n_e$ ,  $n_{N2}$ ,  $n_{O2}$ , e  $n_{C_{10}H_8}$  são as densidades de elétrons de  $N_2$ ,  $O_2$ , e  $C_{10}H_8$ , respectivamente;  $n_{O_2^+}$  e  $n_{O^-}$  são as densidades de  $O_2^+$  e  $O^-$ ;  $\langle e \rangle$  – energia média dos elétrons,

que pode ser expressa como  $\langle e \rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B T_{ef}$ , na qual  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_{ef}$  é a temperatura efetiva de elétrons.  $P_{abs}$  é a potência absorvida,  $\varepsilon_i$  e  $K_i$  ( $i=N2-N25$  e  $i=O2-O15$  estão apresentados em tabelas [NAM et al, 2009]) são a energia limiar e coeficiente de taxa de reação para reação de oxigênio e de nitrogênio.  $K_i^{O2}$  ( $i=O11-O15$ ) é a constante das taxas de reação de 11-15, que são apresentadas em tabelas [NAM et al, 2009],  $\tilde{K}_i$  ( $i=N1$  e  $O1$ ) e  $\tilde{K}_{O9}$  são os coeficientes de taxa de transferência de energia das transferências de momento e dos processos de colisão dissociativos, respectivamente. As constantes de taxas ( $K_i$ ,  $K_i^{O2}$ ,  $\tilde{K}_i$ ) são definidas por [NAM et al, 2009]. Todas as designações de constantes de reações similares foram tomadas como as do artigo [NAM et al, 2009].  $\varepsilon_{C_{10}H_8}^i$  é a energia limiar, que é determinada em [POVEDA et al, 2010].  $\tilde{K}_{C_{10}H_8}^1$ ,  $K_{C_{10}H_8}^i$  são os coeficientes de velocidade de reação de reações de ionização de naftaleno, definidos para reações com naftaleno da mesma forma, com coeficientes de taxa de reação de oxigênio e nitrogênio [NAM et al, 2009]

$$K_{C_{10}H_8}^i = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot \varepsilon}{m_e}} \cdot \sigma_{C_{10}H_8}^i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad i=2-11, \quad (4.13)$$

$$K_{C_{10}H_8}^1 = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot \varepsilon}{m_e}} \cdot \sigma_{C_{10}H_8}^i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad i=1,$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $m_e$  é a massa do elétron,  $\varepsilon$  é a energia do elétron,  $\sigma_{C_{10}H_8}^i$  é a seção de choque colisional para o naftaleno.  $f(\varepsilon)$  é a EEDF normalizada, definida num espaço de velocidades isotrópico [NAM et al, 2009] como:

$$f(\varepsilon) = \frac{\chi}{\langle e \rangle^{3/2}} \cdot \frac{\left[ \Gamma\left(\frac{5}{2\chi}\right) \right]^{3/2}}{\left[ \Gamma\left(\frac{3}{2\chi}\right) \right]^{5/2}} \varepsilon^{1/2} \exp \left[ - \frac{\left( \Gamma\left(\frac{5}{2\chi}\right) \cdot \varepsilon \right)^\chi}{\left( \Gamma\left(\frac{3}{2\chi}\right) \cdot \langle e \rangle \right)^\chi} \right] \quad (4.14)$$

onde  $\chi$  é um parâmetro fracamente dependente da pressão e pode depender da frequência do campo de micro-ondas [NAM et al, 2009]. Para uma FDEE Maxwelliana, o parâmetro é  $\chi = 1$ , para FDEE de Druyvesteyn,  $\chi = 2$ . Para a TPM em ar utilizada na pesquisa [NAM et al, 2009], o parâmetro  $\chi$  foi determinado como 0,99.  $\Gamma$  é a função Gama definida por:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \exp(-t) dt \quad (4.15)$$

### 4.3.2 Definição da seção de choque

A seção de choque de colisão para  $C_{10}H_8$ ,  $O_2$  e  $N_2$  pode ser determinada com base na integração sobre todos os ângulos de dispersão, como em [HAWKES et al, 2007], e após a comparação com a magnitude relativa das seções de choque elásticas e inelásticas. Por fim, a equação da seção de choque colisional  $\sigma_i$ , para as moléculas de  $O_2$  e  $N_2$ , pode ser escrita como,

$$\sigma_i = l \cdot \sigma_e \cdot \frac{2}{Z} \cdot \ln\left(\frac{2}{\bar{\theta}_\varepsilon}\right) \quad (4.16)$$

onde  $\sigma_e$  é a seção de choque elástica,  $Z$  é o número atômico das moléculas,  $l$  é o número de átomos das moléculas;  $\bar{\theta}_\varepsilon$  é o ângulo Bethe-ridge, definido por [HAWKES et al, 2007],

$$\bar{\theta}_\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \quad (4.17)$$

onde  $\Delta\varepsilon$  é a energia perdida na colisão, que pode ser aproximada a energia limiar de dissociação ou de ionização,  $\varepsilon$  é a energia de colisão dos elétrons.

A equação da seção de choque colisional das moléculas de  $C_{10}H_8$  ( $\sigma_{C_{10}H_8}^i$ ), pode ser escrita como:

$$\sigma_{C_{10}H_8}^i = l_C \cdot \sigma_C^e \cdot \frac{2}{Z_C} \cdot \ln\left(\frac{2}{\bar{\theta}_\varepsilon^C}\right) + l_H \cdot \sigma_H^e \cdot \frac{2}{Z_H} \cdot \ln\left(\frac{2}{\bar{\theta}_\varepsilon^H}\right) \quad (4.18)$$

na qual  $l_C$  é o número de átomos de carbono na molécula de  $C_{10}H_8$ ,  $l_H$  é o número de átomos de hidrogênio na molécula de  $C_{10}H_8$ ,  $\sigma_C^e$  e  $\sigma_H^e$  é a seção de choque elástica dos átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente,  $Z_C$  e  $Z_H$  são os números atômicos das moléculas de carbono e de hidrogênio, respectivamente,  $\bar{\theta}_\varepsilon^C$  e  $\bar{\theta}_\varepsilon^H$  são os ângulos de Bethe-ridge para moléculas de carbono e hidrogênio, respectivamente.

A seção de choque de colisão elástica pode ser calculada de acordo com o modelo de átomo independente [HAWKES et al, 2007; MOTT et al, 1965] com o modelo de potencial estático-polarizado. Nesta aproximação [HAWKES et al, 2007], o problema da colisão entre elétron-molécula é reduzido para o problema de colisão entre elétron- átomo sob as seguintes condições: cada átomo da molécula se dispersa de forma independente, qualquer redistribuição de elétrons atômicos devido à ligação molecular não é importante de modo que cada átomo é disperso como se fosse livre, a dispersão múltipla dentro das moléculas não é considerada. De acordo com os pressupostos acima, a seção de choque integrada (SCI) pode ser definida como [MOZEJKO et al, 2002],

$$\sigma^e(\varepsilon) = \frac{4\pi}{k} \cdot \sum_{i=1}^N \text{Im} f_i(\theta = 0, k) \quad (4.19)$$

onde  $k$  é o número de onda do elétron incidente,  $f(\theta = 0, k)$  é a amplitude de dispersão para a dispersão de elétrons para o ângulo  $\theta = 0$ ,  $N$  é o número de átomos da molécula.

A amplitude de dispersão  $f(\theta, k)$  pode ser definida pela fórmula encontrada em [MOZEJKO et al, 2002], escrita geralmente como,

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2 \cdot i \cdot k} \cdot \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2 \cdot l + 1) \cdot (e^{2 \cdot i \cdot \delta_l} - 1) \cdot P_l(\cos \theta) \quad (4.20)$$

onde  $l$  é o número de cálculos de acordo com as recomendações de [MOZEJKO et al, 2002],  $l_{\max} = 100$ ,  $\delta_l$  é o a defasagem dispersiva,  $P_l(\cos \theta)$  são os polinômios de Legendre.

Depois de multiplicar o somatório da eq. (4.19) pelo fator  $\frac{1}{2 \cdot i \cdot k}$  e realizar transformações algébricas com números complexos, assim como substituir (4.20) em (4.19), a SCI, definida pela eq. (4.19) pode ser reescrita como:

$$\sigma^e(\varepsilon) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\pi}{k^2} \cdot \left( \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2 \cdot l + 1) \cdot P_l(1) \cdot (1 - \cos(2 \cdot \delta_l)) \right) \right) \quad (4.21)$$

Para calcular o valor da defasagem  $\delta_l$  que é incluída na equação (4.21), foi desenvolvida uma nova fórmula baseada em análises da resolução da equação de Schrodinger radial.

Geralmente, como foi escrito em [MOZEJKO et al, 2002], a defasagem  $\delta_l$  é associada com a forma assintótica da função de onda  $u_l(r)$  por,

$$\tan \delta_l = \frac{B_l}{A_l} \quad (4.22)$$

onde  $A_l$ ,  $B_l$  são multiplicadores das condições de contorno da função de onda  $u_l(r)$

$$u_l(0)=0, \quad u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot r) - B_l \cdot \hat{n}_l(k \cdot r)) \quad (4.23)$$

da equação de Schrodinger radial, apresentada em [MOZEJKO et al, 2002]

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} + k^2 - 2 \cdot \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (V_{stat}(r) + V_{polar}(r)) \right] \cdot u_l(r) = 0 \quad (4.24)$$

Nas equações (4.23) e (4.24),  $\hat{j}_l(k \cdot r)$  e  $\hat{n}_l(k \cdot r)$  são as funções esféricas de Bessel - Riccati e Neumann - Riccati, respectivamente,  $V_{stat}(r)$  é o potencial estático do átomo,  $V_{polar}(r)$  é o potencial de polarização do átomo. O potencial estático  $V_{stat}(r)$  pode ser determinado seguindo os procedimentos descritos por Salvat et al. [SALVAT et al, 1987]

$$V_{stat}(r) = -\frac{Z}{r} \cdot \left( \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-\alpha_i \cdot r) \right) \quad (4.25)$$

onde  $Z$  é a carga nuclear,  $A_i$  e  $\alpha_i$  são parâmetros determinados por um procedimento de ajuste analítico para dados auto-consistente de Dirac-Hartree-Fock-Slater [SALVAT et al, 1987]. O potencial de polarização é determinado na forma proposta por Padial et al. [PADIAL et al, 1984] e posteriormente, especificada por Pedrew e Zunger [PERDEW et al, 1981]

$$V_{polar}(r) = \begin{cases} 0.0311 \cdot \ln(r) - 0.0584 + 0.00133 \cdot r \cdot \ln(r) - 0.0084 \cdot r, & r < 1 \\ -0.1423 \cdot \left( 1 + \frac{7}{6} \cdot 1.0529 \cdot r^{1/2} + \frac{4}{3} \cdot 0.3334 \cdot r \right) \\ \frac{1}{(1 + 1.0529 \cdot r^{1/2} + 0.3334 \cdot r)}, & r \geq 1 \end{cases} \quad (4.26)$$

sabendo que  $u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot r) - B_l \cdot \hat{n}_l(k \cdot r)$ , podemos escrever:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{d^2}{dr^2} u_l(r) = A_l \cdot \hat{j}_l''(k \cdot r) - B_l \cdot \hat{n}_l''(k \cdot r) \quad (4.27)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} = p \quad (4.28)$$

onde  $l \rightarrow \infty$  quando  $r \rightarrow \infty$  e  $p$  é um valor limite,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} k^2 u_l(r) = [A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot r) - B_l \cdot \hat{n}_l(k \cdot r)] \cdot k^2 \quad (4.29)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (2 \cdot [V_{stat}(r) + V_{polar}(r)] u_l(r)) = 2 \cdot V \cdot [A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot r) - B_l \cdot \hat{n}_l(k \cdot r)] \quad (4.30)$$

no qual  $V = [V_{stat}(r) + V_{polar}(r)]$ .

Tomando-se o infinito como a uma distância limitada suficientemente grande  $d$  para o tamanho do átomo,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r = d, d \gg s \quad (4.31)$$

no qual  $s$  – é o tamanho de um átomo.

Levando em consideração as eqs. (4.27)-(4.31), a equação de Schrodinger (4.24) pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} & A_l \cdot j_l''(k \cdot d) - B_l \hat{n}_l''(k \cdot d) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \frac{l \cdot (l+1)}{d^2} \cdot (A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot d) - B_l \hat{n}_l(k \cdot d)) + k^2 \cdot [A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot d) - B_l \hat{n}_l(k \cdot d)] - \\ & - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot 2 \cdot [V_{stat}(d) + V_{polar}(d)] \cdot (A_l \cdot \hat{j}_l(k \cdot d) - B_l \hat{n}_l(k \cdot d)) = 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Dividindo todas as partes da eq. (4.32) por  $A_l$ , obtêm-se

$$\begin{aligned} & j_l''(k \cdot d) - \tan(\delta_l) \cdot \hat{n}_l''(k \cdot d) - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \frac{l \cdot (l+1)}{d^2} \cdot (\hat{j}_l(k \cdot d) - \tan(\delta_l) \cdot \hat{n}_l(k \cdot d)) + \\ & + k^2 \cdot [\hat{j}_l(k \cdot d) - \tan(\delta_l) \cdot \hat{n}_l(k \cdot d)] - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot 2 \cdot [V_{stat}(d) + V_{polar}(d)] \cdot (\hat{j}_l(k \cdot d) - \tan(\delta_l) \cdot \hat{n}_l(k \cdot d)) = 0 \end{aligned} \quad (4.33)$$

Consequentemente,  $\tan \delta_l$  pode ser escrita como,

$$\tan \delta_l = \frac{\hat{j}_l(k \cdot d) \cdot \left[ k^2 - \frac{2 \cdot m \cdot l \cdot (l+1)}{\hbar^2} - \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot 2 \cdot [V_{stat}(d) + V_{polar}(d)] - j''(k \cdot d) \right]}{\frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot \frac{l \cdot (l+1)}{d^2} \cdot \hat{n}_l(k \cdot d) - \hat{n}_l''(k \cdot d) - k^2 \cdot \hat{n}_l(k \cdot d) + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot 2 \cdot [V_{stat}(d) + V_{polar}(d)] \cdot \hat{n}_l(k \cdot d)} \quad (4.34)$$

A equação (4.34) determina a defasagem dispersiva  $\delta_l$ . Baseado na defasagem  $\delta_l$  foi calculada a SCI  $\sigma^e(\varepsilon)$  e então, foi obtida a seção de choque colisional  $\sigma_i$  para moléculas de  $O_2$  e  $N_2$  de acordo com a eq. (4.16). A seção de choque collisional para moléculas de  $C_{10}H_8$  mediante a expressão (4.18). Baseados na secção de choque colisional para as moléculas de  $O_2$ ,  $N_2$  e  $C_{10}H_8$ , e na FDEE (4.14), são determinados os coeficientes de taxa de reação  $K_i$ ,  $K_i^{O_2}$ ,  $\tilde{K}_i$  para moléculas de  $O_2$ , e  $N_2$  que foram definidas por [NAM et al, 2009]. As taxas dos coeficientes de reação  $\tilde{K}_{C_{10}H_8}^1$ ,  $K_{C_{10}H_8}^i$  para moléculas de  $C_{10}H_8$ , foram calculadas de acordo com a eq. (4.13). As taxas dos coeficientes de reação  $K_i$ ,  $K_i^{O_2}$ ,  $\tilde{K}_i$ ,  $\tilde{K}_{C_{10}H_8}^1$ ,  $K_{C_{10}H_8}^i$  foram substituídas no MN para determinação das densidades  $n_e$ ,  $n_{N_2}$ ,  $n_{O_2}$ ,  $n_{C_{10}H_8}$ ,  $n_{O_2^+}$ ,  $n_{O^-}$ . A taxa de conversão (CR) das moléculas de  $C_{10}H_8$  pode ser aferida conforme o estudo apresentado em [NUNNALLY et al, 2014] e dado pela eq. (4.35)

$$CR_{C_{10}H_8} = \frac{[C_{10}H_8]_{in} - [C_{10}H_8]_{out}}{[C_{10}H_8]_{in}} \times 100\% \quad (4.35)$$

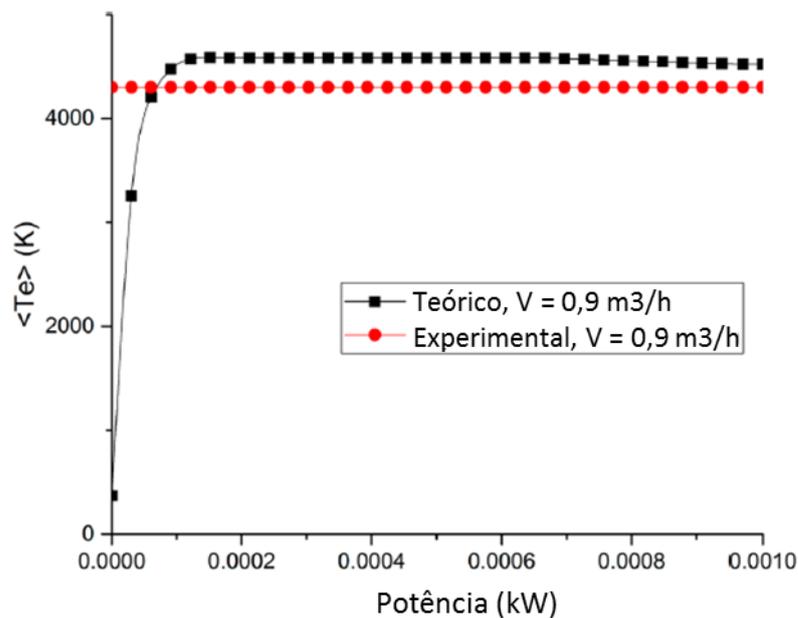
onde  $[C_{10}H_8]_{in}$  – é a concentração de entrada do naftaleno,  $g/m^3$ ;  $[C_{10}H_8]_{out}$  – é a concentração de saída do naftaleno,  $g/m^3$ .

### 4.3.3 Metodologia para a simulação

Para a validação dos resultados simulados, é realizada uma comparação entre a temperatura média dos elétrons calculada e a medida experimentalmente. O aparato experimental é descrito no item 3.1 desta tese. Os experimentos foram realizados com uma potência de micro-ondas fixa em 1,75 kW. A composição do gás de entrada é  $N_2 = 79.11\%$ ;  $O_2 = 19.4\%$ ;  $Ar = 0.43\%$ ;  $H_2O = 0.3\%$ ;  $CO_2 = 0.2\%$ ;  $C_{10}H_8 = 0.56\%$  ( $\sim 27 g/m^3$ ).

A temperatura média dos elétrons  $\langle Te \rangle$  foi calculada para o fluxo de gás de arraste de  $0,9 m^3/h$  através da determinação da energia média dos elétrons  $\langle e \rangle$ , obtida da resolução do MN do sistema de equações diferenciais (4.12). Com o objetivo de obter a energia média dos

elétrons  $\langle e \rangle$ , a qual foi incluída no sistema diferencial das eqs. (4.12), sua solução deve ser obtida, tendo sido determinado todos os parâmetros do lado direito do sistema de eqs. (4.12), incluindo suas condições de contorno. Para realizar estes cálculos, foi desenvolvido um *software* especial (NaphIonCrack 1.0), baseado no método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Com isto, a energia média de elétrons  $\langle e \rangle$ , usada na última equação do sistema de equações diferenciais (4.12), foi substituída na equação para a determinação da FDEE (eq. 4.14) e, da mesma forma, nas fórmulas das funções dos coeficientes para taxas de reação, de acordo com as fórmulas definidas pela ref. [NAM et al, 2009] e a eq. (4.13). Com o intuito de reduzir o tempo dos cálculos, sugere-se o uso de aproximações polinomiais cúbicas para as curvas de seção de choque com o parâmetro R-quadrado sendo  $R^2=99\%$ , obtido com base nas secções de choque colisionais calculadas para cada espécie ( $O_2$ ,  $N_2$  e  $C_{10}H_8$ ) do gás de arraste. As aproximações polinomiais são apresentadas adiante. A temperatura do gás no núcleo do plasma, utilizada para avaliar a temperatura de elétrons foi apresentada no item 4.1.1 desta tese. A comparação entre os resultados obtidos por simulação e experimentalmente para a temperatura média de elétrons é apresentada na Figura 4.37.



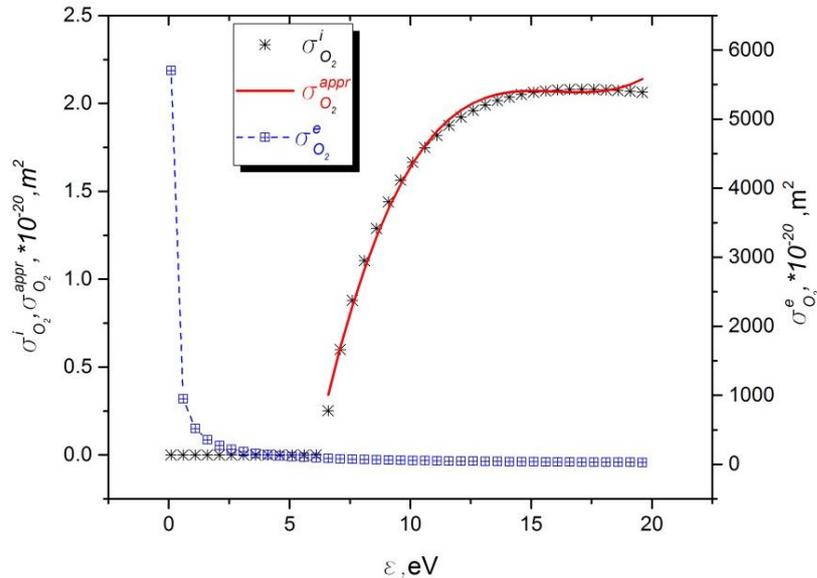
**Figura 4.37.** Temperatura média de elétrons calculada (4583 K) e medida (4300 K).

Uma análise dos resultados da Figura 4.37 mostra uma boa concordância entre a temperatura média de elétrons calculada e a medida (~94%).

Após a validação do MN, foram avaliados alguns efeitos da TPM sobre o MN, tais como o efeito do aumento da potência de micro-ondas e o aumento na pressão do gás de entrada no reator, bem como a conversão do naftaleno através da ionização das moléculas na TPM.

#### 4.3.4 Cálculos da seção de choque

As Figuras 4.38, 4.39 e 4.40 apresentam a seção de choque elástica integrada (ICS),  $\sigma^e(\varepsilon)$ ; seção de choque colisional  $\sigma^i(\varepsilon)$  (que trata da dissociação e ionização das moléculas), e a aproximação polinomial da seção de choque colisional  $\sigma^{appr}(\varepsilon)$  para  $O_2$ ,  $N_2$ , e  $C_{10}H_8$ , respectivamente.

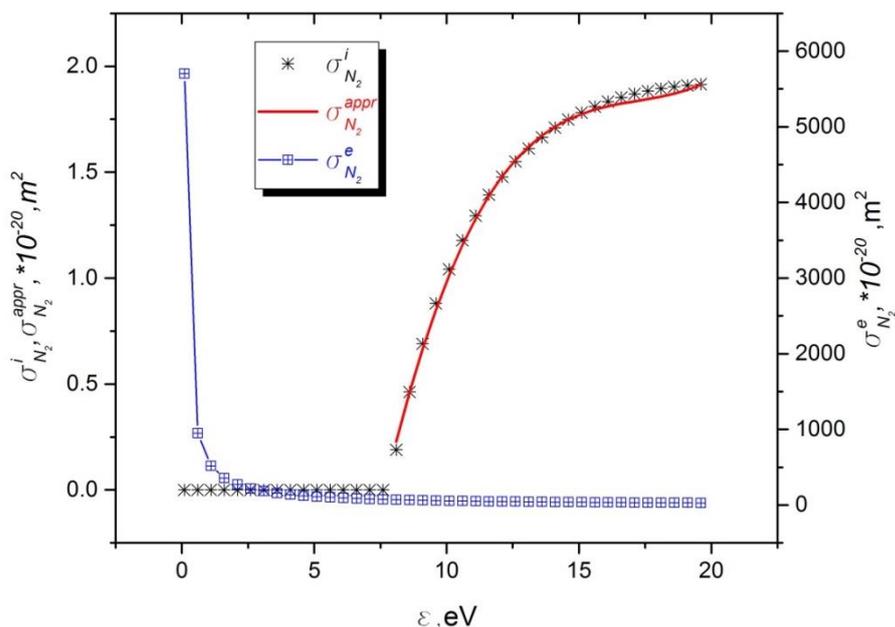


**Figura 4.38.** Seção de choque elástica integrada (ICS)  $\sigma^e(\varepsilon)$ , seção de choque colisional  $\sigma^i(\varepsilon)$  e aproximação polinomial da seção de choque colisional  $\sigma^{appr}(\varepsilon)$  para as moléculas de  $O_2$  em uma TPM.

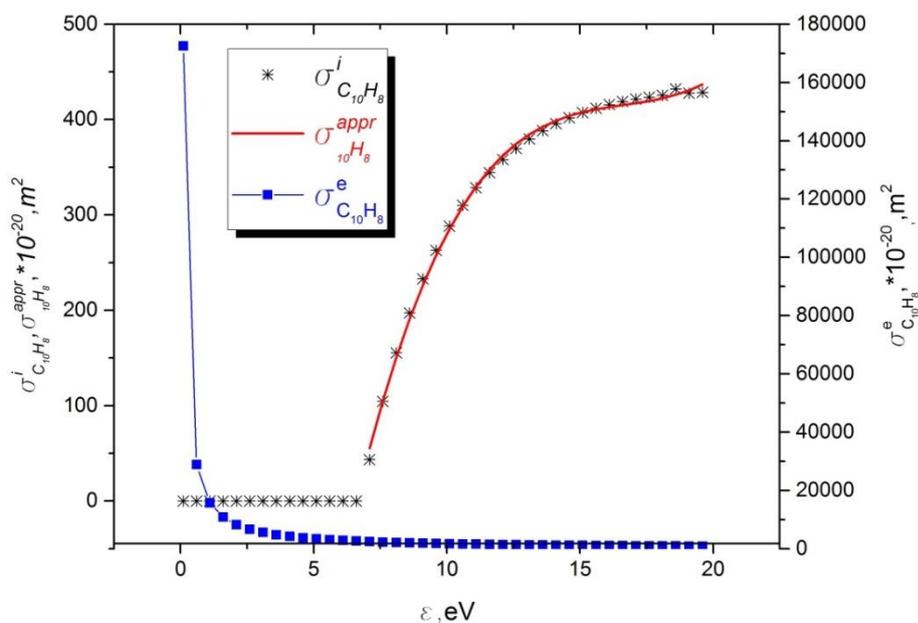
A análise dos resultados apresentados nas 4.38, 4.39 e 4.40, indicaram que a ICS  $\sigma^e(\varepsilon)$  para moléculas de  $O_2$ ,  $N_2$ , e  $C_{10}H_8$ , diminuiram rapidamente com a energia de elétrons  $\varepsilon$ . Com isto, a ICS elástica de  $N_2$  e  $O_2$  tornaram-se indistinguíveis. Os valores máximos para a ICS elástica alcançaram cerca de  $5,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ , em seguida, foram rapidamente reduzidos para os valores de cerca de  $2,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ .

As seções de choque colisionais para as moléculas de  $N_2$ ,  $O_2$ , e  $C_{10}H_8$  são diferentes das SCI elásticas no que diz respeito ao seu caráter de avaliação. Até as energias de 6,6 eV, 8,1 eV, e 7,1 eV para as moléculas de  $O_2$ ,  $N_2$  e  $C_{10}H_8$ , respectivamente, as seções de choque

colisionais  $\sigma_{N_2}^i, \sigma_{O_2}^i, \sigma_{C_{10}H_8}^i$  são iguais a zero, e então aumentam monotonamente para os valores de  $2,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ,  $1,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  e  $400 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  para moléculas de  $O_2$ ,  $N_2$  e  $C_{10}H_8$ , respectivamente.



**Figura 4.39.** Seção de choque elástica integrada  $\sigma^e(\epsilon)$ , seção de choque colisional  $\sigma^i(\epsilon)$  e aproximação polinomial da seção de choque colisional  $\sigma^{appr}(\epsilon)$  para as moléculas de  $N_2$  em uma TPM.



**Figura 4.40.** Seção de choque elástica integrada  $\sigma^e(\epsilon)$ , seção de choque colisional  $\sigma^i(\epsilon)$  e aproximação polinomial da seção de choque colisional  $\sigma^{appr}(\epsilon)$  para as moléculas de  $C_{10}H_8$  em uma TPM.

Depois do valor de energia de elétrons de 15 eV, o aumento do valor da seção de choque colisional é descontinuado. As ICS elásticas e as seções de choque colisionais se aproximam uma da outra, excedendo significativamente os valores obtidos no intervalo de 0-20 eV. Baseados nos resultados obtidos para moléculas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (Fig. 4.38 e Fig.4.39) foi calculada a frequência colisional  $\nu_i$  para as moléculas de ar, e posteriormente comparada às frequências colisionais para o oxigênio e nitrogênio, apresentadas por Nam e Venboncoeur [NAM et al, 2009]. Os resultados dessa comparação indicaram valores de aproximadamente  $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  para as moléculas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, que estão próximos dos valores calculados no presente trabalho ( $6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  e  $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  para moléculas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente). Dos resultados obtidos conclui-se que o método de cálculo da seção de choque colisional proposto aqui, tem a mesma ordem de grandeza para os valores correspondentes encontrados no modelo numérico, já bem estabelecido na literatura [NAM et al, 2009].

As figuras 4.38, 4.39 e 4.40 apresentam a seção de choque colisional com uma aproximação polinomial cúbica  $\sigma^{appr}(\epsilon)$  para moléculas de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, e C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, respectivamente. .

Para as moléculas de O<sub>2</sub>, a função polinomial foi definida como:

$$\sigma_{O_2}^{appr}(\epsilon) = -6.56394 + 1.62543 \cdot \epsilon - 0.10163 \cdot \epsilon^2 + 0.00211 \cdot \epsilon^3, R^2 = 0.99 \quad (4.36)$$

Para moléculas de N<sub>2</sub>, a função polinomial foi definida como:

$$\sigma_{N_2}^{appr}(\epsilon) = -8.09262 + 1.68984 \cdot \epsilon - 0.09702 \cdot \epsilon^2 + 0.00188 \cdot \epsilon^3, R^2 = 0.99 \quad (4.37)$$

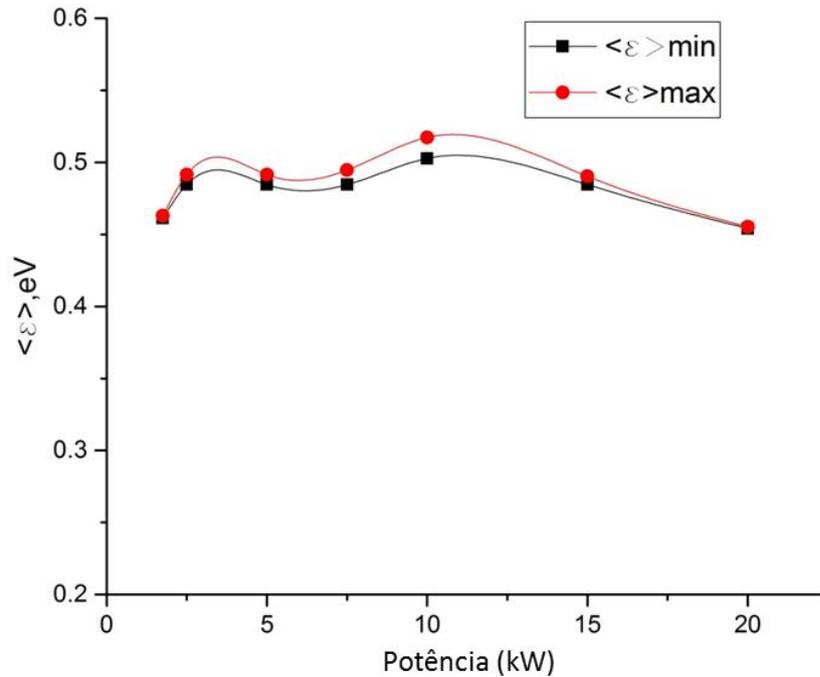
Para moléculas de C<sub>10</sub> H<sub>8</sub>, a função polinomial foi definida como:

$$\sigma_{C_{10}H_8}^{appr}(\epsilon) = -1354.81143 + 310.94258 \cdot \epsilon - 18.43819 \cdot \epsilon^2 + 0.36928 \cdot \epsilon^3, R^2 = 0.99 \quad (4.38)$$

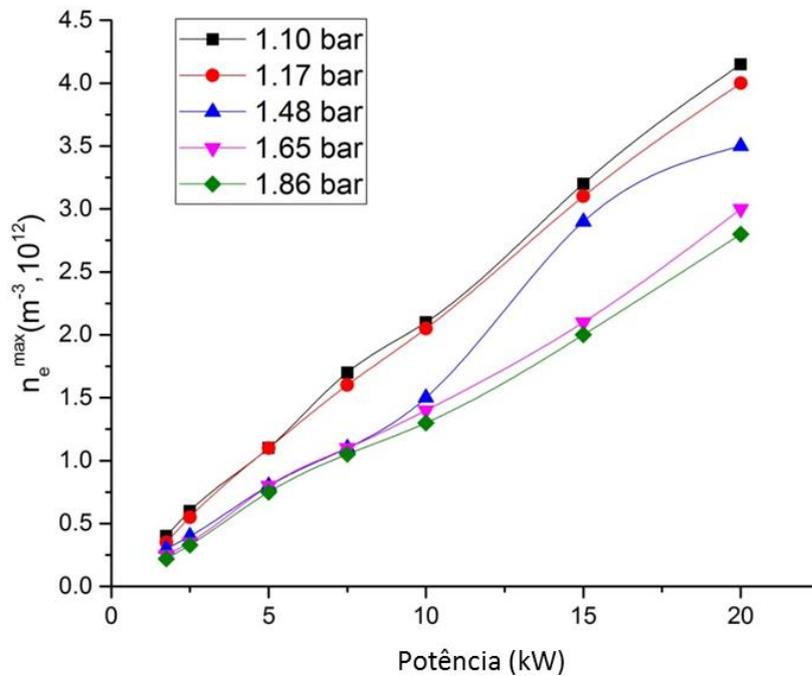
#### 4.3.5 Efeito do aumento de potência no MN

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam os efeitos do aumento da potência de micro-ondas (no intervalo de 1,75-20 kW) sobre a densidade de elétrons para diferentes pressões e sobre a energia média dos elétrons, respectivamente. O resultado apresentado na Figura 4.41, evidencia que não há efeito significativo na energia média de elétrons mediante o aumento da

potência de micro-ondas. Este efeito também foi observado por outros autores [SU et al, 2014]. Entretanto, o aumento da potência de micro-ondas conduz a um crescimento da densidade de elétrons (Fig. 4.42).



**Figura 4.41.** Efeito do aumento da potência na energia média de elétrons.



**Figura 4.42.** Efeito do aumento da potência nas densidades máxima de elétrons a diferentes pressões.

Isto pode ser explicado pelo fato de que a densidade de elétrons é significativamente inferior às densidades de outras espécies (gases neutros e naftaleno). Assim os elétrons com elevada energia, obtida através do aumento da potência de micro-ondas, perdem rapidamente a sua energia durante colisões com espécies neutras, incluindo um volume adicional de gás de arraste no núcleo da TPM aumentando, com isto, a densidade de elétrons na TPM [SU et al, 2014]. Os efeitos do aumento do comprimento e do diâmetro do plasma foram também detectados experimentalmente [SU et al, 2014]. Portanto, apesar do aumento de potência elevar os valores da densidade de elétrons  $(0,5-4,5) \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ , a energia média de elétrons permaneceu aproximadamente constante porque os elétrons (com energia adicional), que estão contidos em um volume em que a densidade de elétrons é predominante, perdem energia rapidamente devido a colisões de alta frequência com outras partículas. Observa-se, ainda, que o aumento da pressão na afeta de forma significativa a densidade de elétrons, quando a potência de micro-ondas também é aumentada, como mostra a Figura 4.42.

#### 4.3.6 O efeito do aumento da pressão no MN

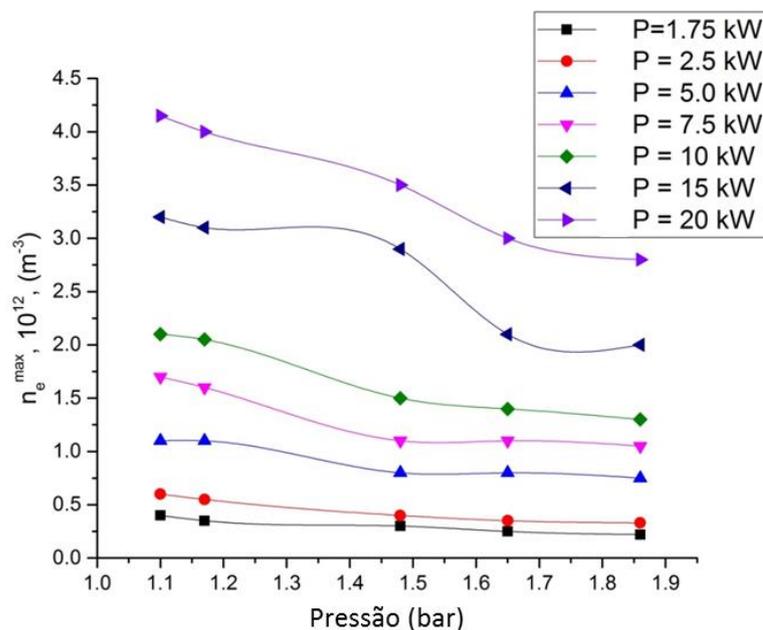
As Figuras 4.43 e 4.44 apresentam os resultados das simulações do efeito do aumento da pressão no fluxo de gás de arraste (1,10-1,86 bar). Os resultados simulados mostraram um efeito significativo sobre a densidade de elétrons apenas quando a potência de micro-ondas é superior a 7,5 kW.

O crescimento da pressão no fluxo de gás de arraste não tem qualquer influência na energia média de elétrons. O aumento da pressão conduz a um aumento da densidade do fluxo de partículas e da frequência de colisão, incluindo os elétrons.

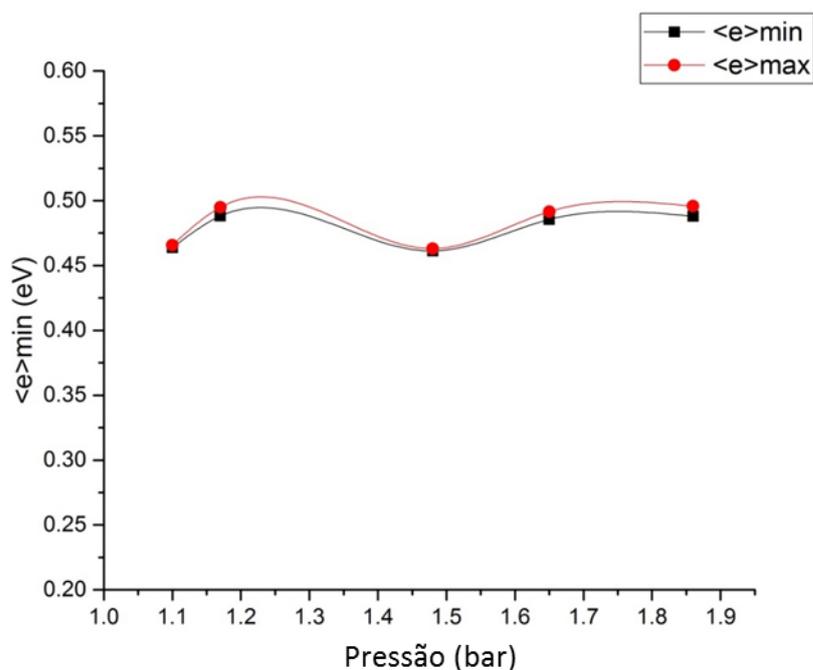
Assim, o comprimento e o diâmetro do núcleo de plasma foram reduzidos [SU et al, 2014], mantendo-se constante, porém, a temperatura do gás dentro do ETL na TPM. O aumento da potência à baixas pressões (Figura 4.45) favorece o aumento da quantidade de elétrons livres. Para potências no intervalo de 7,5 -20 kW, a quantidade de elétrons livres também é maior. Mas, o aumento da quantidade de elétrons livres devido a maior potência de micro-ondas, é mais rapidamente suprimida pelo aumento adicional da pressão (de 1,10 até 1,86 bar) em comparação com a quantidade de elétrons gerados por plasmas de baixa potência (menores que 7,5 kW). Este fato é retratado através de diferentes inclinações das curvas de densidades de elétrons em várias potências de plasma (1,75-20 kW).

Além disso, o aumento da pressão no intervalo de (1,10-1,86 bar) não corresponde ao surgimento de elétrons com uma energia adicional, ao contrário do efeito observado com o

aumento da potência, descrito acima. Por conseguinte, a barra de erros encontrada não foi maior que 250 K.



**Figura 4.43.** Efeito do aumento de pressão na densidade máxima de elétrons à diferentes potências de micro-ondas.



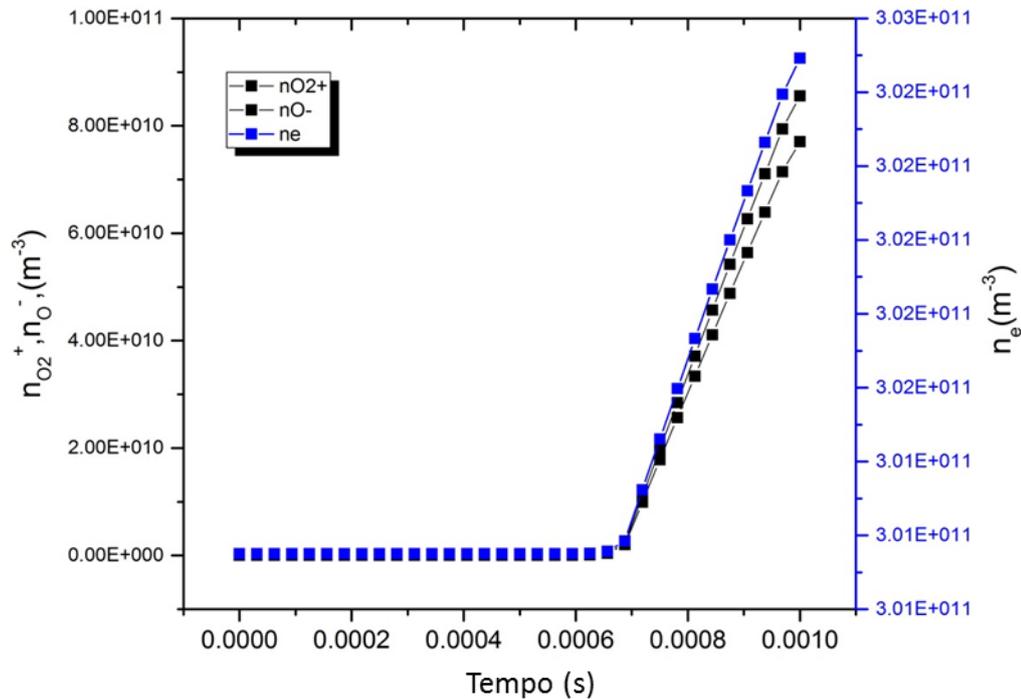
**Figura 4.44.** Efeito do aumento da pressão sobre a energia média dos elétrons

### 4.3.7 Avaliação da possibilidade de conversão de naftaleno através da ionização das moléculas numa TPM

A taxa de conversão das moléculas de  $C_{10}H_8$  ( $CR_{C_{10}H_8}$ ) foi obtida com base na Eq. 4.35. De acordo com essa equação, o valor da taxa  $CR_{C_{10}H_8}$  depende do naftaleno consumido devido à ionização, baseado na sexta equação do sistema de equações diferenciais (Eq.4.12).

Como mencionado anteriormente, a energia média dos elétrons se mostrou invariante para diferentes características da TPM, como pressão e potência. Disto temos que o principal fator de influência para o valor da  $CR_{C_{10}H_8}$  (Eq. 23), é a densidade de elétrons.

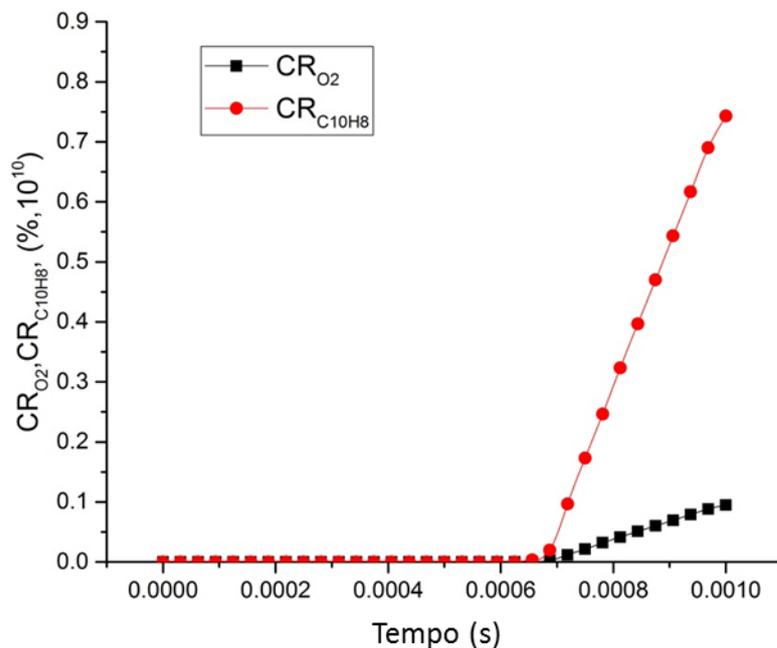
A variação temporal da densidade de elétrons é apresentada na Figura 4.45.



**Figura 4.45.** Evolução temporal da densidade de elétrons para  $O_2^+$  e  $O^-$ .

O tempo de 0,001 s corresponde ao tempo de permanência do gás de arraste na TPM (Figura 4.37). A avaliação dos resultados da densidade de elétrons mostrou que o valor de  $n_e = 3 \cdot 10^{11} m^{-3}$  foi significativamente pequeno em comparação com as densidades de gás neutro, por exemplo,  $10^{19} - 10^{20} m^{-3}$  para moléculas de ar e  $10^{15} - 10^{16} m^{-3}$  para as moléculas de naftaleno. Em consequência disto, a quantidade de elétrons livres com valor médio de energia de elétrons de 0,46 eV não é suficiente para a ionização completa das moléculas de

$C_{10}H_8$  para o tempo de residência escolhido. Portanto, os valores para a taxa de conversão das moléculas de  $C_{10}H_8$  foram muito pequenos, de até  $0.8 \cdot 10^{10}$  %, (Figura 4.46).



**Figura 4.46.** Taxa de conversão (CR) para moléculas de  $C_{10}H_8$  e  $O_2$ .

A taxa de conversão para as moléculas de  $O_2$  foi ainda menor do que a taxa de conversão de moléculas de  $C_{10}H_8$ , com valores de  $0.1 \cdot 10^{-10}$  %. A taxa de reação para moléculas de  $N_2$  não ultrapassou os valores da simulação e foi significativamente menor do que o intervalo mostrado nas Figuras 4.45 e 4.46.

## 5. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de uma tocha de plasma excitado por micro-ondas operando em pressão atmosférica no processo de conversão térmica de naftaleno em gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ). O sistema opera na frequência de 2,45 GHz com potência de descarga máxima de 3 kW. Regimes estáveis de operacionalidade são obtidos nas condições em que a vazão de gás de arraste, a potência total de micro-ondas e a concentração de naftaleno injetada no reator, variam na faixa de  $(0,8 - 1,8) m^3/h$ ,  $(1,5 - 2,5) kW$  e  $(12,7 - 45,9) g/m^3$ , respectivamente.

Baixas vazões de gás de arraste melhoram a eficiência de conversão do naftaleno atingindo valores máximos em torno de 99,3 %, no entanto, reduzem a eficiência energética do processo de conversão em um valor limite de 13,5 g/kWh nas condições investigadas. Este efeito é atribuído à redução do tempo de residência das espécies com o aumento do fluxo. Observa-se também um aumento mais acentuado da temperatura do gás de exaustão na região central do tubo de quartzo do que nas suas extremidades, indicando um estreitamento no perfil radial do plasma. Os resultados das análises realizadas por espectroscopia óptica de emissão mostram que a temperatura do gás, no núcleo da descarga, não é afetada pelo aumento da vazão. A seletividade do  $CO$  e do  $H_2$  se mantém praticamente constante com a variação da vazão (20-25 % e  $\sim 0,5$  %, respectivamente). Já o rendimento de produção de ambas as espécies, assim como a razão  $H_2/CO$ , é intensificada para valores mais elevados de fluxo de gás de arraste. Outra vantagem observada com o aumento do fluxo foi a redução na produção de  $CO_2$  e  $NO_2$ . Fato confirmado pela análise por espectroscopia óptica de emissão. Um regime otimizado do processo de uma forma geral ocorre para uma vazão de ar em torno de  $1,2 m^3/h$ .

O aumento na potência total de micro-ondas melhora a eficiência de conversão do naftaleno em cerca de 10 %, alcançando quase 100 % de conversão para a potência mais elevada (2,5 kW). Contudo, a operação do processo com potências mais altas não parece ser viável, pois este ganho em eficiência de conversão com o aumento da potência ocorre em detrimento de uma perda de quase 50 % na eficiência energética do processo. Verificou-se, ainda, que o aumento da potência promove uma mudança no regime de equilíbrio termodinâmico do plasma. A temperatura do gás no núcleo da descarga, assim como no caso da vazão de gás de arraste, se mostrou invariante ao aumento da potência, de modo que o efeito mais acentuado observado relaciona-se principalmente a expansão da região de plasma

do que à temperatura. Além do fato da eficiência energética ser reduzida com o aumento da potência, o rendimento de produção de CO segue a mesma tendência. Tanto as concentrações relativas de CO<sub>2</sub> quanto de NO<sub>2</sub> se mostraram, praticamente, insensíveis a variação da potência e neste aspecto visando um ganho otimizado no balanço de energia do processo, valores de potência da descarga inferiores a 2,0 kW são sugeridos visando futuras aplicações.

Por outro lado, tanto a eficiência energética do processo quanto a de conversão possuem forte dependência com a concentração de naftaleno injetado no reator. Para valores deste parâmetro no intervalo de 12,7 – 45,9 g/m<sup>3</sup>, a eficiência de conversão e a eficiência energética atingem resultados comparáveis aos obtidos na literatura internacional 97,5 % e 28,85 g/kWh, entretanto, utilizando plasmas de arco deslizante [NUNNALLY et al, 2014]. O rendimento de produção de CO, em patamares da ordem de 89,7 %, também é beneficiado para valores correspondentes da concentração de naftaleno na faixa entre (12,7 – 45,9 g/m<sup>3</sup>). Os resultados de espectroscopia óptica mostram um crescimento da linha de emissão do C(I) em 247,85 nm, indicando que, mesmo com o aumento da concentração de naftaleno, nem todo o carbono gerado pela quebra das suas moléculas reage com as demais espécies participantes do processo.

A dissociação térmica do naftaleno também foi investigada no âmbito de um contexto teórico visando um confronto com os resultados experimentais. Um caminho de reação e cinética de geração de hidrogênio molecular foi apresentado, levando em consideração a suposição do plasma micro-ondas estar em equilíbrio térmico para os valores de vazão de ar na faixa de (0,6 - 1,2) m<sup>3</sup>/h. Com base no regime cinético (Tabela 4.2) foi estabelecido um nível mínimo de temperatura (1573K), (Figura 4.33 e 4.34), o suficiente para a conversão quase completa do naftaleno (maior do que 90%). Isso é possível devido à energia do campo eletromagnético utilizada no aquecimento do volume de gás, fornecendo valores suficientes para a dissociação das ligações do naftaleno.

A determinação da aplicabilidade do conceito de plasma térmico para o estudo do plasma micro-ondas foi avaliada em função da vazão de ar variando na faixa de (0,6 - 1,8) m<sup>3</sup>/h, a uma potência total de descarga de 1,75 kW. A análise dos dados obtidos (Figura 4.36) mostra que o regime cinético (Tabela 4.2) tem uma boa concordância com os resultados experimentais obtidos. Entretanto, par vazões de ar superiores a 1,2 m<sup>3</sup>/h, observa-se uma discrepância significativa (70% de conversão real versus 7% de eficiência teórica) na eficiência de conversão, calculada com base no regime cinético (Tabela 4.2) e a eficiência de

conversão real, medida experimentalmente. Esse fato pode ser explicado por uma mudança do ETL devido à diminuição da temperatura de partículas pesadas e átomos neutros no gás.

Um modelo numérico (MN) para avaliar a conversão do naftaleno através das reações de ionização em uma tocha de plasma micro-ondas (TPM) foi, também, investigado apresentando razoável concordância com os resultados experimentais obtidos. Baseado neste modelo, foram obtidos as densidades de elétrons e de outras partículas ( $O_2^+$ ,  $O^-$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $N_2$  e  $O_2$ ), além de uma estimativa da taxa de conversão das moléculas de  $C_{10}H_8$  em uma TPM de ar devido as reações de ionização. Os resultados mostraram que o impacto dos processos de ionização sobre a taxa de conversão de  $C_{10}H_8$  ( $0,8 \cdot 10^{-10}\%$ ) é drasticamente menor do que a observada devido ao efeito térmico (até 99,36 %), item 4.2 desta tese. Baseado nos estudos das seções de choque de cada espécie do gás de arraste ( $O_2$ ,  $N_2$  e  $C_{10}H_8$ ) é sugerido o uso de aproximações polinomiais cúbicas simplificadas para as correspondentes curvas de seção de choque de ionização. O uso desta metodologia reduz o tempo dispendido para a simulação do MN obtendo-se um fator  $R^2$  em torno de 99 %. O aumento na potência dentro do intervalo de 1,75 – 20 kW eleva a densidade de elétrons de  $(0,5 - 4,5)10^{12} \text{ m}^{-3}$ . Contudo, este efeito é menos significativo com o aumento da pressão dentro do intervalo de 1,10 – 1,86 bar. O aumento na potência de micro-ondas não demonstra afetar a energia média dos elétrons com uma barra de erro de 250 – 350 K. A influência do aumento da pressão da vazão do gás de arraste sobre a densidade de elétrons é evidenciado pela inclinação das curvas para as densidades em diferentes potências de micro-ondas. As inclinações para as curvas das densidades de elétrons são mais acentuadas para potências superiores a 7,5 kW.

De uma forma geral conclui-se que a tocha de plasma por micro-ondas atua de forma eficiente no processo de dissociação do naftaleno. Contudo, para a produção de gás de síntese é necessário um estudo mais aprofundado em relação a composição do gás de arraste. Pois, do ponto de vista de geração de hidrogênio o processo se mostrou ainda pouco eficiente.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Como continuação a este trabalho, sugere-se os seguintes tópicos:

- Estudo do perfil do campo elétrico ao longo da coluna de plasma por meio de uma sonda de Langmuir;
- Montagem de um sistema de micro-ondas com casador de impedância automático de modo a reduzir a potência refletida e prevenir a extinção da descarga;
- Estudo detalhado por espectroscopia óptica de emissão com espectrômetro de maior resolução de modo a determinar os alargamentos Stark e de Van der Waals permitindo, assim, o cálculo da densidade eletrônica e da temperatura eletrônica;
- Estudar os efeitos das dimensões do tubo de quartzo;
- Estudar a influência de outros tipos de gás de arraste, inclusive com a inserção de vapor d'água na descarga visando otimizar a produção de hidrogênio;
- Avaliar a eficiência do processo com relação a outros tipos de alcatrões pesados;
- Acoplar o sistema de plasma micro-ondas a uma linha de exaustão de um gaseificador visando a reforma do gás de exaustão em gás de síntese

---

**PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA****- Capítulo de livro**

1. PESSOA, R. S. ; BOGOS, N S ; GOMES, M. P. ; MACIEL, H. S. ; **MEDEIROS, H. S.** ; SAGAS, J. C. ; ROBERTO, M. ; PETRACONI, G. . *Chemistry Studies of Low Pressure Argon Discharges: Experiments and Simulation*. In: R. S. Pessoa, B. N. Sismanoglu, H. S. Maciel. (Org.). Argon: Production, Characteristics and Applications. 1ed.Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, Inc., 2013, v. 1, p. 189-222.
2. PESSOA, R.S. ; **MEDEIROS, H. S.** ; FRAGA, M. A. ; Galvão, N. K. A. M. ; SAGAS, J. C. ; MACIEL, HOMERO S ; MASSI, M ; SILVA SOBRINHO, ARGEMIRO S DA . *Low Pressure Deposition Techniques of Silicon Carbide Thin Films: An Overview*. Advances in Materials Science Research. 1ed.New York: Nova Science Publishers, 2013, v. 16, p. 1-21.

**- Artigo**

3. **H. S. MEDEIROS**, A. PILATAU, O. S. NOZHENKO, A. S. DA SILVA SOBRINHO, and G. PETRACONI FILHO. *Microwave Air Plasma Applied to Naphthalene Thermal Conversion*. **Energy & Fuels**. 2016.
4. A. PILATAU, **H. S. MEDEIROS**, A. S. DA SILVA SOBRINHO, G. PETRACONI FILHO. *A numeric model for application to naphthalene conversion through ionization reactions in microwave air plasma torch*. **Energy & Fuels**. 2016.
5. CHIAPPIM, W. ; TESTONI, G. E. ; DE LIMA, J. S. B. ; **MEDEIROS, H. S.** ; PESSOA, RODRIGO SÁVIO ; GRIGOROV, K. G. ; Santos, L V ; MACIEL, H. S. . *Effect of Process Temperature and Reaction Cycle Number on Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films Using TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O Precursors: Correlation Between Material Properties and Process Environment*. **Brazilian Journal of Physics** (Impresso), v. 1, p. 1-14, 2015.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M.; Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001.

ANDRADE, R.V.; Gaseificação de Biomassa: Uma análise teórica e experimental. Tese de doutorado apresentada a Universidade Federal de Itajubá, 2007.

APOLINÁRIO, S.M.; Geração de eletricidade em comunidades isoladas na região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade de São Paulo, (2006).

ARENA, U.; *Process and technological aspects of municipal solid waste gasification*. A review. *Waste Manag.* **32**, 625-639, (2012).

ARMOR, J.N. *The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis A: General*. n. 21, p. 159-176, (1999).

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, Capítulo 4, (2013).

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, Capítulo 5, (2013).

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, Capítulo 9, (2013).

BETTS, W. D. Tar and pitch. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2000.

BOLOY,R.A.M.;SILVERA,J.L.; TUNA,CORONADO, C.E.; C.R.; ANTUNES, J.S.; *Renew. Sust.Energ.Rev.*, **2011**, 15, 5194-5202

BRIDGEWATER, A.V.; *Review of Thermochemical Biomass Conversion*, ESTU B1202, Crown, (1991).

CALZADA, M.D. Muñoz, J.; Jiménez, M.; Rincón, R.; Sáez, M.; *Argon: Production, Characteristics and Applications, Chemistry Research and Applications*, Capítulo 4, (2013).

CALZADA, M. D.; Moisan, M.; Gamero, A.; Sola, A., *J. Appl. Phys.* 80,46 (1996).

CHRISTOVA, M.; Castaños-Marinez, E.; Calzada, M. D.; Kabouzi, Y.; Luque, J. M.; Moisan, M., *Electron density and Gas temperature from line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure, Applied Spectroscopy*, 58, (2004).

CHEMAT, F.; ESVELD, E. *Microwave super-heated boiling of organic liquids: origin, effect and application*. *Chemical Engineering & Technology*; 24: 735-44, (2001).

CHEOL, Y.Y.; NAM, C.Y. Naphthalene destruction performance from tar model compound using a gliding arc plasma reformer. *Korean J. Chem. Eng.* 28(2) 539 – 43, 2011.

CHEREMISINOFF, N.P.; REIZAIYAN, J.; *Gasification technologies: a primer for engineers and scientists*. Boca Raton: Taylor & Francis, (2005).

ÇINAR, K.; *Design and construction of a microwave plasma ion source*. Master thesis. Middle East Technical University. Turkish, (2011).

ELLIOT<sub>a</sub>, R.M.; *Aplicação de tocha de plasma micro-ondas na reforma de alcatrão*. Tese de doutorado apresentada ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, (2012).

ELLIOT<sub>b</sub>, R.M.; NOGUEIRA, M.F.M; SOBRINHO, A.S.S.; COUTO, B.A.P.; MACIEL, H.S.; LACAVAL, P.T.; *Tar Reforming under a Microwave Plasma Torch*, *Energy&Fuels*, *In press*, (2012).

FABRY, F.; REHMET, C.; ROHANI, V.; FULCHERI, L.; *Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review*, *Waste and Biomass Valorization* (DOI : 10.1007/s12649-013-9201-7), *In press*, (2013).

FERRARI, A. C.; Robertson, J., *Phys. Rev. B.*, Vol. 61 (20), p. 433, (2003).

FERREIRA, A. D.; Utilização da levedura *Pichia stipitis* UFMG-IMH 43.2 para obtenção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado apresentada a Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, (2010).

FOURCAULT, A.; MARIAS, F.; MICHON, U.; *Modeling of thermal removal of tars in a high temperature stage fed by a plasma torch.* Biomass & Bioenergy, v.34, France, p. 1363-1374, (2010).

FRASSOLDATI, A.; FARAVELLI, T.; RANZI, E.; *Int. J. Hydrogen Energy.* **2007**, 32, 3471-3485

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L.A.; *Plasma Physics and Engineering.* Taylor and Francis, New York, (2004).

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry.* [S.l.]: Cambridge University Press, 2008. ISSN 978-0-511-39857-5.

GALENO, G.; MINUTILLO, M.; PERNA, A.; *From waste to electricity through integrated plasma gasification/fuel cell (IPGFC) system.* Intern. J. of Hydrogen Energ. **36**, 1692-1701, (2011).

GOMÉZ, C. J.; *Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis,* Universitat Politècnica de Catalunya, Spain, PhD. Thesis, (2006).

GÖRANSSON, K.; SÖDERLIND, U.; HE, J.; ZHANG, W.; *Review of syngas production via biomass DFBGs.* Renew and Sustainable Energ. Reviews **15**, 482-492, (2011).

GALLAGHER, M. J.; GEIGER, R.; POLEVICH, A.; RABINOVICH, A.; GUTSOL, A.; FRIDMAN, A.; *Fuel*, **2010**, 89, 1187-1192

GRILL, A. *Cold Plasma in Materials Fabrication: from Fundamentals to Applications.* Institute of Electrical and Electronics Engineers Press, Inc., Piscataway, NJ, (1994).

HAN, J.; KIM, H.; *The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: na overview*. Renew. and Sustainable Energ. Reviews **12**, 397-416, (2008).

HAWKES, P. W.; SPENCE, J. C. H. *Science of Microscopy*; Springer;; Vol. I. 2007.

HIGMAN, C.; BURGT, M.V.D.; Gasification, Boston: Elsevier/Gulf Professional Pub. (2003).

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2015.

ISHIKAWA, M.; TERAUCHI, M.; KOMORI, T.; YASURAOKA, J.; *Development of high efficiency gas turbine combined cycle power plant*. Mitsubishi Heavy Industries, ltd. Technical review **45**(1), 15-17, (2008).

JACOB J., CHIA L.H.L.; BOEY F.Y.C., *J. Mater. Sci.* 30, 5321 (1995).

JESS, A.; *Mechanism and Kinetics of thermal reactions of aromatics hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels*. Fuel Journal, USA, p.1441-1448, (1996).

JONES D.A., LELYVELD T.P., MAVROFIDIS.D. S, KINGMAN S.W.; MILES N.J., *Resour. Conserv. Recycl.* 34, 75 (2002).

KALRA, C. S.;GUTSOL, A. F.;FRIDMAN, A.; IEEE T. Plasma Sci.,**2005**, 33, 32-41

KAPE, C.O. *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*. Angewandte Chemie International Edition; 43: 6250-84, (2004).

KEPPLE E GRIEM, *Phys. Rev.* 173, 317-325, (1968).

KHODAKOV, A.Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P.; *Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels*. ChemInform, doi:10.1002/chin.200733255, (2007).

KORTSHAGEN, U.; SHIVAROVA, A.; TATAROVA, E.; ZAMFIROV, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994, 27, 301–311.

KUHNERT, N. *Microwave-assisted reaction in organic synthesis – are there any nonthermal microwave effects?* *Angewandte Chemie International Edition*; 41: 1863-6, (2002).

LAUX, C.O.; SPENCE, T.G.; KRUGER, C.H.; ZARE, R.N. *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*. *Plasma Sources Sci. and Technol.*, v.12, p. 125-138, 2003.

LEE, C.; GRAVES, D. B.; LIEBERMANN, M. A.; HESS, D. W. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1546, 1994.

LEE, M.; CHUNG, C. *Phys. Plasmas*, 12, 073501, 2005

LI, C.; SUZUKI, K, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 594–604, (2009).

LIANG, Y.; XIAODONG, L.; XIN, T.; YU, W.; SHENGYONG, L.; JIANHUA, Y. *Decomposition of naphthalene by dc gliding arc gas discharge*. *J. Phys. Chem.* 114 (1): 360 – 8, 2009.

MACIEL, H. S. et al. Thermochemical assessment of arc plasma gasification efficiency for brazilian subbtuminous coal and related feedstock. In: 7th International Workshop and Exhibition on Plasma Assisted Combustion (IWEPAC). [S.l.: s.n.], 2011. p. 54–56.

MARTINEZ, J.D.; MAHKAMOV, ANDRADE, K.; R.V.; SILVAL., E.E.; *Renew.Energ.*, 2012 38,1-9

MENÉNDEZ J.A., ARENILLAS A., FIDALGO B., FERNÁNDEZ Y., ZUBIZARRETA L., CALVO E.G. ; BERMÚDEZ J.M., *Fuel Process. Technol.* 91, 1 (2010).

MILNE, T.A.; EVANS, R.J.; *Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversions*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. NREL/TP-570-25357, (1998).

MOTASEMI, T.; AFZAL, M.T.; *Renew. Sust.Energ.Rev.*,2013, 28, 317-330.

MOTT, N. F.; MASSEY, H. S. W. *The Theory of Atomic Collisions*; Oxford: 1965.

MOUSAVI, S. J.; FARSANI, M. H.; S. DARBANI, M. R.; ASADORIAN, N.; SOLTANOLKOTABI, M.; MAJD, A. E. *Identification of atomic lines and molecular bands of benzene and carbon disulfide liquids by using LIBS*. Applied Optics, v. 54, 2015.

MOZEJKO, P.; ZYWICKA-MOZEJKO, B.; SZMYTKOWSKI, C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, Sect. B, 196, 245–252. 2002.

MUTAF-YARDIMCI, O.; SAVELIEV, A.V.; FRIDMAN, A.A.; KENNEDY, L.A.; *Employing plasma as catalyst in hydrogen production*. Int. J. Hydrogen Energ., **1998**, 23, 1109-1111

MUSHATAQ, F.; MAT, R.; ANI, F.N. *A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 39 555-574, (2014).

NAM, S. K.; VERBONCOEUR, J. P. *Comput. Phys. Commun.* 2009, 180, 628–635.

NAKORN, T.; PASSAKORN, I. *Investigation of light tar cracking in a gliding arc plasma system*. Int. J. Chem. React Eng. 8(1), 2010.

NEEFT, J.P.A.; KNOEF, H.A.M.; ONAJI, P.; *Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions. November Report* No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), The Netherlands, (1999).

NOGUEIRA, M.F.M.; RENDEIRO, G. entre outros. Centrais termoelétricas à biomassa vegetal para comunidades isoladas da amazônia: combustão e gasificação. Universidade Federal do Pará, Belém, (2008).

NUNNALLY, T.; TSANGARIS, A.; RABINOVICH, A.; NIRENBERG, G.; CHERMETS, I.; FRIDMAN, A. *Gliding arc plasma oxidative steam reforming of a simulated syngas containing naphthalene and toluene*. Int. J. of Hydrogen Energy. 39, 11976 – 11989, (2014).

NUNNALLY, T.;GUTSOL, K.;RABINOVICH, A.;FRIDMAN, A.;GUTSOL,A.;KEMOUN, A.; J. Appl.Phys (2011), doi:10.1088/0022-3727/44/27/274009

NUNNALLY, T.;GUTSOL, K.;RABINOVICH, A.;FRIDMAN, A.;STARIKOVSKY, A.;GUTSOL, A.;POTTER, R.W.;Int. J. Hydrogen Energ.,**2009**, 7618-7625, 34.

OGURA K, YAMADA H, SATO Y, OKAMOTO Y. *Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure*. Appl Spectrosc 1997;51(10):1496–9.

OTANI, S. Estudo da conversão térmica de piches em mesofases e coques, precursores de materiais carbonosos grafiticos. Dissertação (Dissertação de mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1991.

PADIAL, N. T.; NORCROSS, D. W. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 29, 1742–1748. 1984.

PAULMIER, T.; FULCHERI, L.; Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. Chem. Eng. J.,**2005**, 106, 59-71

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *PHYS. REV. B: CONDENS. MATTER MATER. PHYS.*, 23, 5048. 1981.

PESSOA, R. S.; *Investigações em plasmas gerados em descarga de catodo oco plano*. Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica para obtenção do título de Mestre em Ciências. (2005)

PETITPAS, G.;ROLLIER, J.D.; DARMON, A.; GONZALEZ-AGUILAR, J.;METKEMEIJER,R.; FULCHERI,L.;Int. J. HydrogenEnerg., **2007**, 32, 2848-2867,

PÉREZ, M.M.J.; CORTEZ, L.A.B.; ROCHA, J.D. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. Universidade Federal de Itajubá, 22p., (2004).

POVEDA, J. C.; GUERRERO, A.; ALVAREZ, I.; CISNEROS, C. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 215, 140–146. 2010.

POZAR, D.M.; *Microwave Engineering*, pages 104–141. Wiley, New York, 2 edition, (1998).

RESENDE, A. A. P.; Fertirrigação do eucalipto com efluente tratado de fábrica de celulose kraft branqueada. Tese de doutorado apresentado a Universidade Federal de Viçosa, (2003).

ROCHA, J.D. Universidade Estadual de Campinas. Gaseificação de biomassa – histórico e conceitos básicos. Disponível em: <[http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/IIseminario/dilcio\\_convert.pdf](http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/IIseminario/dilcio_convert.pdf)> acesso em: 7 de março de 2009.

RODDY, D. J. A syngas network for reducing industrial carbon footprint and energy use. *Applied Thermal Engineering*, n. 0, p. 1 – 6, 2012.

ROLLIER, J.D.; Theoretical and experimental studies of non-thermal plasmaassisted reforming of gasoline. PhD thesis, Center for Energy and Processes, Ecole Nationale Supérieure Mines de Paris, **2006**

ROOIJ, G.J. et al, *Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO2 dissociation*, Report, (2015)

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .vol.5, p. 1-117, 1984.

SAGÁS, J.C.; Combustão assistida a plasma gerado por descarga de arco deslizante para produção de gases ricos em hidrogênio. Tese de doutorado apresentada ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, (2013).

SALVAT, F.; MARTINEZ, J. D.; MAYOL, R.; PARELLADA, *J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 36, 467. 1987.

SANTOS, K.G.; Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. Tese de doutorado apresentado a Universidade Federal de Uberlândia, (2011).

SEKIGUCHI, H.;MORI, Y.; *Thin Solid Films*, **2003**, 435, 44-48

SOBACCHI, M. G.; SAVELIEV, A. V.; FRIDMAN, A. A.; KENNEDY, L. A.; AHMED, S.; KRAUSE, T. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, 27, 635–642.

STASSEN, H.E. *Small-Scale Biomass Gasifiers for Heat and Power. A Globo Review. World Bank Technical Paper Number 296, Energy Series*, (2005).

SHIBATA, C.; *Nonthermal influence of microwave power on chemical reactions*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and short Notes and Review Papers; 35:316-9, (1996).

SU, L.; KUMAR, R.; OGUNGBESAN, B.; SASSI, M. *Energy Convers. Manage.* 2014, 78, 695–703.

SWIERCZYNSKI, D.; COURSON, C.; KIENNEMANN, A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification. *Chem Eng Process*; 47:508–13, (2008).

TIMOFEEV, A.V. *Theory of microwave discharges at atmospheric pressures*. *Plasma Phys Rep* 1997;23(72):158–64.

VASCONCELOS, N.; Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Federal Fluminense, (2006).

WILL H., SCHOLZ P.; ONDRUSCHKA B., *Top. Catal.* 29, 175 (2004).

WOLF, B.H.; *Handbook of Ion Sources*. CRC Press, Inc., Boca Raton ;New York; London; Tokyo, (1995).

YIN, C. *Co-firing straw with coal in a swirlstabilised dual – feed burner: modelling and experimental validation*. *Bioresource Technology*; 101: 4169-78, (2010).

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P.; *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*. *Energy Convers. and Manag.* 51, 969-982, (2010).

**FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO**

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 30 de janeiro de 2017	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-056/2016	4. N° DE PÁGINAS 128
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Desenvolvimento e operação de um sistema de plasma excitado por micro-ondas para reforma de naftaleno.			
6. AUTOR(ES):  <b>Henrique de Souza Medeiros</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  Plasma micro-ondas em pressão atmosférica; Reforma de Naftaleno; Gás de Síntese.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Processamento de materiais a plasma; Pressão atmosférica; Micro-ondas; Síntese (Química); Gases; Espectroscopia de massa; Espectroscopia óptica; Física de plasmas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <p align="right"><b>X Nacional      Internacional</b></p> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Gilberto Petraconi Filho. Defesa em 21/10/2016. Publicada em 2016.			
11. RESUMO: Atualmente, processos de reforma de gases e alcatrão provenientes de gaseificadores são considerados como principais alternativas para a produção eficiente de gases combustíveis mais limpos. O presente trabalho investiga os efeitos da ação de um plasma excitado por micro-ondas (2,45 GHz) operando em pressão atmosférica no processo de reforma/destruição de alcatrão visando a produção de gás de síntese (H <sub>2</sub> e CO). A classe de alcatrão estudada foi a classe terciária (alcatrões pesados), representada pelo naftaleno (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ). Técnicas de espectrometria de massa e espectroscopia óptica de emissão foram usadas para avaliar a eficiência de conversão do naftaleno, a eficiência energética do processo, a seletividade e o rendimento de H <sub>2</sub> e de CO tendo como parâmetros a vazão de gás de arraste, a potência total de micro-ondas e a concentração de naftaleno injetada no reator. No plano teórico, foi proposto um modelo numérico (MN) simplificado que leva em conta a influência térmica de uma tocha de plasma de microondas (TPM) sobre a dissociação do naftaleno, bem como reações de reforma à vapor e de oxidação parcial. Um nível mínimo de temperatura de 1573 K (P = 1,75 kW) foi estabelecido para a completa dissociação de C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> variando-se a vazão de gás de arraste entre 0,6–1,2 m <sup>3</sup> /h. O modelo aproxima as características da TPM considerada a um plasma em equilíbrio termodinâmico local (ETL). O processo de conversão de C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> foi também investigado, teoricamente, considerando os efeitos das reações de excitação e ionização com o objetivo de avaliar a densidade de elétrons(n <sub>e</sub> ) e de outros portadores de cargas que influenciam no processo de conversão. Os resultados teóricos mostram que o efeito dos processos de ionização sobre a conversão de C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> não ultrapassa 0,81 × 10 <sup>-10</sup> %. O aumento na potência da TPM (1,75–20 kW) conduz a valores correspondentes de n <sub>e</sub> entre (0,5–4,5) × 10 <sup>12</sup> m <sup>-3</sup> . No plano experimental, os resultados mostram que o plasma de micro-ondas atua eficientemente no processo de dissociação do naftaleno. A vazão de gás de arraste foi variado na faixa entre (0,6 – 1,8) m <sup>3</sup> /h para potências da descarga entre (1,5 – 2,5) kW e a concentração de C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> entre (12,7 – 45,9) g/m <sup>3</sup> . Observa-se que um aumento no fluxo do gás de arraste reduz significativamente a eficiência de conversão do naftaleno (~30 % de redução), mas conduz a maiores rendimento de CO e H <sub>2</sub> . A temperatura do gás não é afetada pelo aumento da potência, permanecendo constante em torno de 4500 K. O efeito da potência é mais significativo sobre o rendimento de CO (68 – 95 %) comparado ao rendimento de produção de H <sub>2</sub> (aproximadamente constante em 0,5 %). O aumento na concentração de naftaleno nos reagentes atua de forma a reduzir a eficiência de conversão (97,5 – 88,5 %), no entanto, aumenta a eficiência energética do processo (7,91 – 28,85 g/kWh) e o rendimento de produção de CO (20 – 89,7 %). Os resultados teóricos e experimentais apresentaram uma boa concordância nas condições investigadas, validando o modelo cinético e o modelo de reações de ionização e excitação propostos.			
12. GRAU DE SIGILO:  <p align="center"><b>(X) OSTENSIVO      ( ) RESERVADO      ( ) SECRETO</b></p>			