

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIENCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAEL PIRES RIBEIRO

**PIRÓLISE DE GÁS NATURAL VEICULAR COM DIÓXIDO DE
CARBONO EM UMA TOCHA DE PLASMA TIPO TORNADO**

VITÓRIA

2015

RAFAEL PIRES RIBEIRO

**PIRÓLISE DE GÁS NATURAL VEICULAR COM DIÓXIDO DE
CARBONO EM UMA TOCHA DE PLASMA TIPO TORNADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências Físicas, com ênfase na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha.

Vitória

2015

RAFAEL PIRES RIBEIRO

PIRÓLISE DE GÁS NATURAL VEICULAR COM DIÓXIDO DE CARBONO EM UMA TOCHA DE PLASMA TIPO TORNADO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências Físicas, com ênfase na área de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha - UFES - Orientador

Prof. Dr. Estéfano Aparecido Vieira - IFES - PROPEM

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas - UFES

Prof. Dr. Leonardo Cabral Gontijo - suplente - IFES - PROPEM

Prof. Dr. Rogério Netto Suave - suplente - UFES

À minha família e aos meus
parentes e meus amigos, com
carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alfredo Gonçalves Cunha, pela ideia original do trabalho, pela orientação e pelo suporte concedido durante a sua realização.

Ao Dr. Dzmitry Bublikovski, pelo apoio e incentivo em todo trabalho e pela ajuda na parte de simulação por CFD.

Ao Dr. Carlos Gilmar Zucolotto pelo incentivo e por tirar dúvidas acerca do plasma.

Ao mestrando Messias Bicalho Cevolani, por todo apoio e incentivo, pela ajuda na correção e estruturação do trabalho.

À Láisnara Machado da Silva, pelo apoio e incentivo, pela contribuição acerca das caracterizações dos gases e do carbono sólido, na espectroscopia de massas e difratometria de raios-x.

Ao Vitor Arantes, pelo apoio e incentivo deste trabalho e por toda ajuda na área de informática.

Dr. Miguel Ângelo Schettino Jr., pelo auxílio e sugestões no decorrer da pesquisa.

Dr. Aurélio dos Reis Labanca, pela viabilização do projeto em conjunto com a Petrobras.

Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, pela ajuda e revisão deste trabalho.

Dr. Francisco G. Emmerich, pelo auxílio às dúvidas sobre carbono.

À Petrobras e à Aneel, pelo financiamento dos projetos desenvolvidos no LPT, que propiciaram todo o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pelos dois anos de bolsa, e às instituições de fomento CNPq, CAPES, FAPES e FINEP, pelo apoio financeiro aos diversos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

À Arcelor Mittal, pelo nitrogênio líquido utilizado para a caracterização do carbono no microscópio eletrônico de varredura.

À Pós-graduação de Física (PGFis), pela oportunidade desta pós-graduação e por toda instrução ao longo do curso.

Aos colegas do LPT: Igor Tompson e Livia dos passos, por todo incentivo desta pesquisa.

Aos colegas do LMC: Daniel Cipriano, Enrique Ocaris, Rafael Oliari, Gustavo, Thierry, Rodolfo, Mariana e demais colegas, por ajudar nas dúvidas e por todo auxílio durante a pesquisa.

E por fim a Deus, princípio e razão de minha história, a quem deposito toda minha confiança, pela vida, saúde e oportunidade de realizar este trabalho.

“Buscai em primeiro lugar o Reino de Deus e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão dadas em acréscimo.” (Mt 6:33)

Jesus Cristo.

RESUMO

Este trabalho visou estudar a pirólise do gás natural veicular (GNV) com CO₂ via um plasma intermediário de arco deslizante (*Gliding Arc*) do tipo “tornado”. Este tipo de plasma começa no regime térmico e a seguir migra para o regime não térmico, com baixa corrente e alta tensão, à pressão atmosférica. Normalmente, este plasma é de baixa potência. Devido ao seu comportamento transiente este é capaz de estimular reações químicas nos gases presentes, sem necessitar aquecer todo o gás. Para isto, foi desenvolvida no laboratório uma tocha de plasma do tipo tornado com eletrodos em cobre, bem como uma fonte de alimentação para 7 kV e 80 mA. Paralelamente ao desenvolvimento experimental foi feita uma simulação da tocha de plasma por fluidodinâmica computacional (CFD), que mostrou resultados bem parecidos com o comportamento real da tocha. Foram feitos sete testes em que foram variadas as vazões dos gases e diâmetro do anodo. As vazões foram ajustadas em função da estabilidade do arco, que dependia fortemente do diâmetro do anodo. Observou-se que, a diminuição do diâmetro do anodo permitiu um aumento na razão GNV/CO₂ e um maior rendimento energético na produção do H₂. O rendimento energético máximo obtido foi para o diâmetro de 5,0 mm do anodo, onde se obteve (11 ± 3) mol de H₂ por kW.h. Este resultado é duas vezes o valor apresentado na literatura por Xumei Tao (2011), e é equivalente aos resultados das tochas de plasma térmico que apresentam o dobro do rendimento em relação ao arco deslizante. Durante os testes a razão GNV/CO₂ chegou a ser maior que 1, situação em que pode haver a produção de carbono sólido. Fato este constatado ao final do trabalho. A amostra sólida foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, onde se constatou a presença de material grafitizado e material amorfo como o negro de fumo. O fator negativo foi a grande presença de CO₂ na composição final dos gases, pois o CO₂ necessita de uma temperatura maior para ser decomposto e reagir com o CH₄.

ABSTRACT

This paper evaluates the pyrolysis of Vehicular natural gas (GNV) with CO₂ via a “tornado” gliding Arc plasma. This system type begins in thermal plasma and then evaluate to the non-thermal regime, with low current and high voltage under atmospheric pressure. Typically, this plasma has low power. The transient behavior is capable to stimulating chemical reactions in present gases, needn't to heat it. At this work, it was developed in the laboratory a tornado plasma torch with copper electrodes, and a power supply of 7 kV with 80 mA. Parallel to the experimental development, it was made a plasma torch simulation by a computational fluid dynamics (CFD), which showed very similar results with the real torch behavior. It was realized seven tests that gas flow rates and anode diameter were varied. Flow rates were adjusted for the arc stability, which is relied heavily with the anode diameter. It was observed that, the decreased diameter of the anode allowed to increase the GNV / CO₂ ratio and increased energetic efficiency in the H₂ production. The maximum energetic efficiency was obtained for the anode with 5,0 mm of diameter, getting (11 ± 3) mol H₂ per kW.h. This result is twice the amount reported in the literature by Xumei Tao (2011), and is equivalent to the results of thermal plasma torches, that have twice energetic efficiency in relation to the gliding arc. During testing, the GNV / CO₂ ratio became higher than 1, there may be a situation that have a solid carbon production. This was verified at the end of work. The solid sample was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, which demonstrated the presence of Graphitized and amorphous materials such as carbon black. The negative factor was the presence of CO₂ gas in the final composition, since CO₂ requires a higher temperature to be decomposed than CH₄.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de descarga elétrica em tubo a baixa pressão	26
Figura 2 - Tensão-Corrente característica de uma descarga elétrica em tubo a baixa a pressão.	27
Figura 3 - Regime de operação do arco, evolução da temperatura das partículas do plasma como função da pressão.	31
Figura 4 - Classificação das tochas de plasmas quanto às características da curva tensão-corrente ($V - I$); a) ascendente; b) descendente e c) descendente.	38
Figura 5 - Configurações dos eletrodos em plasma DBD: (a) geometria planar, (b) geometria cilindra e (c) geometria coplanar	43
Figura 6 - Estrutura da descarga <i>glow</i> em um longo tubo de vidro.....	44
Figura 7 - Configuração da descarga <i>glow</i> no Magnetron	45
Figura 8 - Configuração da descarga <i>glow</i> no catodo-oco.....	45
Figura 9 - Organização das descargas <i>glow</i> em fluxo rápido de gás: (a) organização transversal em fluxo das descargas; (b) organização longitudinal em fluxo das descargas...	46
Figura 10 - Esquema generalizado de um plasma intermediário mantido por um feixe de elétrons	48
Figura 11 - Esquema generalizado de uma descarga por com micro-ondas em um guia de onda. Há núcleo mais quente e o plasma intermediário em torno dele dentro do tubo	49
Figura 12 - Esquema de arco deslizante e circuito elétrico. Foto durante o funcionamento...	51
Figura 13 - Representação de um sistema com fluxo reverso. As setas sólidas (6) representam o movimento 3D do fluxo próximo as paredes e as setas tracejadas (5) as linhas de fluxo no plano axial	52
Figura 14 - Reator com fluxo reverso preparado para estabilizar um arco deslizante: (a) configuração com eletrodo em anel móvel e (b) com espiral.....	53
Figura 15 - Foto com as descargas em uma configuração com eletrodo em anel móvel, à esquerda, e a direita, com eletrodo em espiral.	54
Figura 16 - Esquema de um reator com disco de plasma e imagem do plasma	55

Figura 17 - Composição de saída dos gases para diferentes razões O/C e temperaturas de entrada	58
Figura 18 - Diagrama esquemático da montagem feita por A. Indarto onde só foi usado o metano	59
Figura 19 - Diagrama esquemático da fonte de plasma usada no tornado.	63
Figura 20 - Imagem do plasma de CO ₂ para o primeiro anodo com 7 mm de diâmetro.	64
Figura 21 - Tornado acoplado no reator para resfriamento do gás e coleta do negro de fumo.	65
Figura 22 - Fonte de potencia DC para 12 kV e 90 mA, com entrada trifásica e ponte retificadora hexafásica.....	66
Figura 23 - Esquema elétrico da fonte de alta tensão usada para alimentar o plasma tipo tornado.	66
Figura 24 - Espectrômetro de massas OmniStar da Balzers da Balzers, que funciona com um quadrupolo elétrico, e foi usado nos testes.	70
Figura 25 - Esquema de funcionamento do espectrômetro de massa.....	70
Figura 26 - Uma ilustração do potencial aplicado (Φ_0) à esquerda e um esquema de um analisador quadrupolo à direita, onde as setas pretas e azuis são os íons com trajetórias instáveis e as setas vermelhas as trajetória estáveis	71
Figura 27 - Espectro de massas para o gás natural veicular utilizado nos testes.	73
Figura 28 - Espectro de massa do primeiro teste com o tornado, com a injeção de CO ₂ na primeira câmara de vórtice e o GNV na segunda.	75
Figura 29 - Espectro de massas do segundo teste, com CO ₂ e GNV na primeira câmara de vórtice.....	76
Figura 30 - Foto, após o teste, da saída do primeiro anodo, de 10 mm de diâmetro, coberto de negro de fumo (teste TT04).	77
Figura 31 - Espectro de massas do terceiro teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 10 mm.....	78
Figura 32 - Espectro de massas do quarto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 10 mm.....	78

Figura 33 - Espectro de massas do quinto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 7 mm.....	79
Figura 34 - Espectro de massas do sexto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 7 mm.....	79
Figura 35 - Espectro de massas do sétimo teste (TT07C89) onde o diâmetro do primeiro anodo foi de 5,0 mm.	80
Figura 36 - Espectro de massas do sétimo teste (TT07C130) onde o diâmetro do primeiro anodo foi de 5,0 mm.	81
Figura 37 - Produção de H ₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	82
Figura 38 – Produção de H ₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	83
Figura 39 - Produção de H ₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	83
Figura 40 - Rendimento na quebra do GNV em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	85
Figura 41 - Rendimento energético em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	86
Figura 42 - Rendimento energético em função da razão entre as vazões de GNV e CO ₂	86
Figura 43 - Negro de fumo depositado na saída do segundo anodo após os testes.	88
Figura 44 - Negro de fumo depositado na saída do primeiro anodo (5 mm).....	89
Figura 45 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.	89
Figura 46 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.	90
Figura 47 - Negro de fumo coletado na tampa do reator.	91
Figura 48 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.	92
Figura 49 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.	92
Figura 50 - Exemplo da tocha que foi utilizada na simulação: tocha de arco elétrico tipo tornado construída no LPT UFES e utilizada para enriquecimento de gás natural com hidrogênio.	93
Figura 51 - Volume interior típico da tocha com suas principais dimensões.....	94
Figura 52 - Exemplo de malha uniforme dos volumes finitos para injetor de gás plasmagênico e sua distribuição vetorial das velocidades.....	94

Figura 53 - Exemplo de malha não-uniforme dos volumes finitos para volume interior da tocha tipo tornado: as regiões com maiores gradientes de velocidade e temperatura possuem a malha mais fina.	95
Figura 54 - Exemplo da distribuição vetorial das velocidades no interior da tocha tipo tornado.	96
Figura 55 - Exemplo da distribuição vetorial de velocidade no interior da tocha onde a cor dos vetores depende do valor da temperatura local.	97
Figura 56 - Exemplo da distribuição da temperatura nas secções transversais da tocha.	97
Figura 57 - Exemplo da distribuição volumétrica da temperatura no interior da tocha.	98
Figura 58 - Média de onze medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de H₂ e 50% mol de argônio.	101
Figura 59 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CO₂ e 50% mol de argônio.	102
Figura 60 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CO e 50% mol de argônio.	103
Figura 61 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de C₂H₂ e 50% mol de argônio.	104
Figura 62 - Média das massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CH₄ e 50% mol de argônio.	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - REGIMES DE TENSÃO-CORRENTE DE DESCARGAS ELÉTRICAS DC DE BAIXA PRESSÃO	26
TABELA 2 - PARÂMETROS DE PLASMAS NÃO-TÉRMICOS (BAIXA INTENSIDADE) E PLASMAS TÉRMICOS (ALTA INTENSIDADE) EM DESCARGA DE ARCO.	33
TABELA 3 - PARÂMETROS DA DESCARGA <i>GLOW</i> DE BAIXA PRESSÃO EM TUBO	44
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DO GNV EM POÇOS BRASILEIROS	67
TABELA 5 - RESULTADOS DE VAZÃO DOS TESTES 1 AO 7	81
TABELA 6 - RESULTADOS DE RENDIMENTO DOS TESTES 1 AO 7	84
TABELA 7 - VALORES OBTIDOS NA CALIBRAÇÃO PARA A RAZÃO ENTRE AS CORRENTES DE ÍONS.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GNV – Gás natural veicular

MEV – microscópio eletrônico de varredura

wd – distância de trabalho do microscópio eletrônico de varredura

T_e – temperatura dos elétrons

T_g – temperaturas das partículas pesadas, os íons

ETT – equilíbrio termodinâmico total

ETL – equilíbrio termodinâmico local

RF – radio frequência

GA – gliding arc (arco deslizante)

DBD – descarga com barreira dielétrica

NO_x – óxidos de nitrogênio

RFICP - Radio Frequency Inductive Coupled Plasma

AD – arco deslizante

ADAC – arco deslizante de alta corrente

ADBC – arco deslizante de baixa corrente

DATPA - descarga de alta tensão à pressão atmosférica

MW – micro-ondas

FVR – fluxo de vórtice reverso

CFD – fluido dinâmica computacional

Modelo k- ω SST - o modelo k-w de transporte de tensão cisalhante

UDF - User Defined Function

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 MOTIVAÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 O PLASMA	21
2.2 MODO DE DESCARGAS OU PLASMAS.....	25
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS PLASMAS.....	29
2.4 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO LOCAL (ETL).....	29
2.5 REGIMES DO ARCO.....	31
2.6 PLASMAS TÉRMICOS, NÃO-TÉRMICOS E INTERMEDIÁRIOS	35
2.6.1 Plasma Térmico	37
2.6.2 Plasma Não-Térmico	38
2.6.2.1 Descarga Corona.....	39
2.6.2.2 Descarga em barreira dielétrica (DBD).....	40
2.6.2.3 Descarga <i>glow</i> em pressão atmosférica.....	43
2.6.3 Plasma Intermediário	46
2.6.3.1 Arco deslizante convencional.....	49
2.6.3.2 Arco deslizante em tornado (GAT).....	52
2.6.3.3 Disco de plasma	55
2.6.3.4 <i>Comentários sobre alguns resultados do uso do arco deslizante em processos com gás natural/CH₄</i>	56
2.7 O HIDROGÊNIO E O GÁS NATURAL	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 CONFIGURAÇÃO DA TOCHA TORNADO.....	63
3.2 FONTE DE ALIMENTAÇÃO	65
3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	67

3.4 FLUÍDO DINAMICA COMPUTACIONAL (CFD) APLICADO AO TORNADO	68
3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	69
3.5.1 Espectrometria De Massas.....	69
3.5.1.1 Origem da espectrometria de massas.....	69
3.5.1.2 Funcionamento do espectrômetro de massas com quadrupolo.....	69
3.5.1.3 Análise de um espectro de massa	73
3.5.2 Microscopia Eletrônica De Varredura.....	74
3.5.3 Difração De Raios-X.....	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1 PRIMEIRO TESTE.....	75
4.2 SEGUNDO TESTE	76
4.3 TERCEIRO AO SÉTIMO TESTE	77
4.4 ANÁLISES COMPARATIVAS ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS	82
4.4.1 Vazões De Saída	82
4.4.2 Rendimento Na Conversão Do GNV Em H₂.....	85
4.4.3 Rendimento Energético Dos Gases Produzidos.....	85
4.5 ABERTURA DO REATOR	88
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SÓLIDAS.....	90
4.6.1 Difração De Raios-X.....	90
4.6.2 Microscopia Eletrônica De Varredura.....	91
4.7 RESULTADOS OBTIDOS COM O CFD.....	93
5 CONCLUSÕES	99
ANEXOS	100
A CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA	100
A.1 CALIBRAÇÃO DO <i>H₂</i>	101
A.2 CALIBRAÇÃO DO <i>CO₂</i>	102
A.3 CALIBRAÇÃO DO <i>CO</i>	103

A.4 CALIBRAÇÃO DO C_2H_2	104
A.5 CALIBRAÇÃO DO CH_4	105
B EXPRESSÕES MATEMÁTICAS	106
REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Com o aumento do interesse público sobre a preservação da natureza, os estudos em novos tipos de combustíveis, que permitem a maior eficiência junto com o menor nível da emissão dos gases poluentes, começaram a ser um dos principais objetivos das pesquisas científicas recentes. Assim, o desenvolvimento de novos tipos de motores que utilizam combustíveis alternativos e as novas tecnologias para geração desses combustíveis apresenta-se como grande interesse para os setores industrial e comercial.

Nestas últimas décadas, o gás natural vem sendo considerado como um dos mais promissores combustíveis alternativos a ser utilizado nos motores de vários tipos. Entretanto, o gás natural tem algumas sérias desvantagens, como, por exemplo, a baixa velocidade da ignição e a baixa eficiência térmica no caso de “mistura pobre”. A técnica mais eficiente para superar a deficiência mencionada é a mistura do gás natural com um gás que não possui tais características desfavoráveis. Um dos grandes favoritos para isso é o hidrogênio. Além de ser um combustível renovável, o hidrogênio possui alta velocidade de ignição, ótimas características térmicas e, um fator muito importante, pode diminuir consideravelmente o nível da emissão de poluentes gerada por motores a combustão.

A obtenção do gás hidrogênio é bastante flexível, sendo esta uma de suas características mais interessantes. Pode ser obtido a partir de energia elétrica (via eletrólise da água), pelas fontes: hidroelétricas, geotérmicas; eólica e solar fotovoltaica, todas geológicas e também da eletricidade de usinas nucleares. Pode ainda ser obtido da energia da biomassa (via reforma catalítica ou gaseificação, seguido de purificação), como: etanol; lixo urbano; rejeitos da agricultura, etc. As fontes de hidrogênio mais viáveis economicamente hoje são, entretanto, os combustíveis fósseis (via reforma catalítica ou gaseificação e purificação): petróleo; carvão e gás natural. Outra forma, em particular, é a reforma e a pirólise de gases e líquidos via fonte de plasma. Neste trabalho, utiliza-se uma tocha de plasma de arco deslizante do tipo tornado (*gliding arc*). Ao realizar a pirólise da mistura de GNV com

CO₂, gera-se o hidrogênio como produto de interesse e outros como monóxido de carbono (CO) e carbono sólido (LINARDI, 2010).

Atualmente, a realização da pirólise de gás natural via fonte de plasma, com o objetivo de produzir hidrogênio, está em crescente desenvolvimento em diversos países como China, Inglaterra e Estados Unidos. Pesquisas como a de (TAO, BAI, *et al.*, 2011), um dos motivadores deste estudo, demonstram que é possível a produção de hidrogênio por este método. Vários tipos de plasmas podem ser utilizados nesses processos: térmicos, não térmicos e intermediários, que serão abordados no Capítulo 2. Os plasmas térmicos possuem características excelentes como alta temperatura, alta potência, alta velocidade de reação, que facilitam a “quebra” dos gases, mas que apresentam alto consumo elétrico, alto desgaste dos eletrodos (fonte de plasma) e fontes de alta potência, onde se faz não muito viável economicamente. Os plasmas não-térmicos, também ditos “frios”, apresentam baixa temperatura para a pirólise, baixa potência, resultando assim em pouca produção de hidrogênio. Sua vantagem é que não precisam de fontes de alimentação de grande potência, reduzindo muito a degradação da fonte de plasma e baixo consumo energético. Por fim, o intermediário, proposto neste trabalho, contempla características de ambos os plasmas anteriores.

Para a produção de hidrogênio, neste trabalho, foi feita a pirólise do gás natural com CO₂ em uma tocha de plasma tipo tornado, sendo que uma vazão conhecida de Argônio foi introduzida, após a tocha de plasma, na entrada do espectrômetro de massas para servir como padrão para se calcular as vazões dos gases produzidos. O gás natural é constituído em sua maior parcela de CH₄ (metano), que ao “quebrar” libera C (carbono), H₂ e H. O CO₂, por sua vez, produz CO (monóxido de carbono), C, O₂ e O. Na reação do GNV com CO₂, o CO₂ se decompõe em CO + O, o O reage com o CH₄ para formar o CO, liberando os átomos de hidrogênio que formaram duas moléculas de H₂, resultando em dois gases combustíveis.

Para a caracterização e análise dos gases e resíduos sólidos de cada teste, foi utilizado o espectrômetro de massas, um difratômetro de raios-x e um microscópio eletrônico de varredura. O espectrômetro de massas faz a análise de todos os gases produzidos.

Ao final, são apresentados os resultados de cada teste e realizado as discussões e conclusões, através da análise das vazões de saída dos gases, dos rendimentos energéticos e do rendimento da conversão do GNV, obtidas graficamente pelas técnicas apresentadas. Também são mostrados os resultados da simulação por Fluido Dinâmica Computacional, feita para a tocha tipo tornado.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Estudar a aplicabilidade da produção de hidrogênio pela pirólise do GNV com CO_2 utilizando uma tocha de plasma tipo tornado.

Objetivos Específicos:

1. Montar uma tocha de plasma tipo tornado;
 2. Estudar a pirólise do GNV + CO_2 variando os parâmetros construtivos do tornado;
 3. Caracterizar os gases produzidos nos processos de pirólise;
 4. Obter o rendimento energético para o hidrogênio em cada configuração;
 5. Fazer uma comparação entre as diversas configurações para determinar o melhor rendimento energético;
 6. Caracterizar a fase sólida por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.
-

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PLASMA

Os estados físicos da matéria mais conhecidos, em nosso cotidiano, são: sólido, líquido e gasoso. Observa-se isto, pelo fato de encontrarmos, facilmente, fenômenos relativos a esses estados. Entretanto, existe outro estado da matéria, não tanto observado pelas pessoas, mas que representa, por excelência, o estado físico mais abundante do universo conhecido: o plasma.

Os plasmas compõem mais de 99% da matéria visível no universo conhecido. A matéria bariônica é formada por átomos, que por sua vez são constituídos de partículas (prótons, nêutrons e elétrons). Quando um sólido (o primeiro estado de matéria) é aquecido, as partículas que obtêm energia suficiente se “soltam” da estrutura e, portanto, derretem para formar um líquido, chamado de segundo estado de matéria. Depois de obter energia suficiente, as partículas em um líquido “escapam” dele e vaporizam para formar o gás, conhecido como o terceiro estado da matéria. Subsequentemente, quando uma quantidade significativa de energia é aplicada ao gás, através de mecanismos, tais como, uma descarga elétrica, elétrons são arrancados dos átomos gerando íons, dessa forma, os elétrons que escapam dos átomos ou moléculas não só permitem que os íons se movam mais livremente, mas também produzem mais elétrons e íons através de colisões, após serem acelerados rapidamente em um campo elétrico. Consequentemente, o maior número de elétrons e íons alteram as propriedades elétricas e magnéticas do gás, tornando-o, assim, gás ionizado ou plasma (CHU e LU, 2014). O termo "ionizado" significa que pelo menos um elétron (carga negativa) não está ligado a um átomo ou molécula. Os átomos ou moléculas tornam-se íons carregados positivamente, criando assim o par de partículas carregadas negativamente e positivamente (FRIDMAN, 2008).

Quando um gás neutro é ionizado, ele se comporta como um meio condutor. As propriedades elétricas dependem da densidade das partículas carregadas. Uma das mais importantes distinções entre o gás ionizado e um gás neutro é que a interação

coulombiana entre as partículas carregadas determina a dinâmica do gás (KEIDAR e BEILIS, 2013).

A propriedade de conduzir eletricidade é, em particular, de grande interesse quando na presença do campo magnético, uma vez que a interação entre a corrente e o campo magnético produz forças eletromagnéticas nos íons, alterando assim o fluxo dinâmico do gás. Há gases ionizados fracamente e gases ionizados fortemente. Geralmente, o gás fracamente ionizado é caracterizado por uma fração relativamente pequena de partículas carregadas e seu comportamento pode ser amplamente descrito por leis dos gases neutros, enquanto é preciso utilizar a eletrodinâmica para descrever adequadamente um meio fortemente ionizado. O estado físico (gás ionizado) em que as densidades de partículas carregadas positiva e negativamente são aproximadamente iguais é chamado de um estado de quase-neutralidade. Ou seja, o plasma foi definido como um gás ionizado que satisfaz a condição de quase-neutralidade (KEIDAR e BEILIS, 2013).

O estudo dos plasmas iniciou-se no século XVII. Plasmas naturais, como raios e luzes polares, vento solar, e ionosfera da Terra são, desde então, frequentemente observados e têm intrigado as pessoas por muitos séculos. O desejo de se compreender o mecanismo que governa a geração de plasmas levou à invenção do dispositivo de descarga pelos primeiros investigadores (CHU e LU, 2014).

O desenvolvimento da física dos plasmas foi sempre associado a aplicações específicas, como fontes de iluminação, interruptores de corrente, fusão termonuclear, e aceleradores de plasmas. Hoje em dia é comum encontrar estudos de plasma em diversas aplicações tecnológicas como propulsão espacial, nanotecnologia e medicina (KEIDAR e BEILIS, 2013).

O atrito entre determinados materiais pode produzir descargas elétricas, isto já era observado primordialmente por filósofos gregos. Entretanto, o mecanismo de produção dos plasmas não foi compreendido até os séculos XVII. Um dos primeiros dispositivos de descarga conhecido foi elaborado por Anders. O aparelho consistiu em uma esfera de vidro que pode ser girada rapidamente em um eixo por uma grande roda. O eixo era oco e ligado a um globo através de uma válvula, na outra extremidade, a uma bomba de vácuo. A esfera era iluminada quando girada no

escuro. Mais tarde, os fenômenos da eletricidade estática e descarga se tornou um objeto de estudo. Em 1734, Priestley descreveu um "lápis de luz elétrica", hoje conhecido como descarga corona. Nesta época observou-se também um progresso significativo no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de carga elétrica, tais como a garrafa de Leyden, permitindo estudar as descargas com centelhas. Este dispositivo era constituído por dois eletrodos de metal e um dispositivo de armazenamento de carga, a ligação em curto-circuito entre os dois eletrodos metálicos provoca uma centelha da carga armazenada. Mais tarde, em 1800, uma bateria eletroquímica foi inventada por Volta, e foi usada por Petrov para produzir a descarga de arco contínuo em 1803.

Durante o século XIX foram desenvolvidos diversos dispositivos de armazenamento de energia elétrica e de vácuo, o que permitiu que Faraday desenvolvesse a descarga luminescente (*glow*) com corrente contínua (DC) através da aplicação de tensões de até 1000 V em um tubo de vácuo (~ 1 Torr) entre 1831-1835. Este tipo de descarga foi o precursor do plasma a vácuo de hoje. O plasma foi identificado pela primeira vez como matéria radiante por Sir William Crookes, em 1879. A compreensão significativa sobre descargas de gás foi atingida entre a segunda metade do século XIX e início do século XX, quando J. Townsend estudou a descarga de gás em um campo elétrico uniforme, desenvolvendo a teoria de descarga Townsend, estruturando as bases modernas das pesquisas de plasma. Sua contribuição também incluiu as descobertas de seções transversais de várias colisões elétron-átomo, velocidades de deriva dos portadores de carga (elétrons e íons), e seus coeficientes de recombinação (CHU e LU, 2014).

O termo plasma foi introduzido pela primeira vez por *Irving Langmuir* (1928). Nesta ocasião, a forte interação dos multicomponentes do gás ionizado o lembrou do plasma sanguíneo. Segundo o artigo de Mott-Smith, Langmuir toma o termo por analogia entre o "gás multicomponente ionizado e o plasma sanguíneo que carrega em volta corpúsculos e glóbulos vermelhos e brancos".

Langmuir escreveu:

"A não ser perto dos eletrodos, onde há bainhas contendo muito poucos elétrons, o gás ionizado contém íons e elétrons em números aproximadamente iguais, de modo que a carga

espacial resultante é muito pequena. Vamos usar o nome de plasma para descrever esta região contendo cargas equilibradas de íons e elétrons" (FRIDMAN, 2008).

Mais tarde, Langmuir contribuiu também com a invenção da sonda de Langmuir para obtenção da temperatura eletrônica, densidade de elétrons e potencial elétrico de um plasma. Irving Langmuir recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1932. O desenvolvimento na ciência de plasmas também foi alcançado com a colaboração de cientistas como Compton, Tonks, Mott-Smith, Jones, Child, e Taylor.

O século XX testemunhou um rápido progresso no desenvolvimento, diagnóstico e aplicações de plasmas. Plasmas de radiofrequência (RF) e baixa-pressão, produzidos em uma câmara de vácuo estão sendo usados de forma intensiva no processamento básico, bem como para a deposição e corrosão, na indústria de semicondutores, desde 1970. Desde os anos 1990, a aplicação de plasmas à pressão atmosférica, eliminou a necessidade de sistemas com câmara de vácuo e de bombeamentos caros e, como tal, os plasmas à pressão atmosférica estão sendo largamente usados em aplicações ambientais, na modificação da superfície de materiais, aplicações biomédicas, e assim por diante (CHU e LU, 2014).

Hannes Alfvén (1908 -1995) é amplamente conhecido, como pai da magneto-hidrodinâmica de plasmas. Ele desenvolveu teorias sobre a natureza do campo magnético galáctico e plasmas do espaço. O Prof. Alfvén recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1970 por "Trabalho fundamental e descobertas em magneto hidrodinâmica". A física de plasmas, como é conhecida hoje, foi desenvolvida ao longo de 50 anos e abrange muitas áreas, que vai desde os de alta-temperatura, caso da fusão termonuclear, até o plasma de baixa-temperatura, usado no processamento de materiais. Os fundamentos e configurações para aplicações da fusão termonuclear de plasmas foram formulados e desenvolvidos por Igor Tamm, Andrei Sakharov, Lev Artzimovich, Marshall Rosenbluth, Lyman Spitzer, e muitos outros. A ciência do meio interestelar ionizado e plasmas de astrofísica foram por Yakov Zeldovich e Vitaly Ginsburg. A descarga em gás na física de plasmas foi introduzida por A. von Engel, M. Steenbeck, e depois desenvolvida por Loeb, Townsend, Thomson, Kaptzov, Granovsky, e Raizer (KEIDAR e BEILIS, 2013).

Plasmas podem ser eficazmente criados em laboratório e na indústria, pois oferecem oportunidades para inúmeras aplicações, incluindo a fusão termonuclear, eletrônica, lasers, lâmpadas fluorescentes e muitos outros. Para ser mais específico, a maioria dos hardwares de computadores e de telefones celulares são feitos com base em tecnologias de plasmas, além das TVs de plasma. Dessa forma, a física de plasmas hoje, é uma área em rápida expansão da ciência e da engenharia, com aplicações amplamente difundidas a partir de micro fabricação em eletrônica, revestimentos de proteção para aeronaves, tratamento de fibras poliméricas e filmes, cauterização médica para parar sangramentos e tratamento de feridas, produção de ozônio e TVs de plasma (FRIDMAN, 2008).

2.2 MODO DE DESCARGAS OU PLASMAS

De acordo com as características de tensão e corrente, a descarga elétrica é definida de forma diferente, onde resulta em vários regimes que serão abordados aqui. Inicialmente, a maioria das pesquisas em física sobre descargas elétricas foram realizadas dentro de um tubo de vidro com descarga elétrica em baixa pressão, como ilustra a Figura 1. Este arranjo foi o protótipo dos painéis de propaganda 'neon' e a lâmpada fluorescente. É composto por um tubo de vidro em vácuo, com os eletrodos na forma de discos circulares em ambas as extremidades, ligados através do resistor de *ballast* R a uma fonte de alimentação de alta tensão DC (*direct current*). Ao ajustar o resistor de *ballast*, pode-se levantar a curva característica tensão-corrente, que é altamente não linear. Nos plasmas, os elétrons migram para o ânodo e os íons positivos em direção ao cátodo, ambos frequentemente colidindo com o gás neutro de fundo (ROTH, 1995).

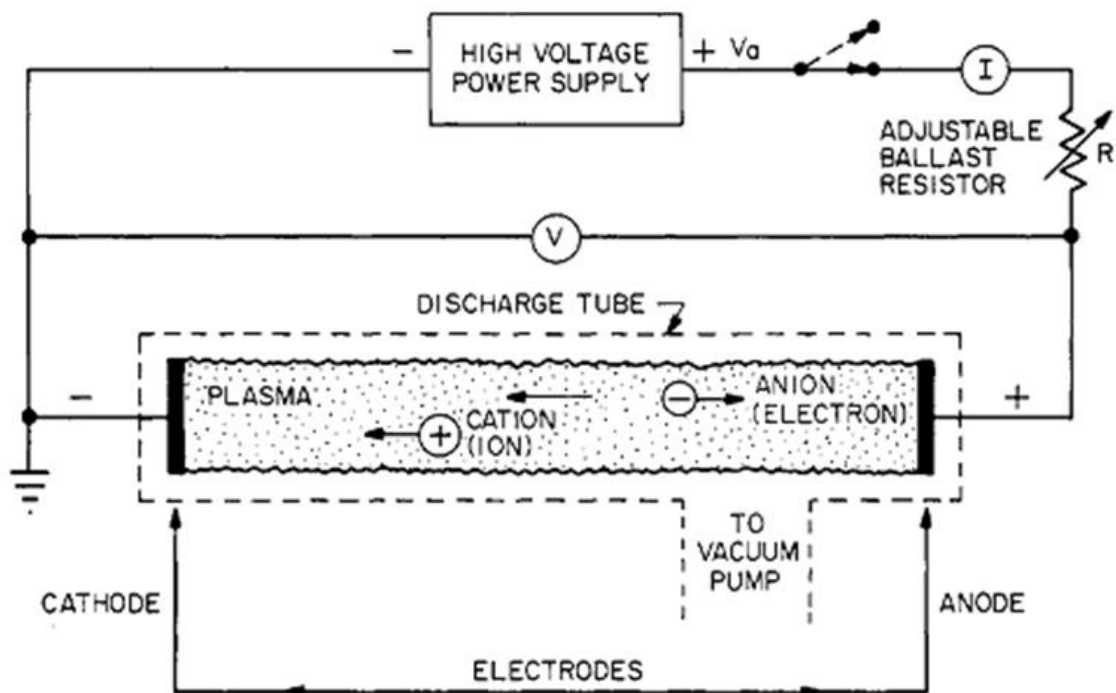


Figura 1 - Esquema de descarga elétrica em tubo a baixa pressão (ROTH, 1995).

Os regimes de tensão-corrente de uma descarga elétrica DC de baixa pressão são listados na Tabela 1, e podem ser ilustrados, esquematicamente, pelo diagrama da tensão-corrente, mostrado na Figura 2.

TABELA 1 - REGIMES DE TENSÃO-CORRENTE DE DESCARGAS ELÉTRICAS DC DE BAIXA PRESSÃO

(1) Descargas <i>dark</i>	(2) Descargas <i>glow</i>	(3) Descargas arco
(A) Ionização de <i>background</i>	(A) Descarga <i>glow</i> normal	(A) Transição de <i>glow</i> -arco
(B) Regime de saturação	(B) Descarga <i>glow</i> anormal	(B) Arcos não-térmicos
(C) Regime de <i>townsend</i>		(C) Arcos térmicos
(D) Descargas corona		
(E) Tensão de <i>breakdown</i>		

Fonte: (ROTH, 1995)

Considerando um experimento com descarga em baixa pressão, aumentando a diferença de potencial entre os eletrodos (V), via mudança da resistência de *ballast*, enquanto se mede a corrente I que flui pelo circuito, a descarga traçará uma curva extremamente não-linear, representado esquematicamente na Figura 2.

Iniciando com uma voltagem muito baixa, no canto inferior esquerdo, a região entre A e B na curva é o regime de ionização de fundo, em que o aumento da tensão desloca cada vez mais frações dos íons e elétrons individuais criados por raios cósmicos e outras formas de radiação ionizante de fundo.

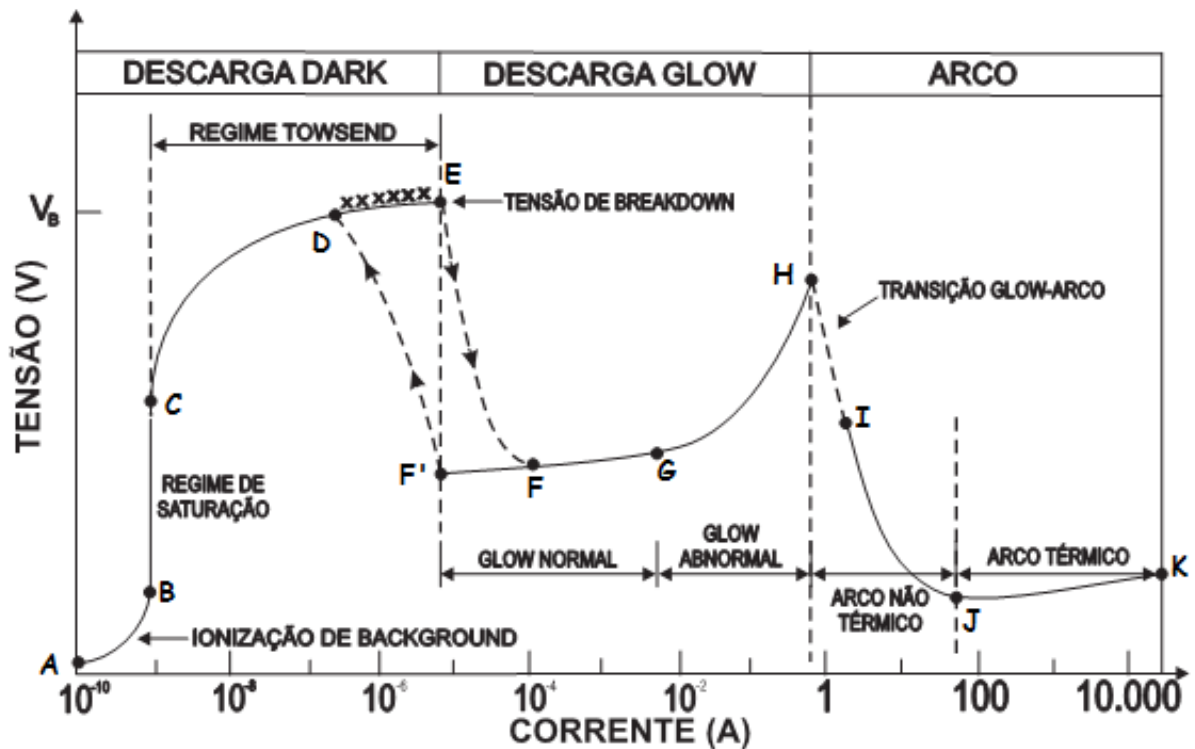


Figura 2 - Tensão-Corrente característica de uma descarga elétrica em tubo a baixa a pressão (ROTH, 1995).

No regime de saturação, entre B e C, todos os íons e elétrons produzidos pela radiação de fundo são removidos do volume de descarga, e os elétrons não possuem a energia suficiente para criar nova ionização. Na região de C a E, chamado regime de *Townsend*, os elétrons no volume de descarga adquirem energia cinética suficiente, do campo elétrico, para ionizar alguns átomos neutros do gás, fazendo aumentar exponencialmente o número de portadores de corrente elétrica, conduzindo a um rápido aumento da corrente em função da tensão.

Na região entre D e E, surgem às descargas corona em um dos polos, como resultado das concentrações do campo elétrico local sobre a superfície dos eletrodos com pontas afiadas, pontas vivas, ou ásperas. Estes fortes campos elétricos locais ultrapassam a rigidez dielétrica do gás neutro circundante. Quando a tensão é aumentada ainda mais para a tensão V_B , no ponto E, ocorrerá a ruptura

dielétrica, que arranca os elétrons dos átomos do gás pelo forte campo elétrico. O regime entre A e E na curva característica tensão-corrente é denominada uma descarga *dark*, porque, com exceção das descargas corona e a própria centelha (*spark*) na ruptura (*breakdown*) dielétrica, a descarga permanece imperceptível aos olhos. Uma vez que ocorre ruptura elétrica no ponto E, a descarga faz uma transição para o regime de descarga *glow*, na qual a corrente é suficientemente alta, e a quantidade de excitação do gás neutro de fundo é suficientemente grande, onde o plasma torna-se visível a olho nu. Após uma transição descontínua a partir do ponto E para F, encontra-se a região normal *glow* da curva característica tensão-corrente, onde a diferença de potencial entre os eletrodos é quase independente da corrente para várias ordens de grandeza. Como a corrente aumenta a partir de F a G, a fração do cátodo ocupado pelo plasma aumenta, até que o plasma envolva toda a superfície do cátodo no ponto G. Neste ponto, a descarga entra no regime de *glow* anormal de G a H, em que a tensão é uma função crescente da corrente. Se fosse para começar no ponto G da curva e se mover para a esquerda, normalmente ver-se-ia uma forma de histerese na curva característica tensão-corrente, quando, ao invés de retraçar a tensão-corrente característica de F a E, a descarga teria que manter-se no regime normal *glow* para o ponto F', em correntes e densidades de corrente consideravelmente mais baixas do que F, e só então fazer a transição de volta ao regime *Townsend*.

No ponto H, a densidade de corrente no cátodo pode ser grande o suficiente para aquecer o cátodo à incandescência, desencadeando, assim, para uma transição descontínua *glow*-arco, mostrado pela linha tracejada entre H e I. Após esta transição, a diferença de potencial entre os eletrodos deve diminuir, em algum ponto entre I e K, que depende da resistência interna da fonte de alimentação DC. O regime de arco, a partir de I a K, é aquele em que a tensão de descarga diminui à medida que a corrente aumenta, até que grandes correntes sejam alcançadas no ponto J, depois que a tensão mais uma vez aumenta lentamente com o aumento da corrente. O regime de tensão que cai com o aumento da corrente entre I e J é o regime de arco não-térmico, em que as temperaturas dos elétrons e os íons não são iguais. A porção com inclinação positiva entre J e K é o regime de arco térmico, em que o plasma é próximo do equilíbrio termodinâmico local e as temperaturas de todas as espécies são aproximadamente iguais (ROTH, 1995).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS PLASMAS

Os plasmas são classificados em dois tipos de acordo com sua temperatura: plasma de alta temperatura e plasma de baixa temperatura. O primeiro tipo abrange plasmas de grande importância na área de fusão termonuclear controlada, onde sua temperatura excede os 70000 K. Os plasmas de baixa temperatura apresentam temperaturas no intervalo de 2000 a 50000 K, onde se dividem em três categorias, plasmas térmicos, não-térmicos (chamado de frios) e intermediários. Vê-se que apesar do plasma ser considerado plasma de baixa temperatura, sua temperatura chega aos 50000 K. A característica fundamental dos plasmas térmicos é dada pela temperatura dos elétrons serem iguais (em boa aproximação) à temperatura das partículas pesadas ($T_e \approx T_g$), associadas à cinética das partículas. A este tipo de plasma diz-se que está em equilíbrio termodinâmico. Um dos exemplos é encontrado plasmas térmicos de arco elétrico.

Agora, plasmas não-térmicos, possuem as partículas pesadas T_g próximas à temperatura ambiente, logo, são descritos pelo não equilíbrio termodinâmico ($T_e \gg T_g$). Um dos exemplos mais comuns é o da lâmpada fluorescente (ZUCOLOTTO, 2006). O plasma intermediário se inicia entre a região mais próxima entre dois eletrodos e depois migra para regiões mais afastadas dos eletrodos, assim a corrente inicial é alta e diminui ao mesmo tempo em que o arco se alonga, dessa forma, o plasma começa no regime no regime térmico e migra para o não térmico (FRIDMAN, 2008).

2.4 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO LOCAL (ETL)

Quando se desenvolvem plasmas em laboratório, várias propriedades importantes, principalmente termodinâmicas, devem ser levadas em consideração, como a temperatura, a pressão, a densidade de partículas, a radiação, entre outros. O equilíbrio termodinâmico total (ETT) não ocorre em laboratório, pois seria necessário que as dimensões do plasma fossem muito grandes ou as paredes do reservatório estivessem na mesma temperatura do plasma. Assim, não existe material conhecido capaz de suportar temperaturas muito altas. Além disso, a maioria dos plasmas de

laboratório são opticamente finos (transparentes), então, a radiação do plasma não satisfaz a lei de Planck, de radiação em equilíbrio, ou radiação do corpo negro (BOULOS, FAUCHAIS e PFENDER, 1994). Além das perdas por radiação, os plasmas sofrem perdas irreversíveis de energia por condução, convecção, e difusão, o que perturba o equilíbrio termodinâmico. Assim, os plasmas de laboratório e alguns plasmas naturais não podem estar em equilíbrio termodinâmico total (ETT). Então, é necessário introduzir um novo tipo de equilíbrio, o equilíbrio termodinâmico local (ETL) (ANGELES, 2003). O ETL em um plasma opticamente fino e estacionário existirá se o plasma satisfizer, simultaneamente, as condições abaixo (BOULOS, FAUCHAIS e PFENDER, 1994):

1. As diferentes espécies que formam o plasma (elétrons e íons) devem ter uma distribuição maxwelliana de energia;
2. E/p seja suficientemente pequeno (E : campo elétrico e p : pressão) e a temperatura seja suficientemente alta para que $T_e \approx T_g$;
3. O ETL existe em uma região suficientemente pequena do plasma, contendo grande número de partículas. Assim o plasma em ETL pode ter gradientes de temperatura e localmente estar em equilíbrio;
4. O processo colisional é o mecanismo dominante para a excitação (distribuição de Boltzmann), ionização (equilíbrio Saha) e é responsável pelas distribuições de densidades populacionais;
5. As variações espaciais das propriedades dos plasmas (temperatura, densidade, condutividade térmica, etc.) são suficientemente pequenas (ANGELES, 2003).

A figura 3 apresenta o comportamento do arco elétrico em função da pressão mostrando o comportamento da temperatura dos elétrons T_e e das partículas pesadas T_g . A partir disso, pode-se observar o conceito de equilíbrio termodinâmico local (ETL). Com o aumento da pressão há a diminuição do livre caminho médio entre os elétrons e íons, o que facilita o equilíbrio de temperatura entre as partículas, pois a entrada de energia em um plasma se dá geralmente pelo aumento da energia cinética dos elétrons via campo elétrico.

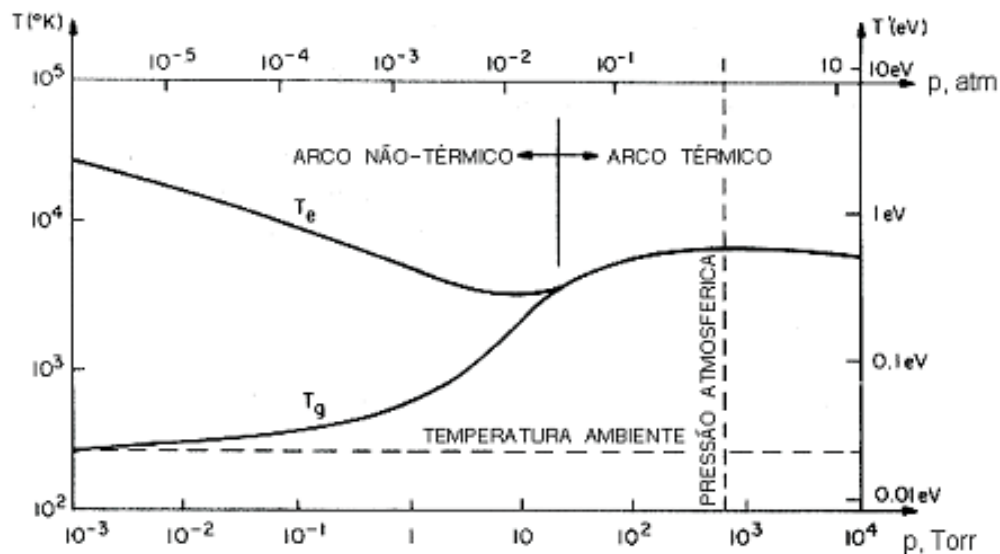


Figura 3 - Regime de operação do arco, evolução da temperatura das partículas do plasma como função da pressão (ROTH, 1995).

Como pôde ser observado, geralmente, em pressões atmosféricas o plasma é térmico, enquanto em baixas pressões, o plasma está fora do equilíbrio. Existem, no entanto, outros tipos de descargas que não a de arco (abnormal, barreira capacitiva, etc.) em que, apesar de estar o plasma em alta pressão, é possível o plasma estar fora do equilíbrio (ZUCOLOTTO, 2006).

2.5 REGIMES DO ARCO

Quando uma descarga elétrica DC possui correntes da ordem de 1 a 10 A, a baixas pressões, às vezes é difícil distinguir se isso se trata de um arco ou de uma descarga luminescente. Uma descarga de arco é definida em termos de sua luminosidade, densidade de corrente e queda de tensão do cátodo. Um arco, ao invés de uma descarga luminosa, é altamente luminoso, especialmente os arcos térmicos de alta intensidade. Arcos também são caracterizados por altas correntes e densidades de corrente. Mesmo arcos de baixas intensidades raramente têm no total correntes menores que 1 A. As densidades de corrente em arcos variam de vários amperes por centímetros quadrados para mais de mil amperes por centímetro quadrado. Estas densidades de corrente contrastam com aquelas de descargas

glow, em que as densidades de corrente são raramente superiores a $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (ROTH, 1995).

Arcos são também caracterizados por uma queda relativamente pequena da diferença de potencial do cátodo, de cerca de 10 V ou menos, na região dos elevados gradientes espaciais dentro de alguns milímetros do cátodo. Em contraste, as descargas *glow* tipicamente têm uma tensão de queda no cátodo maior que 100 V ao longo de uma distância de mais de um centímetro. A corrente total desenhada por uma descarga elétrica não é definitiva, uma vez que os arcos podem ser mantidos em correntes de 1 A ou menos, ao passo que as descargas *glow*, se tiverem superfícies do eletrodo suficientemente grandes, podem gerar 10 A ou mais.

A curva característica da tensão-corrente de descarga elétrica DC em tubo de baixa pressão, como mostrada na Figura 2, ilustra as três principais divisões do regime de arco: descarga *dark*, descarga *glow* e arco. Estas incluem a transição de *glow*-arco entre os pontos H e I, a qual é desencadeada pela emissão de elétrons do cátodo. Esta emissão resulta das altas cargas de calor sobre o cátodo, que ocorre nas regiões de elevada densidade de corrente da descarga *glow* anormal, em torno do ponto H na curva. Quando a descarga se estabelece ao ponto I no diagrama, o qual é determinada pela impedância interna da fonte de alimentação DC e do seu circuito associado, o arco vai, geralmente, ser não-térmico, divisão de baixa intensidade do regime de arco. Esta divisão é caracterizada por correntes totais entre aproximadamente 1 e 50 A, embora não-térmico, arcos de baixa intensidade podem operar em casos raros, fora dos limites deste intervalo. Esta é uma região de resistência negativa característica: ou seja, a curva de corrente-tensão tem uma inclinação negativa, onde um aumento na corrente resulta em uma diminuição da voltagem. Além do ponto J no diagrama, em aproximadamente 20 a 50 A, o arco move-se em uma divisão do regime de arco com a característica curva tensão-corrente quase plana ou lentamente elevada, que é chamada de regime de arco térmico ou divisão de alta intensidade, entre os pontos J e K na Figura 2.

Os intervalos dos parâmetros das descargas de arco não-térmico, de baixa intensidade e térmica, divisão de alta intensidade são mostrados na Tabela 2. A literatura de arco existente é de fácil confusão quanto à terminologia, incluindo nomes diferentes para os mesmos fenômenos, e os mesmos nomes para

fenômenos ou divisões do regime de arco, que são definidos de forma diferente por vários autores.

TABELA 2 - PARÂMETROS DE PLASMAS NÃO-TÉRMICOS (BAIXA INTENSIDADE) E PLASMAS TÉRMICOS (ALTA INTENSIDADE) EM DESCARGA DE ARCO.

Parâmetro de Plasma	Arco não-térmico	Arco térmico
Estado de equilíbrio	Cinético	ETL
Densidade eletrônica, n_e (elétrons/m ³)	$10^{20} < n_e < 10^{21}$	$10^{22} < n_e < 10^{25}$
Pressão do gás, p (Pa)	$0,1 < p < 10^5$	$10^4 < p < 10^7$
Temperatura dos elétrons, T'_e (eV)	$0,2 < T'_e < 2,0$	$0,1 < T'_e < 10$
Temperatura do gás, T'_g (eV)	$0,025 < T'_g < 0,5$	$T'_g = T'_e$
Corrente de arco, I (A)	$1 < I < 50$	$50 < I < 10^4$
E/p (V/m-Torr)	Alto	Baixo
$I E$ (kW/cm)	$I E < 1,0$	$I E > 1,0$
Emissão típica do catodo	Termiônico	Campo
Intensidade luminosa	Brilhante	Deslumbrante
Transparência	Transparente	Opaco
Fração de ionização	Indeterminado	Equação de Saha
Radiação de saída	Indeterminado	ETL

Fonte: (ROTH, 1995)

Também, na literatura o que aqui chamamos de arcos não-térmicos ou de baixa intensidade são algumas vezes chamados de termiônico, ou arco de baixa pressão, e vários autores têm levemente diferentes definições do limite de divisão relevante. Também, na literatura, o térmico, arco de alta intensidade são algumas vezes chamados emissão de campo, ou arco de alta pressão. Na fronteira comum das divisões mostrados na Tabela 2, a distinção entre arcos não-térmico e térmico em uma determinada aplicação pode não se aplicar a todos os parâmetros mostrados na Tabela.

Os arcos não-térmicos de baixa intensidade são difíceis de serem descritos teoricamente ou modelados computacionalmente, pois estão em equilíbrio cinético

na melhor das hipóteses, e não se pode assumir equilíbrio termodinâmico local (ETL), apropriado para arcos de alta intensidade térmicos. A menos que um arco esteja em equilíbrio termodinâmico, não se pode com confiança analisar qualquer fração ionizada utilizando a equação de Saha, a fração relativa de átomos em estados excitados, ou o transporte de radiação dentro do arco com base no equilíbrio termodinâmico e a lei de radiação de Stefan-Boltzmann. A densidade numérica de elétrons em arcos térmicos e em arcos de alta intensidade é, com raras exceções, maior do que a dos arcos não-térmicos e arcos de baixa intensidade; a pressão do gás não é um determinante definitivo das divisões do arco térmico versus o não-térmico; os valores apresentados na Tabela 2 destinam-se a ser representativos, e que é possível operar arcos perto de 1 atm não estando em equilíbrio termodinâmico local.

A temperatura cinética eletrônica também não é uma característica definitiva do regime de arco; arcos não-térmicos podem ter temperaturas dos elétrons que variam ao longo de pelo menos uma ordem de grandeza; a temperatura dos elétrons do arco térmico e arco alta intensidade tende a ser da ordem de um 1 eV para corrente por volta de 50 A ou ligeiramente superior, e cresce lentamente com a potência de entrada para se aproximar das temperaturas cinéticas de 10 eV em arcos que dissipam muitos megawatts por metro de comprimento (ROTH, 1995). A relação entre a temperatura cinética eletrônica e a temperatura do gás é uma característica definitiva da divisão do arco; um requisito de equilíbrio termodinâmico local, característica dos arcos térmicos, é que os elétrons e as temperaturas dos gases cinéticos serem iguais; em não-térmico, arcos de baixa intensidade, as colisões elétrons-neutro podem ser pouco frequentes o suficiente para que as populações eletrônicas e do gás neutro estejam dissociadas, e não pode haver diferenças muito significativas em suas temperaturas. A corrente de arco não é uma característica definitiva das duas divisões; arcos térmicos são possíveis com o total de correntes inferiores a 50 A, tal como são os arcos não-térmicos com correntes superiores a 50 A. Nem a corrente de arco, a razão E/P , a potência dissipada por unidade de comprimento do arco, a intensidade luminosa de arco, nem a pressão à qual ele é operado são características definitivas das divisões dos arcos; estes parâmetros podem se sobrepuser para arcos não-térmico e térmico.

Arcos não-térmicos, arcos de baixa intensidade geralmente requerem emissão termiônica a partir dos cátodos, enquanto arcos térmicos, arcos de alta intensidade normalmente operam na emissão de campo. Arcos térmicos são sempre encontrados em altas pressões e temperaturas elevadas de gases, ao passo que os arcos não-térmicos podem ocorrer a pressões baixas, ou seja abaixo de cerca de 500 Pa. Arcos não-térmicos, também podem existir a pressões atmosféricas e mais elevadas, mas com baixa temperatura cinética dos elétrons.

2.6 PLASMAS TÉRMICOS, NÃO-TÉRMICOS E INTERMEDIÁRIOS

Sistemas de plasma-químicos são tradicionalmente divididos em duas grandes categorias: térmicos e não-térmicos, os quais são caracterizados por suas vantagens e desvantagens específicas. Os sistemas que utilizam plasma térmico incluem descargas com arco, plasmas por rádio frequência com acoplamento indutivo, e são associados com aquecimento Joule e ionização térmica. Estes sistemas podem operar com altas potências, de até 50 MW, e a altas pressões, atingindo temperaturas de 2000 a 50000 K com alta entrada de energia em todos os graus de liberdade sem seletividade nas reações químicas. A ausência da seletividade química e a alta temperatura resultam em um controle muito pequeno sobre os processos químicos dentro de um plasma. Para o controle das reações são usados processos de resfriamento rápido (CUNHA, 2014).

Sistemas com plasmas não térmicos, onde se incluem plasma *glow* de baixa pressão, radio frequência (RF) e descarga corona, oferecem alta seletividade e eficiência energética para as reações químicas no plasma. Estes sistemas são capazes de operar eficientemente em baixas temperaturas sem qualquer sistema de resfriamento. Contudo, os níveis de pressão e potência, em um plasma não-térmico, são relativamente baixos, restringindo a sua aplicabilidade para processos industriais em larga escala (FRIDMAN e KENNEDY, 2004).

Limitações das descargas térmicas e não-térmicas convencionais incluem a indisponibilidade de fornecer simultaneamente um alto nível de seletividade nas reações químicas, alta temperatura dos elétrons e alta densidade de elétrons.

Também, do ponto de vista das aplicações químicas, a descarga térmica sempre é muito quente, enquanto nas descargas convencionais não-térmicas a temperatura dos átomos está próxima a ambiente, a qual é muito baixa para muitas aplicações. Contudo, o plasma mais solicitado para aplicações químicas deve ter alta potência, para uma eficiente produtividade do reator, um alto nível de desequilíbrio entre diferentes graus de liberdade para manter os processos de seletividade química à pressão atmosférica ou altas pressões e temperaturas controláveis. Isto é porque o desafio vital da física de descargas elétricas e engenharia é combinar as vantagens dos dois sistemas, plasma térmico e não térmico, para desenvolver descargas elétricas em altas pressões, com alta potência e com controle de temperatura.

Uma das possíveis maneiras de criar um poderoso plasma fora do equilíbrio é usar a descarga de arco deslizante transitório (GA, *gliding arc*). Esta descarga periódica durante um ciclo evolui de arco para descarga de transição com um nível relativamente elevado de densidade eletrônica. Assim, o arco deslizante transitório pode ser muito eficaz para as aplicações industriais acima mencionados. O conceito de um arco deslizante em uma geometria plana foi investigado por vários pesquisadores durante a última década e mostrou potencial promissor. No entanto, esta tecnologia GA tem desvantagens, que incluem: regime de equilíbrio inicial; geometria plana bidimensional do eletrodo (2D) incompatíveis com a maioria dos sistemas industriais; tratamento de gases extremamente não uniforme, pois a maior parte do gás de entrada flui ao redor do arco; baixo tempo de residência do gás no reator devido a uma elevada demanda de velocidade de gás. Todos estes inconvenientes reduzem a eficiência e o grau de conversão em processos de plasma (KALRA, CHO, *et al.*, 2005).

A seguir, serão abordados os conceitos sobre as tochas de plasmas, do tipo térmico, não-térmicos e arcos deslizantes, fundamentais para a compreensão do plasma deslizante em vórtice, utilizado por este trabalho.

2.6.1 Plasma Térmico

Uma das formas de se gerar o plasma térmico é através de instrumentos chamados tocha de plasma ou *plasmatron*. Tochas de plasmas são instrumentos construídos para a conversão de energia elétrica em energia térmica. Neste processo utiliza-se o arco elétrico gerado como agente conversor. Pode-se caracteriza-los, basicamente, de duas formas tais como: arco elétrico livre e arco elétrico confinado. No primeiro, ocorre uma convecção natural na troca de calor entre o arco e o gás ambiente. No segundo caso, diz-se que a troca de calor é por convecção forçada. Neste processo, o arco produzido na tocha é confinado por: a) estabilização por parede fria; b) estabilização por parede segmentada; c) estabilização por parede porosa; d) estabilização por turbulência; e) estabilização por vórtice; e f) estabilização magnética, que apresentam muito mais eficiência que o processo natural.

O mecanismo utilizado para controle e operação das tochas, em geral, é o mesmo. Basicamente, baseia-se no arco elétrico confinado dentro de um canal que, ao passar o gás, as moléculas do gás ganham energia, de forma que são ionizadas em sua maioria, se a energia for suficiente, gerando assim o plasma. Fundamentalmente, podem-se classificar três formas para ionizar um gás: a ionização por campo, a ionização térmica e a ionização por bombardeamento de radiação de alta energia.

As características gerais das tochas de plasmas são (ZUCOLOTTO, 2006, p. 21):

- ❖ Alta temperatura do arco: 20000 K;
- ❖ Alta eficiência de conversão de energia elétrica em térmica: pode chegar até 95%;
- ❖ Utilização de quaisquer gases: oxidantes, neutros ou redutores;
- ❖ Alta entalpia do fluxo de plasma;
- ❖ Alta densidade de potência;
- ❖ Alta condutividade térmica do fluxo de plasma.

Vários modelos de tocha de plasmas são construídos e podem ser construídos a partir desses elementos. Chamados de *plasmatrons*, os modelos de tochas variam, pois muitos são suas aplicações tecnológicas. Podem-se classificar as tochas de

acordo com o arco, catodo e sistema de estabilização. A Figura 4 mostra três tipos de tochas e suas curvas características $V \times I$.

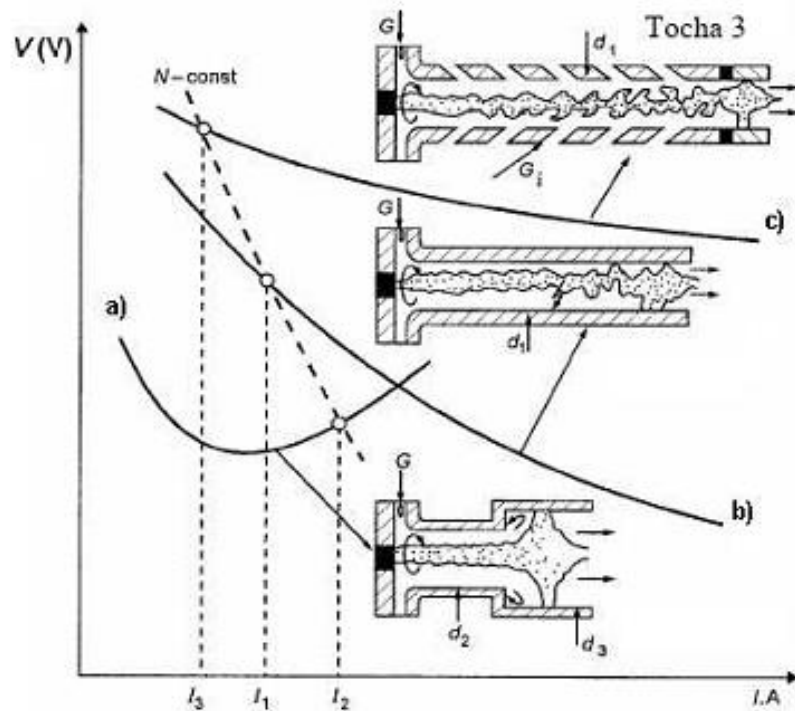


Figura 4 - Classificação das tochas de plasmas quanto às características da curva tensão-corrente ($V - I$); a) ascendente; b) descendente e c) descendente (ZHUKOV, 1999).

2.6.2 Plasma Não-Térmico

Os plasmas não-térmicos têm sido aplicados em tratamento de gás combustível e considerados muito bons promissores para a síntese orgânica devido às suas propriedades de não-equilíbrio, baixa necessidade de potência e sua capacidade de induzir reações físicas e químicas dentro de gases a temperaturas relativamente baixas (PETITPAS, ROLLIER, *et al.*, 2007).

Os elétrons nos plasmas não-térmicos podem atingir temperaturas de 10000-100000 K (1-10 eV), enquanto que a temperatura do gás pode permanecer tão baixa quanto à temperatura ambiente. É a temperatura elevada dos elétrons que determina a química incomum de plasmas não-térmicos. Com base em mecanismos com o qual plasma é gerado, a pressão aplicada e a geometria do eletrodo, os

plasmas não-térmicos compreendem muitos tipos diferentes, incluindo a descarga corona, descarga silenciosa ou DBD, a descarga *glow*, descarga de micro-ondas (MW) e descarga de rádio frequência (RF) (PETITPAS, ROLLIER, *et al.*, 2007). Para esta abordagem, apenas as descargas corona, barreira dielétrica (DBD) e *glow* serão abordadas.

2.6.2.1 Descarga Corona

Corona é uma descarga fracamente luminosa, que geralmente aparece perto de pontos de bordas afiadas ou fios finos, em pressão atmosférica, onde o campo elétrico é suficientemente grande. Assim, as descargas corona são sempre não uniformes: forte campo elétrico, ionização e luminosidade normalmente são localizados na vizinhança de um eletrodo. As partículas carregadas são arrastadas pelo campo elétrico de um eletrodo ao outro para fechar o circuito elétrico. No entanto, nos estágios iniciais, o circuito *breakdown* na descarga corona é fechado por deslocamento de corrente em vez de transporte de partículas carregadas. Uma descarga corona pode ser observada no ar em torno de linhas de transmissão de alta tensão, em torno de para-raios, e até mesmo mastros dos navios, onde é chamada de 'fogo de Santelmo'. A descarga corona pode ser iniciada, com uma alta tensão, que ocupa principalmente a região em torno de um eletrodo. Se a tensão se torna ainda maior, a parte remanescente do intervalo de descarga rompe-se e a corona transfere por faísca. Aqui, apresentamos apenas os principais princípios físicos e de engenharia da descarga corona contínua (FRIDMAN, CHIROKOV e GUTSOL, 2005).

Descargas corona são muito atraentes para diferentes aplicações industriais modernas, tais como tratamento de superfície e limpeza de gás e correntes de escape líquidos. Estas descargas são capazes de gerar uma alta concentração de átomos ativos e radicais à pressão atmosférica, sem aquecer o volume de gás. Tal como foi mostrado anteriormente, a aplicação da descarga corona contínua é limitada por muito baixas correntes, e assim, uma potência muito baixa de descarga, resultando numa baixa taxa de tratamento de fluxos e de escape de materiais.

É possível um aumento na tensão e potência da descarga corona, sem a formação de faísca, usando tensões de pulso-periódica. Atualmente, a corona pulsada é uma das descargas não-térmicas mais promissoras, em pressão atmosférica. A velocidade de *streamer* é cerca de 10^8 cm.s^{-1} e supera por um fator de 10 a velocidade típica de deriva de elétrons em uma avalanche. É chamada de *streamer* a formação de um fino canal de plasma fracamente ionizado, causado por uma forte avalanche de elétrons, que amplifica o campo elétrico externo entre os eletrodos. Se a distância entre os eletrodos é cerca de 1-3 cm, o tempo total necessário para o desenvolvimento de avalanches, transição avalanche-a-*streamer* e propagação *streamer* entre eletrodos é cerca de 100-300 ns. Isto significa que pulsos de voltagem desta duração são capazes de sustentar o *streamer* e a transferência do potencial efetivo no plasma não-térmico sem transformações dos *streamer* em faíscas. Para as descargas corona pulsada é importante fazer as fontes de alimentação pulsante, capaz de gerar pulsos suficientemente curtos de tensão com frente íngreme e tempos de subida muito curtos (FRIDMAN, CHIROKOV e GUTSOL, 2005).

2.6.2.2 Descarga em barreira dielétrica (DBD)

Descarga com barreira dielétrica ou descarga com barreira, é uma descarga que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos e, entre eles, é introduzida uma barreira dielétrica, em geral um material isolante elétrico. Devido à presença do dielétrico entre os eletrodos é possível a sua operação com altas tensões alternadas ou pulsadas sem a formação de arcos elétricos. Este tipo de descarga constitui um método seguro e econômico de gerar plasmas não térmicos a pressão atmosférica, pois combina o grande volume de plasma da descarga luminescente com a alta pressão de operação da descarga corona (ELIASSON e KOGELSCHATZ, 1991). Essas características conferem a DBD um grande número de aplicações, entre elas a produção de ozônio, os tratamentos de gases poluentes e resíduos tóxicos, excitação de lasers de CO_2 , esterilização de materiais, tratamentos de superfícies, etc. (KOGELSCHATZ, 2004).

O DBD é usado para tratar superfícies de polímeros, a fim de promover a molhabilidade, capacidade de impressão e adesão. Esta descarga fora do equilíbrio é especialmente vantajosa para a indústria de conversão de correia fotorreceptora, porque opera à pressão atmosférica e a temperatura ambiente. A utilização do chamado "tratamento corona", bem como outros métodos de modificação de superfície para a fabricação de muitos tipos diferentes de produtos que se deslocam sobre correias, que é extensivamente descrito na literatura.

Aplicação de DBD para o controle da poluição é bastante promissor, mas a maior aplicação esperada de DBD está relacionada com monitores de plasma para a área de grandes telas de televisão plana. O forte não-equilíbrio termodinâmico e design simples são as propriedades distintivas da DBD que nos permitem prever a expansão das suas aplicações em baixa temperatura, à pressão atmosférica em química de plasma. DBDs têm muito potencial na tecnologia prospectiva de limpeza de escape de CO e NOx. O sucesso no uso de DBDs relatado em recente investigação sobre a combustão assistida por plasma pode resultar em novas aplicações.

Contribuições importantes para a compreensão fundamental e aplicações industriais de DBD foram feitas recentemente por Kogelschatz et al na ABB. No entanto, essa descarga na verdade, tem uma longa história. Ele foi introduzido pela primeira vez por Siemens, em 1857, para criar o ozônio, que determinou a direção principal para as investigações e aplicações desta descarga por muitas décadas. Passos importantes na compreensão da natureza física do DBD foram feitos por Klemenc em 1937. O trabalho mostrou que esta descarga ocorre em um número de canais minúsculos e individuais (*breakdown*), que são agora referidos como micro descargas; esses autores investigaram intensamente a sua relação com as *streamers* (FRIDMAN, CHIROKOV e GUTSOL, 2005).

Existem algumas configurações típicas para a disposição dos eletrodos que são: planar, cilíndrica e coplanar, como mostra a Figura 5 (WAGNER, 2003). Como já foram mencionadas, as tensões aplicadas nos eletrodos em uma DBD podem ser altas e podem variar de (5 a 40) kV. Os dielétricos podem ser feitos com: teflon, cerâmicas, vidro, quartzo, polímeros, etc.

Existem basicamente dois regimes diferentes de operação de uma DBD: regime filamental e regime difuso. Na maior parte das aplicações industriais, os plasmas DBD são gerados no modo filamental. A ruptura dielétrica do gás que preenche o espaço entre os eletrodos leva a formação de um grande número de microdescargas. As microdescargas são pequenos canais que contêm plasma e têm diâmetro da ordem de $10^{-4} m$. Elas duram alguns nanossegundos e se distribuem uniformemente sobre a superfície do dielétrico. Os elétrons são inicialmente acelerados pelo campo elétrico gerado pelos eletrodos, quando atingem a placa de vidro se acumulam e isolam o eletrodo positivo, fazendo diminuir o campo elétrico entre os dois eletrodos, conseqüentemente, o arco se interrompe e os elétrons se espalham. Com o espalhamento dos elétrons o campo elétrico volta a acelerar os elétrons, reiniciando o processo.

No regime difuso, conhecido como descarga “*glow*” e na pressão atmosférica, seja em meio ambiente ou com um determinado gás, a descarga é mais homogênea, sem a formação de filamentos, e exige condições especiais de operação que são principalmente determinadas pelo gás de operação. A concentração de impurezas no ambiente da descarga ou a instabilidade dos parâmetros de operação podem levar a descarga ao regime filamental.

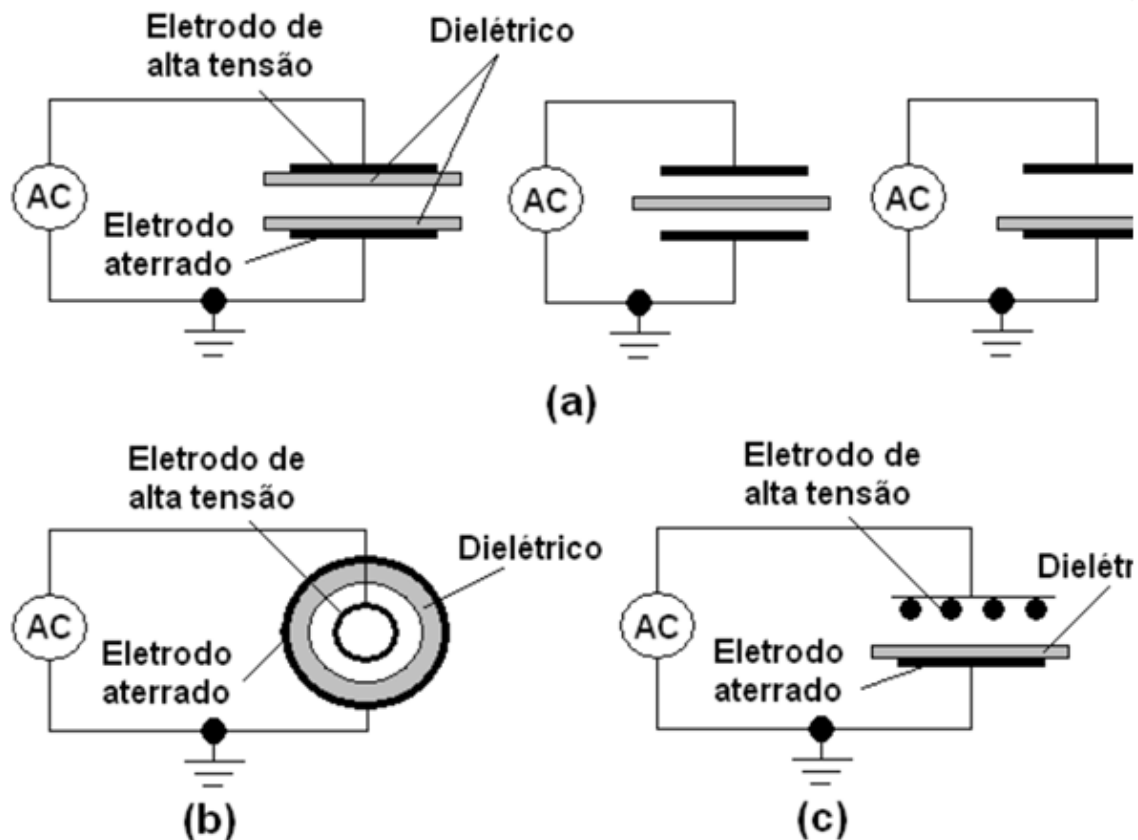


Figura 5 - Configurações dos eletrodos em plasma DBD: (a) geometria planar, (b) geometria cilíndrica e (c) geometria coplanar (WAGNER, 2003).

2.6.2.3 Descarga *glow* em pressão atmosférica

A descarga *glow* ou luminescente é o melhor-tipo de descarga não-térmica e tem sido largamente usado em química de plasma por mais de um século. O termo “*glow*” indica que a descarga do plasma é luminosa em contraste com a relativa descarga *dark* de baixa potência. A descarga *glow* pode ser definida como uma descarga DC contínua autossustentada com cátodo frio, que emite elétrons como o resultado da emissão secundária, na sua maior parte induzida por íons positivos. Um esquema de descarga é mostrado na Figura 6.

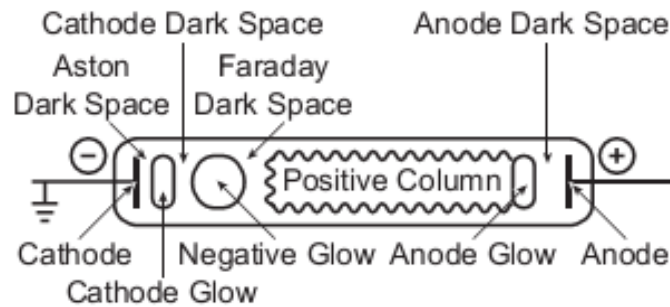


Figura 6 - Estrutura da descarga *glow* em um longo tubo de vidro (FRIDMAN, 2008).

A característica distinta da descarga *glow* é o catodo com espaços sem emissão de radiação e camadas com cargas positivas, forte campo elétrico, e queda de potencial de cerca de 100-500 V. A espessura da camada sobre o catodo é inversamente proporcional à densidade do gás. Se a distância entre os eletrodos é suficientemente grande, um plasma quase-neutro com baixo campo elétrico, é formada uma coluna positiva entre o catodo e o anodo. A coluna positiva da descarga *glow* é o mais tradicional exemplo de plasma não-térmico de baixa-pressão fracamente ionizado. A coluna positiva é separada do anodo por uma região na frente do anodo. A camada do anodo é caracterizada por uma região no espaço com carga negativa, campo elétrico fracamente elevado, e uma queda de potencial mais acentuada. Os parâmetros típicos são dados na Tabela 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS DA DESCARGA GLOW DE BAIXA PRESSÃO EM TUBO

Parâmetros da descarga <i>glow</i>	Valores típicos
Descarga em tubo radial	0,3 – 3 cm
Descarga em tubo comprido	10 – 100 cm
Volume de Plasma	cerca de 100 cm ³
Pressão do Gás	0,03 – 30 Torr
Voltagem entre eletrodos	100 – 1000 V
Corrente do eletrodo	10 ⁻⁴ – 0,5 A
Nível de Potencial	por volta de 100 W
Temperatura dos elétrons na coluna positiva	1 – 3 eV
Densidade dos elétrons na coluna positiva	10 ⁹ – 10 ¹¹ cm ⁻³

Fonte: (FRIDMAN, 2008)

Esta configuração é largamente utilizada em lâmpadas fluorescente como um dispositivo de iluminação. Outras configurações, aplicados para deposição de filmes-fino e bombardeamento de elétrons, são mostrados nas Figuras 7 e 8.

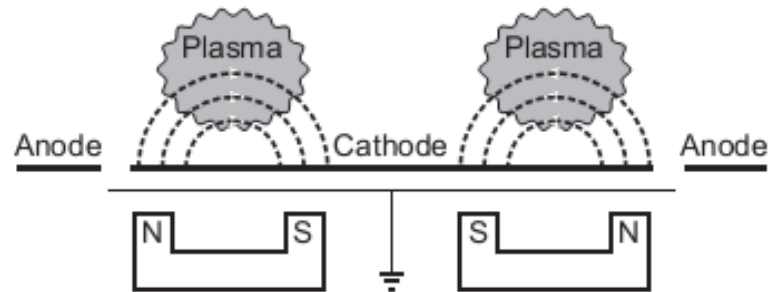


Figura 7 - Configuração da descarga *glow* no Magnetron (FRIDMAN, 2008).

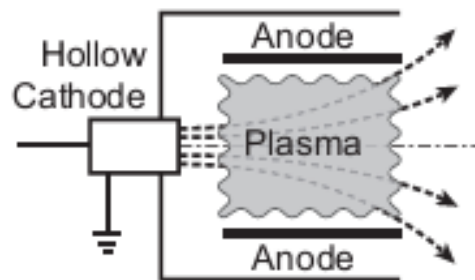


Figura 8 - Configuração da descarga *glow* no catodo-oco (FRIDMAN, 2008).

O *magnetron coplanar*, conveniente para pulverização catódica e deposição, inclui um campo magnético para o confinamento do plasma (Figura 7). As configurações otimizadas para bombardeamento por elétrons (Figura 8) são coaxiais e incluem um ionizador de cátodo oco bem como um campo magnético divergente. Descargas luminescentes são aplicadas para lasers de gás, e configurações especiais foram desenvolvidos para aumentar o seu poder (Figura 9). Normalmente, estas são as descargas de placas paralelas com fluxo de gás. A descarga pode ser transversal com corrente elétrica perpendicular ao fluxo de gás (Figura 9a), ou longitudinal, se eles são paralelos uns aos outros (Figura 9b). As poderosas descargas luminescentes operam em correntes e tensões mais elevadas, chegando a 10-20 A e 30-50 kV.

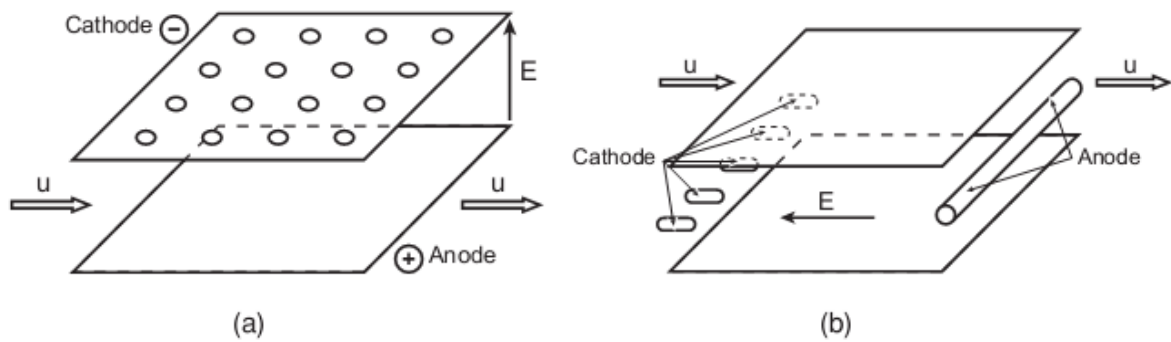


Figura 9 - Organização das descargas *glow* em fluxo rápido de gás: (a) organização transversal em fluxo das descargas; (b) organização longitudinal em fluxo das descargas (**FRIDMAN, 2008**).

Existem duas outras descargas não-térmicas que possuem grande importância: a descarga RF e a descarga por micro-ondas. A descarga RF opera em altas frequências (vários MHz) e muito baixa pressão para atingir as condições de não-equilíbrio. Esta descarga também não é adequada para a síntese química. A descarga de micro-ondas opera em frequências muito altas, por exemplo, 2,45 GHz na faixa das micro-ondas, com as quais apenas elétrons de luz podem seguir as oscilações do campo elétrico. Portanto, esta descarga está longe do equilíbrio termodinâmico local e pode ser operado em um grande intervalo de pressões.

2.6.3 Plasma Intermediário

Descargas não-térmicas em gás a alta pressão são consideradas descargas frias, a temperatura do gás não muda significativamente ou a ionização térmica não ocorre. São exemplos de descargas não térmicas as descargas corona ou barreira dielétrica como mencionado anteriormente. Por outro lado, o gás é aquecido com uma descarga térmica em que o efeito térmico de ionização é predominante, no caso de plasmas de arco térmico ou em RFICP (*Radio Frequency Inductive Coupled Plasma*). Há também descargas com parâmetros de plasma entre as descargas térmicas e não-térmicas. Estas descargas devem ser consideradas como **descargas não-térmicas de transição**, em que a temperatura do gás cresce consideravelmente, mas as descargas ainda não se encontram em regime térmico. A temperatura do gás, no caso das descargas de transição é da ordem de 2000-4000 K, o que é muito menor do que a temperatura do plasma (10000 K). A

ionização dos gases em descargas de transição é definida por impactos diretos de elétrons ou por etapas de ionização de elétrons. O Impacto direto de elétrons envolve a interação de um feixe de elétrons incidente de alta energia e um átomo ou molécula neutra. Como mencionado anteriormente, os parâmetros de plasma de transição podem ser realizados na descarga de arco deslizamento transitória.

O arco deslizante (AD) pode existir em dois regimes diferentes: a de alta corrente AD (ADAC, com corrente, $J \geq 10 A$) e a de baixa corrente AD (ADBC, $J \leq 10 A$). O primeiro começa como uma descarga de equilíbrio e está associada a efeitos de ionização térmica, enquanto o segundo é uma descarga de transição de não-equilíbrio durante todo o ciclo da evolução. Ou seja, ADAC pode ser considerado como um arco térmico convencional com forte resfriamento por convecção por um fluxo de gás transversal, rápido e com as condições específicas de fronteira nos eletrodos. Por outro lado, pode ser considerado ADBC uma descarga de alta tensão à pressão atmosférica (DATPA), também com um forte arrefecimento por convecção de fluxo rápido de gás transversal, e com as condições específicas de fronteira nos eletrodos (KALRA, CHO, *et al.*, 2005).

Em geral, se o arrefecimento intensivo de qualquer descarga elétrica é compensada pelo aumento da intensidade do campo elétrico, o envolvimento de mecanismos de não-equilíbrio de ionização aumenta. Assim, a fim de obter mais condições de não-equilíbrio na descarga de arco, é necessário aumentar o arrefecimento da descarga, sem um aumento na intensidade de corrente. Esta é a razão pela qual o AD com arrefecimento por convecção é mais intenso do que um de não-equilíbrio DATPA com a mesma corrente. O ADBC é, portanto, um bom exemplo de uma descarga de transição, proporcionando benefícios das descargas térmicas e não-térmicas: alta densidade do plasma, alta potência e pressão de operação elevada (típica para sistemas de plasma térmico) e um alto nível de não-equilíbrio, alta temperatura de elétrons, temperatura intermediária do gás, resultando na possibilidade de estimular os processos químicos seletivos, sem a necessidade de *quenching* (típica para sistemas de plasma não-térmicos). Estas propriedades de descargas de transição AD tornam-se atraentes para muitas aplicações industriais (KALRA, CHO, *et al.*, 2005). Sendo assim, os tipos de descargas ou plasmas que apresentam transição

entre térmico e não-térmico podem ser chamado de sistemas de “**plasmas intermediários**”.

Plasmas intermediários podem ser obtidos, por exemplo, em sistemas sem auto sustentação. O método usado mais comumente é o que usa um feixe de elétrons para a ionização. Primeiramente, o feixe de elétrons é direcionado através de uma região entre dois eletrodos. Este bombardeamento de elétrons relativísticos causa a ionização resultando num canal de plasma condutivo. Um esquema de um sistema com descarga sustentado por um feixe de elétrons é mostrado na Figura 10. O feixe de elétrons é injetado dentro do gás, usualmente paralelo aos eletrodos e uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos através de capacitores. Dessa forma, o plasma é gerado devido à ionização pelo feixe de elétrons e a corrente elétrica fornecida por um campo elétrico externo.

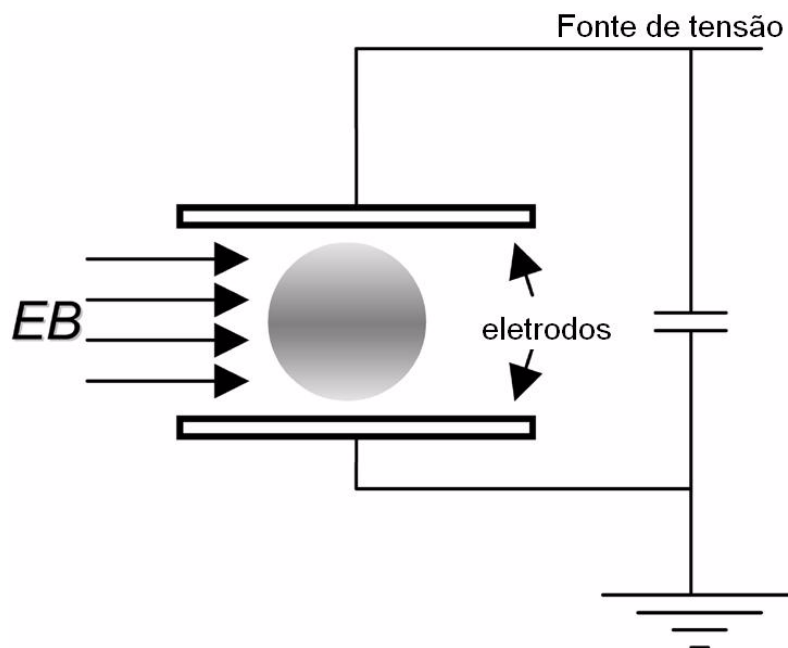


Figura 10 - Esquema generalizado de um plasma intermediário mantido por um feixe de elétrons (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005).

Outra possível fonte de plasma intermediário é a descarga por micro-ondas (MW) como foi dito anteriormente. MWs com pressões moderadas (10^4 Pa) produzem plasma fortes fora do equilíbrio em certas condições. Um esquema de um sistema com um plasma sustentado por micro-ondas é mostrado Figura 11. O plasma é feito dentro de um tubo isolante, transparente a micro-ondas, usualmente feito de quartzo, absorvendo a radiação das micro-ondas conduzida por um guia de onda.

Esses tipos de descargas com micro-ondas possuem duas regiões distintas: região central, relativamente quente (~ 6000 K) sem movimento significativo do gás e com baixa intensidade do campo elétrico, e, uma região periférica relativamente fria (~ 2000 K) com alto campo elétrico.

A região central do plasma tem uma fina camada superficial (*skin layer*) condutora, que não deixa a micro-ondas entrar até o centro da coluna, deste modo a maior parte da energia é dissipada na região periférica com temperatura intermediária. Neste caso, a região quente central pode ser considerada como uma fonte de elétrons para a região periférica que não se mantém através de descarga. Este tipo de descarga foi extensivamente testado no passado para ativar processos químicos via plasma e tem demonstrado ser mais promissor em vários processos tais como dissociação de CO_2 e H_2S (RUSANOV e FRIDMAN, 1984).

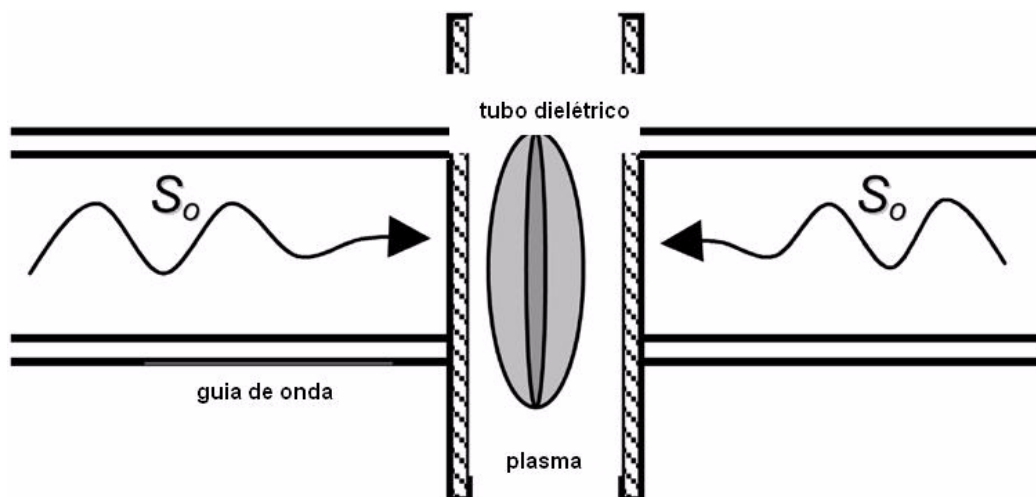


Figura 11 - Esquema generalizado de uma descarga por com micro-ondas em um guia de onda. Há núcleo mais quente e o plasma intermediário em torno dele dentro do tubo (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005).

Devido à complexidade e alto custo, as fontes para feixe de elétrons e micro-ondas têm aplicações limitadas.

2.6.3.1 Arco deslizante convencional

O estudo do arco deslizante como uma forma de produzir plasmas intermediários começou recentemente baseado nas descargas com arco deslizante em uma

configuração plana convencional (MUTAF-YARDIMCI, 2000). O arco deslizante é um plasma não estacionário mantido por uma descarga elétrica na qual em sua mais simples configuração se desenvolve entre dois eletrodos divergentes, paralelos a um fluxo de gás (Figura 12). O arco começa na região de menor distância entre os eletrodos (ponto A) quando a intensidade do campo elétrico, nesta região, atinge valores em torno de 3 kV/mm para o ar. Em um tempo muito pequeno (alguns microssegundos) a corrente do arco aumenta até atingir seu valor

$$I_{max} \leq V_0/R, \quad (1)$$

enquanto a diferença de potencial do arco

$$V = V_0 - I.R \quad (2)$$

cai a quase zero. Se o fluxo de gás é forte o suficiente, ele força o arco a se mover ao longo dos eletrodos divergentes e se alonga. Este alongamento conduz a um aumento da resistência do arco, resultando na elevação da diferença de potencial e na queda da corrente elétrica. O aumento do comprimento do arco demanda mais potência para sua manutenção.

Para o esquema elétrico da Figura 12, pela expressão para o cálculo da resistência, quando a resistência do arco se iguala a resistência externa R ocorre a máxima transferência de energia para o plasma.

$$W_{max} = (1/4) V_0^2/R. \quad (3)$$

O comprimento do arco continua a aumentar, mas a potência fornecida pela fonte é insuficiente para contrabalancear a perda de calor para o gás em torno do arco. O arco se esfria e finalmente se extingue. Assim que a diferença de potencial entre os pontos mais próximos do eletrodo atinge o limite de rigidez dielétrica do gás, um novo ciclo se inicia. Durante esse processo o arco elétrico é alongado e então passa a ter as características desejadas, funcionando num estágio inicial muito próximo ao regime do plasma térmico e depois de atingir determinado comprimento, passando a funcionar como um plasma não térmico.

A literatura reporta que a temperatura de um arco deslizante está em torno de 3000 K (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005). Na realidade, o pequeno arco inicial na

região mais próxima dos eletrodos atua como uma fonte de elétrons e espécies excitadas e o resfriamento convectivo devido ao fluxo de gás e o alongamento do arco levam a um regime de plasma intermediário ou a formação de uma descarga intermediária de longa duração antes de sua extinção.

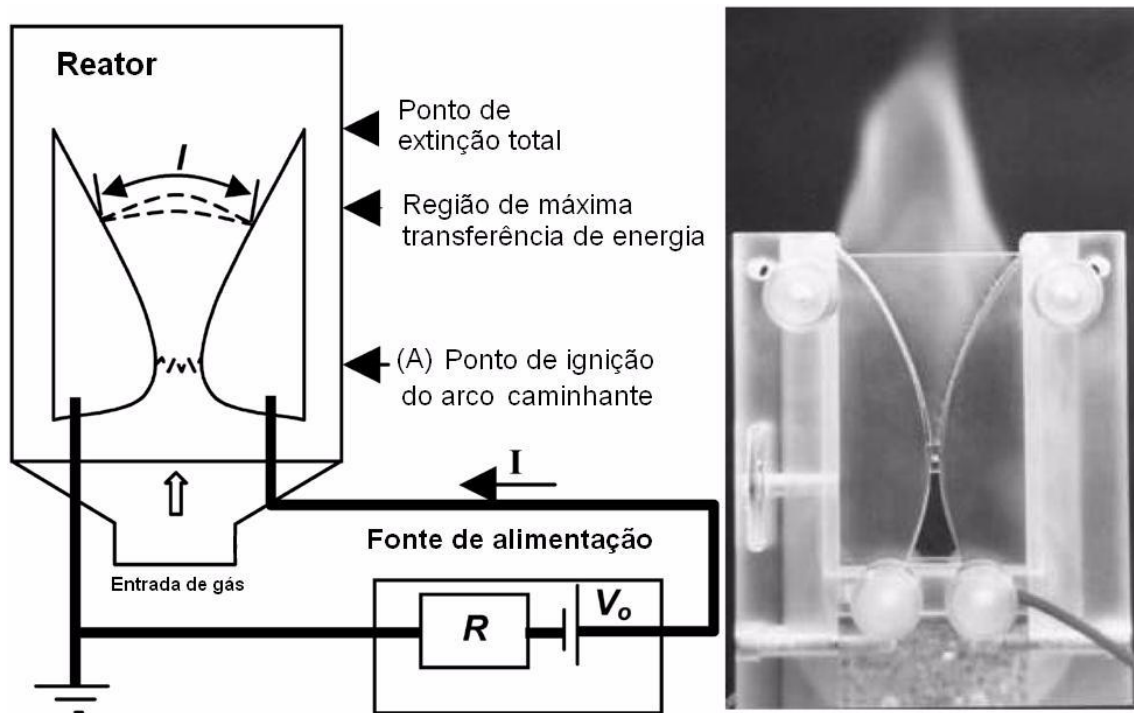


Figura 12 - Esquema de arco deslizante e circuito elétrico. Foto durante o funcionamento. (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005)

São possíveis diferentes configurações para o arco deslizante. Lin Lie apresentou um modelo trifásico de arco deslizante e afirma que possui algumas vantagens em relação ao sistema com dois eletrodos (LIE, 2006). Por exemplo, maior potência no plasma, distribuição de temperatura uniforme na saída do gerador de plasma, simplicidade e baixo custo da fonte de potência. Outra configuração interessante é o arco deslizante estabilizado dentro de um fluxo em vórtice reverso em uma geometria cilíndrica (seção 2.6.3.2). Esta configuração garante um tratamento uniforme de todo o gás e um isolamento entre a coluna de plasma e as paredes do reator.

2.6.3.2 Arco deslizante em tornado (GAT)

Uma das formas de utilização do arco deslizante é injetar o fluxo de gás em vórtice, de modo que o gás gire dentro da câmara em torno do arco elétrico. Um fluxo com vórtice reverso (FVR) em um volume cilíndrico é similar a um tornado natural. O esquema de um fluxo reverso em uma câmara é mostrado na Figura 13. Para obter um FVR, deve-se injetar um fluxo de gás em um tubo na extremidade próxima da saída, de forma tangencial, através de uma câmara de vórtice (2), o gás em vórtice vai até o fundo do tubo e retorna pelo centro, saindo no topo do volume cilíndrico (4), isto é, do mesmo lado em que o gás foi injetado tangencialmente. O diâmetro da saída é consideravelmente menor que o diâmetro do cilindro. As setas na Figura 13 mostram a direção do fluxo do gás no fluxo com vórtice reverso. As flechas sólidas (6) representam um esquema 3-D da rotação do fluxo na região próxima a parede e as setas pontilhadas (5) mostram a aerodinâmica das linhas no plano axial. No fundo do cilindro (3) pode ser injetado outro gás que irá reagir com o primeiro.

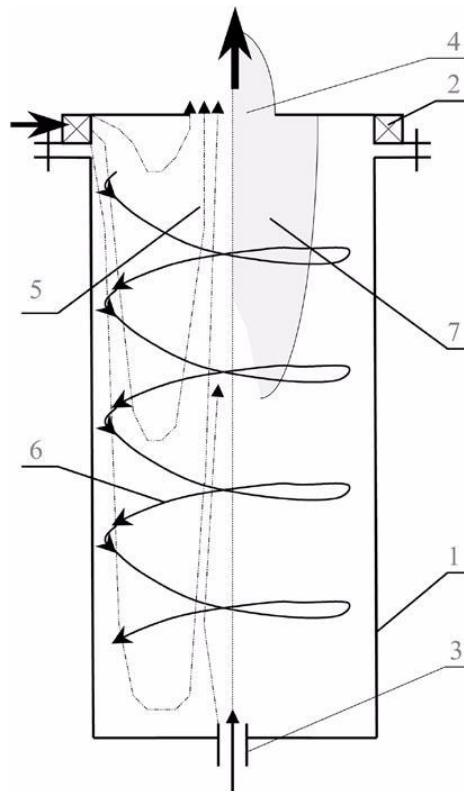


Figura 13 - Representação de um sistema com fluxo reverso. As setas sólidas (6) representam o movimento 3D do fluxo próximo as paredes e as setas tracejadas (5) as linhas de fluxo no plano axial (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005).

O FVR tem sido usado com descargas elétricas à pressão atmosférica, geradas por micro-ondas (GUTSOL e BAKKEN, 1998) e RF (GUTSOL, LARJO e HERNBERG, 2002). A geometria do tornado inicialmente foi aplicada a chamas a partir de gases, que pode ser considerado um plasma de baixa temperatura de transição, ou seja, um plasma intermediário. Testes têm mostrado que a eficiência de FVR tem sido maior que o fluxo direto.

Para o uso do arco deslizante no tornado é necessário instalar eletrodos no “plano” do fluxo de gás. No caso do vórtice reverso, este “plano” de fluxo é uma superfície cilíndrica paralela à parede do volume cilíndrico (2). Um eletrodo de tungstênio em espiral [6, na Figura 14b] é usado como catodo, sendo colocado dentro do volume cilíndrico coaxial com o tubo. O ângulo da hélice do eletrodo em espiral é feito idêntico a figura de fluxo de vórtice reverso dentro das paredes do reator cilíndrico para evitar distúrbios no fluxo do gás. A espiral e o anodo em anel ((6), (8) e (10) na Figura 14) são conectados a uma fonte de alimentação de alta voltagem e o eletrodo plano em forma de disco circular (7) é usado como terra. Na configuração com eletrodo em espiral o arco se inicia entre a extremidade superior da espiral, que está próxima do anodo, e o eletrodo superior, em forma de disco.

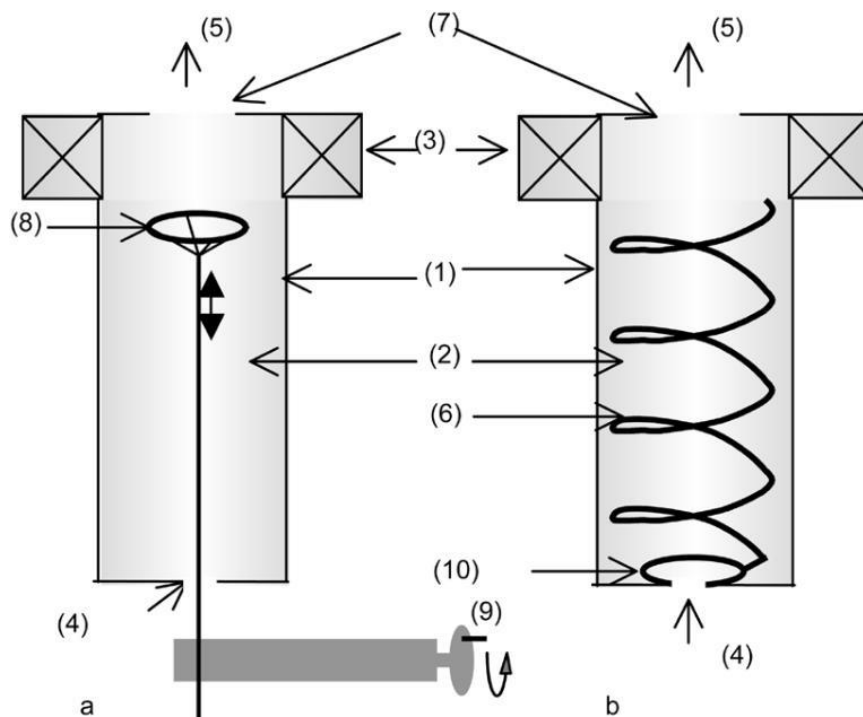


Figura 14 - Reator com fluxo reverso preparado para estabilizar um arco deslizante: (a) configuração com eletrodo em anel móvel e (b) com espiral (KALRA, CHO, *et al.*, 2005).

Este arranjo pode ser considerado como eletrodos divergentes em uma geometria circular. Na extremidade oposta desta espiral, é colocado um eletrodo em forma de anel (10 na Figura 14), o qual tem um diâmetro menor que o da espiral, de modo que, quando o arco está totalmente alongado e não pode se alongar mais ele pode se estabilizar neste eletrodo em forma de anel. De modo similar a coluna do arco pode ser obtida utilizando um simples catodo circular que pode se mover ao longo do eixo do reator (Figura 14a). Neste caso, o catodo (8) fica inicialmente a 3 mm do anodo em disco (7) quando é iniciado a arco. Devido ao fluxo em vórtice reverso, o arco roda em cima do eletrodo em anel, mas permanece com comprimento aproximadamente constante. Depois, quando o eletrodo é distanciados do anodo, o arco se alonga, o diâmetro da coluna do arco atinge uma situação estável, não sendo mais preciso esticá-lo (Figura 15). Assim, é verificada uma das principais formas de se obter arco deslizante como fonte de plasma intermediário.

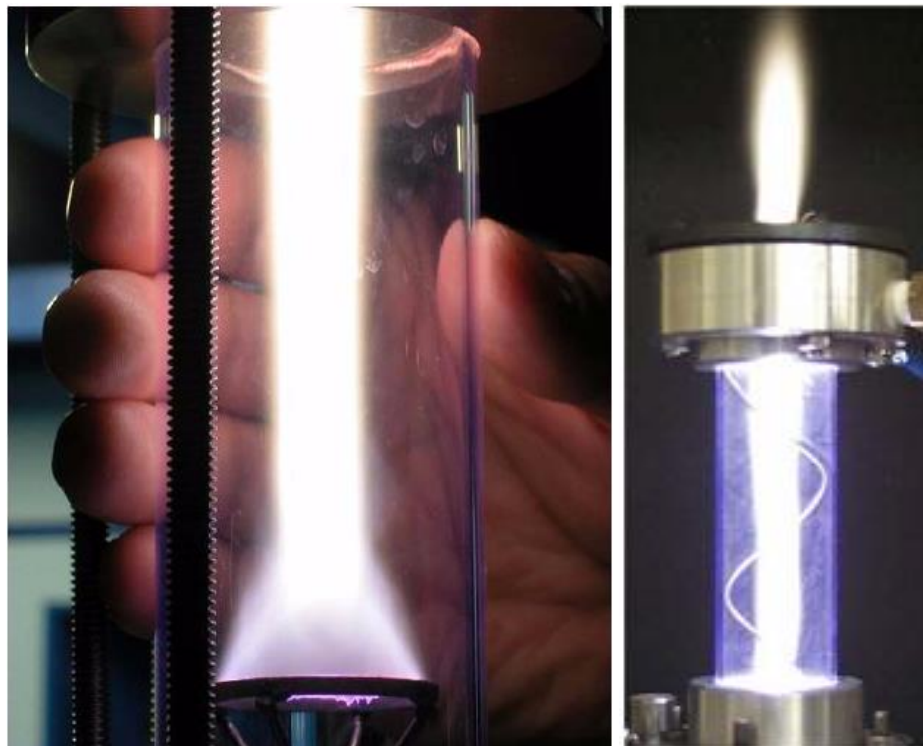


Figura 15 - Foto com as descargas em uma configuração com eletrodo em anel móvel, à esquerda, e a direita, com eletrodo em espiral (KALRA, KOSSITSYN, *et al.*, 2003).

2.6.3.3 Disco de plasma

O disco de plasma é uma configuração especial de arco deslizante. Esta configuração é mostrada na Figura 16. Um cilindro metálico (1) atua como catodo e está a um potencial negativo em relação ao anodo (2) que deve ser aterrado. Um fluxo de gás é injetado entre este cilindro e o cilindro externo (2). Na região da descarga se aplica um campo magnético B , gerado por ímãs permanentes afixados na parte exterior do anodo (4). A direção do campo magnético determina a direção de rotação do arco, a intensidade do campo magnético determina a frequência de rotação. Para a ignição inicial é usada a espiral (3), que está presa ao catodo e com a extremidade livre, a uma distancia de 3 mm do anodo, por onde rompe um arco quando a ddp fornecida pela fonte for em torno de 10 kV.

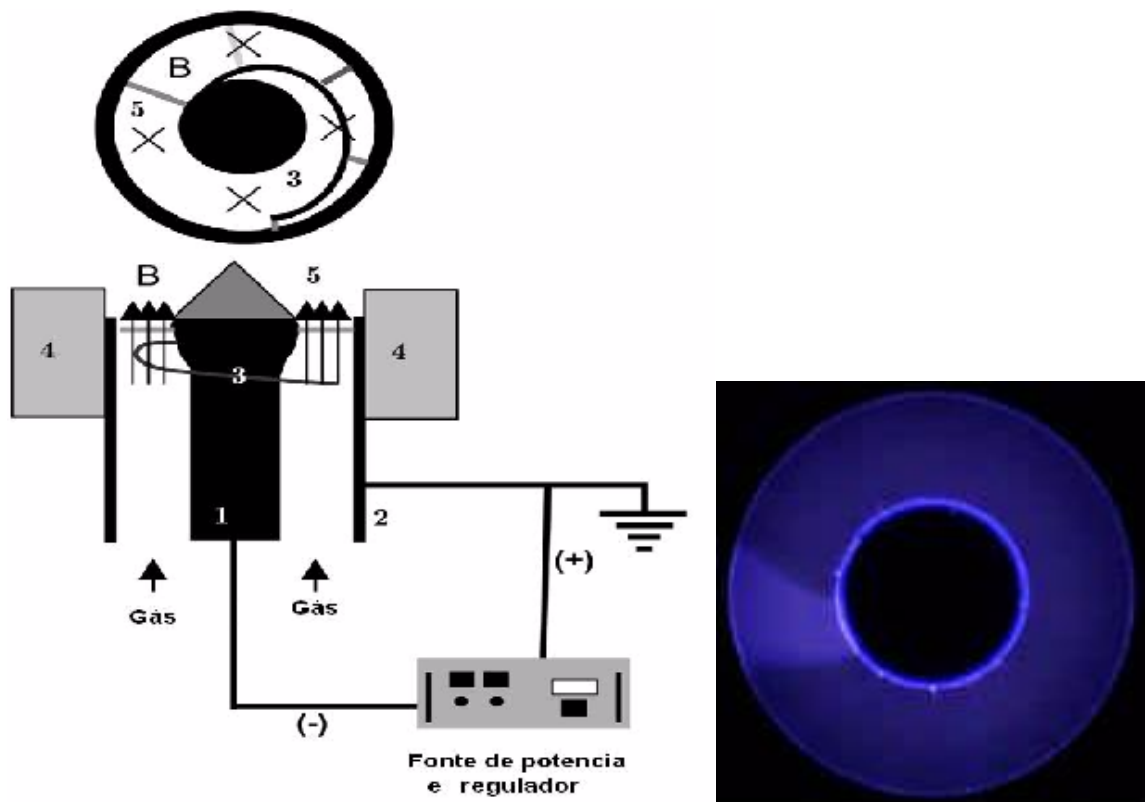


Figura 16 - Esquema de um reator com disco de plasma e imagem do plasma (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005).

Operação: Quando se aplica uma ddp (10 kV) entre catodo e anodo, se tem uma descarga inicial na extremidade da espiral. Devido ao campo magnético, o arco gira e aumenta seu comprimento, devido ao aumento da distância entre o catodo e anodo. O aumento do comprimento do arco resulta em um resfriamento rápido do

gás e a obtenção de temperaturas intermediárias (2000 a 3000K). Uma vez que o arco atinge o catodo cilíndrico, o sistema se estabiliza mantendo a rotação e temperatura estável no arco, Figura 16 à direita.

Se a frequência de rotação do arco (que depende da intensidade do campo magnético) é rápida o suficiente, comparado com a velocidade do gás, tem-se um tratamento uniforme do fluxo de gás. É importante enfatizar que, quando a razão entre a intensidade do campo magnético e a vazão do fluxo de gás é bastante alta, depois que o arco chegou ao catodo cilíndrico, significa atingir comprimento constante, e começar a rodar em uma posição axial fixa, é possível diminuir a corrente do arco. Isto significa que o arco se propaga através de um arco ionizado e não mais através de um gás não ionizado. Isto significa que a descarga elétrica não se extingue completamente entre dois aparecimentos da descarga na mesma posição e se tem realmente um disco de plasma.

2.6.3.4 Comentários sobre alguns resultados do uso do arco deslizante em processos com gás natural/CH₄

Em 2007, *Rueangjitt et al*, publicaram um trabalho extenso sobre o processamento do gás natural em um arco deslizante AC, estudando o efeito da inclusão de outro gás durante o processo. Foi testado o CH₄ puro, e misturas de CH₄ com He, CH₄/C₂H₆/He, CH₄/C₂H₆/C₃H₈/He e CH₄/C₂H₆/C₃H₈/CO₂. O pior resultado, na conversão do CH₄ e produção de H₂, foi para o CH₄ puro. A presença do He não melhorou a produção de H₂. O melhor resultado obtido foi com a presença do CO₂, em que se obteve um rendimento de 30% na produção de H₂, para uma vazão de 0,1 L/min (0,27 mol/h). O trabalho também mostra que o gás contendo CO₂ apresentou o menor consumo de energia (W.s/molécula de H₂). O que se percebe neste sistema é que aparece no produto final o CO, e o plasma foi um agente catalisador para que o oxigênio do CO₂ capturasse o carbono do metano e liberasse duas moléculas de H₂. O menor consumo de energia se justifica na reação, pois a reação de captura do oxigênio do CO₂ deve ser um processo exotérmico. (RUEANGJITT, 2007)

Em 2008, *Rueangjitt et al* publicou um novo trabalho em que investigaram o efeito da tensão no arco, frequência e presença do oxigênio no plasma de gás natural produzido por um arco deslizante. Concluíram que o arco deslizante não é apropriado para a produção de moléculas com mais de quatro carbonos, devido as constantes quebras das moléculas provocadas pelo arco elétrico, onde o aumento da tensão aumenta o rendimento do processo, mas gera resíduo sólido que acaba fechando curto entre os eletrodos, atrapalhando o funcionamento do plasma. Quando variaram a frequência da tensão do arco de até 700 Hz, notaram que em frequências abaixo de 250 Hz, ocorria a formação de coque nos eletrodos e para frequências próximas de 700 Hz, ocorria uma diminuição da potência do plasma, aumentando, no entanto, a seletividade na produção de H₂ e diminuindo a quebra do hidrocarboneto. A adição de ar juntamente com o CO₂ no plasma, proporcionou um maior rendimento na produção de H₂. Verificaram que uma maior quantidade de O₂ proporcionava uma maior quantidade de H₂. Para uma razão CH₄/O₂ igual a 2/1, houve uma produção de 58% de H₂ e 60% de CO. Novamente aqui se percebe que o plasma foi usado como catalisador para um processo de oxidação parcial do metano (RUEANGJITT, SREETHAWONG e CHAVADEJ, 2008).

Kalra et al usou o arco deslizante em tornado com gás natural, mas devido à grande formação de fuligem, que provocava curto entre os eletrodos, adicionou ar no processo e acabou fazendo uma oxidação parcial do gás natural. A presença do oxigênio favoreceu a formação de CO, evitando dessa forma a formação da fase sólida. Os autores reportaram a conversão de no máximo 84% do metano para gás de síntese. A Figura 17 mostra a composição típica do gás na saída do reator para diferentes razões O/C e temperaturas de entrada no reator do trabalho em questão (KALRA, GUTSOL e FRIDMAN, 2005).

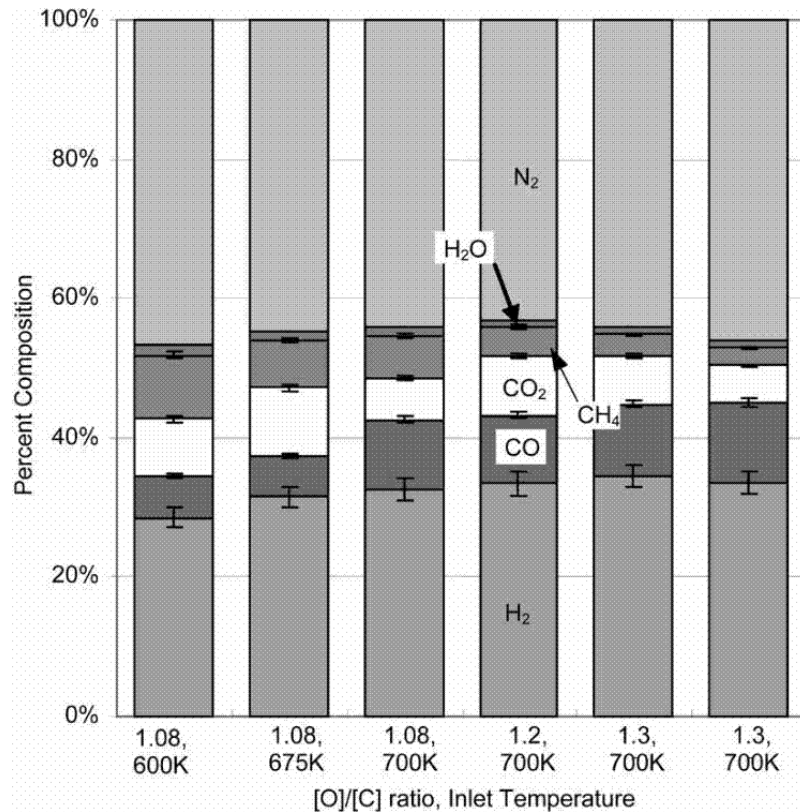


Figura 17 - Composição de saída dos gases para diferentes razões O/C e temperaturas de entrada (INDARTO, 2005).

Em 2005, Indarto, apresentou um teste feito com o arco deslizante plano, no qual só foi usado o metano. A Figura 18 mostra o esquema da montagem. Neste caso a frequência do sinal da fonte de alimentação foi 20 kHz e a vazão do metano 1,5 L/min. Como resultado os autores obtiveram a conversão máxima do metano de 50%, e, o hidrogênio e o acetileno foram os produtos principais. Foi observado que a seletividade do hidrogeno atingiu 40% e para o acetileno um máximo de 18%, com uma pequena formação de fuligem e compostos com mais de dois carbonos. No entanto, a soma destas fases não passou de 1% do produto final. O autor afirma que a conversão pode ser aumentada com o aumento da potencia do plasma. Este trabalho indica que o uso do arco deslizante AC com frequências mais altas pode levar a uma maior seletividade na produção do hidrogênio, sem a adição de O₂ e a geração de CO e CO₂ (INDARTO, 2005).

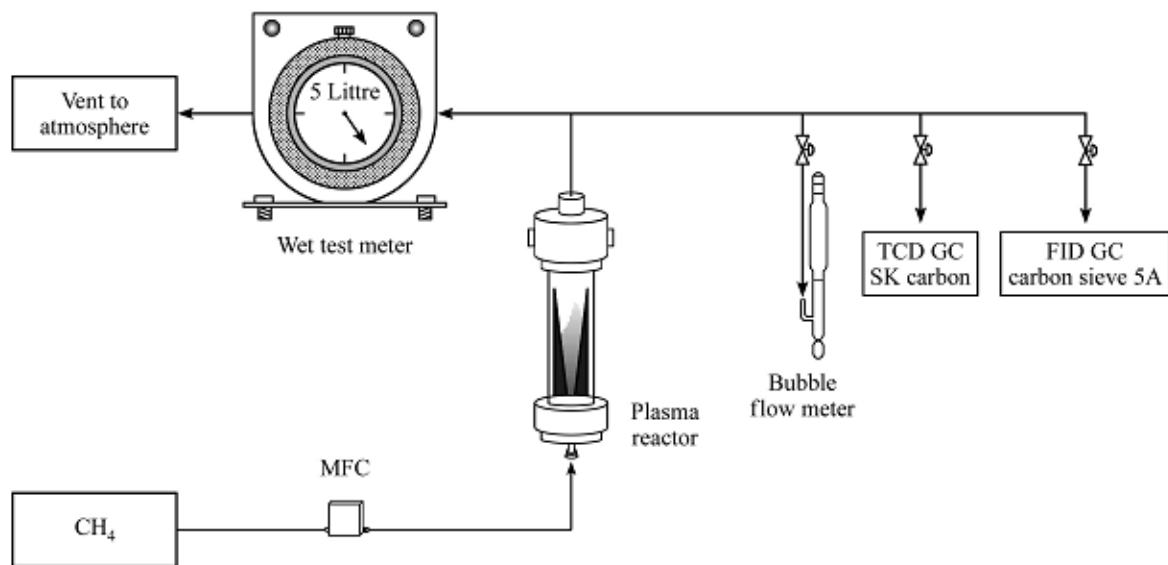


Figura 18 - Diagrama esquemático da montagem feita por A. Indarto onde só foi usado o metano (INDARTO, 2005).

Os reatores que trabalham com o arco deslizante podem realizar processos abaixo, acima ou à pressão atmosférica, de gases ou vapores (frio ou quente) de quase todos os tipos (Ar, N₂, O₂, H₂, CO₂, H₂S, SO₂, CH₄, outros hidrocarbonetos, fréon, vapor, ar e algumas misturas, etc.) com uma queda desprezível da pressão. Nesse processo, a energia elétrica é utilizada para produzir um desequilíbrio em meios muito reativos, permitindo um processamento eficiente do gás, de modo que até 45% da energia possa ser diretamente absorvida em uma reação endotérmica. Deste modo a principal inovação do arco deslizante é certamente o modo como as reações químicas são ativadas via uma intensa descarga elétrica à pressão próxima a atmosférica (CZERNICHOWSKI, 1994).

Considerando o que foi relatado sobre este trabalho, percebe-se que, o arco deslizante usado só com o metano não apresenta um bom resultado na geração de hidrogênio e negro de fumo, pois a produção de H₂ é baixa e o negro de fumo acaba fechando curto entre os eletrodos. O uso de fontes de alta frequência aumenta a seletividade na produção de H₂, mas a vazão do gás é muito baixa para aplicações práticas. A inclusão de O₂, CO₂ e ar, juntamente com o metano, aumentam a produção de H₂, não gerando sólidos que provocam curtos nos eletrodos, mas produz grande quantidade de CO, que não é desejável junto de um processo para a produção de H₂. Uma alternativa para esta mistura é usá-la como gás de síntese.

2.7 O HIDROGÊNIO E O GÁS NATURAL

O hidrogênio, encontrado de forma abundante na natureza, é o mais comum dentre todos os elementos, cerca de 75% da massa, do universo conhecido. Em moléculas, constitui aproximadamente 90% de suas composições. Deste modo, raramente encontra-se como um único elemento (H), em suspensão ou à parte, estando associado aos compostos como a água, o petróleo, o carvão, o gás natural, as proteínas, e também, fora da Terra como em estrelas, em planetas, entre outros.

Em termos de energia, o hidrogênio molecular possui uma quantidade de energia por unidade de massa maior, quando comparado com outros tipos de combustíveis fósseis, cerca de 122 kJ/g (ARGUN, F., *et al.*, 2008). Por exemplo, 1 kg de H_2 equivale a $2,75 \text{ kg}$ de gasolina ou diesel. Além desta característica energética, a combustão do hidrogênio, comparado com a combustão de outros combustíveis, é dito limpa, pois os únicos produtos gerados, quando queimados com oxigênio puro, por exemplo, são energia e água (DAS e VEZIROGLU, 2001). Quando queimados com ar atmosférico, além dos produtos acima, são gerados alguns óxidos de nitrogênio (NO_x), pois a composição química do ar do planeta possui cerca de 68% de nitrogênio. Apesar de seu grande potencial como um combustível “limpo e verde”, atualmente 95% do hidrogênio é produzido de gás sintetizado, usando fontes não renováveis de combustível fósseis tais como o gás natural, óleo e carvão. (ZUCOLOTTO, 2011, p. 36). Ele está sendo considerado como um vetor de energia para ser usado em carros e células combustíveis, sem a emissão de CO_2 e CO , sendo assim um combustível promissor no futuro.

O grande desafio econômico e tecnológico, relacionado a combustíveis, é a substituição de combustíveis fósseis pelo hidrogênio. Entretanto, esta mudança apresenta enormes desafios técnicos em nível da produção, armazenamento e distribuição do mesmo. Existem, atualmente, diversas aplicações para o hidrogênio em áreas distintas: fabricação de plásticos e amônia, resfriamento de geradores e motores, produtos químicos, processamento de aço, equipamentos eletrônicos, hidrogenação de óleos e gorduras, entre outros. Assim, a utilização deste

combustível também vem crescendo a cada dia e novas formas de produção são exigidas para suprir esta necessidade global.

Hoje, são produzidos cerca de 500 bilhões de Nm^3 por ano de hidrogênio, aproximadamente a metade provém do gás natural (240 bilhões de Nm^3), e parte da produção em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos, em que o hidrogênio é obtido como subproduto. O processo de eletrólise da água também é utilizado para a sua produção, sendo a “eletrólise alcalina” o processo mais conhecido comercialmente e o mais indicado para grandes produções, porém é um processo com elevado custo financeiro (ZUCOLOTTO, 2011, p. 37).

O gás natural é uma fonte de energia rica em hidrogênio, pois é composto por aproximadamente 90% de metano, que possui a relação de um átomo de carbono para quatro átomos de hidrogênio. É um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo, com sua participação na matriz energética mundial de aproximadamente de 23%, atrás apenas do petróleo que está com 40%. Dentre os principais combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão, o gás natural é o menos poluente (ZUCOLOTTO, 2006, p. 40).

Apesar de ser menos poluente, o gás natural não é considerado como um meio sustentável à produção de hidrogênio, devido à liberação de dióxido de carbono (CO_2) ao ambiente, que contribui ao aumento do efeito estufa e, por consequência, o aquecimento global. A produção de hidrogênio comercial por reforma a vapor do gás natural vem crescendo como forma de redução de gastos, que viabiliza sua exploração. Muitas pesquisas sobre hidrogênio têm sido desenvolvidas para geração de energia através das chamadas células de combustível.

Uma nova rota para a produção de hidrogênio é a utilização de fontes de plasmas como ferramenta para promover a pirólise de hidrocarbonetos, produzindo hidrogênio e carbono. Apesar de esta técnica consumir grandes quantidades de energia elétrica, o carbono que é resíduo do processo é bastante interessante, pois sendo gerado desta forma ele se apresenta na forma de “negro de fumo”, que possui um alto valor comercial. A técnica de plasma para a produção de hidrogênio torna-se, portanto, rentável, pois também é produzido o negro de fumo. As principais

vantagens do plasma sobre a reforma a vapor são: emissão zero de CO₂, obtenção de hidrogênio e negro de fumo simultaneamente, 100% de conversão, plantas menores, etc. (ZUCOLOTTO, 2006, p. 42).

A adição de hidrogênio no combustível em motores de combustão interna é bastante promissor do ponto de vista técnico e do ponto de vista ecológico, diminuindo a emissão de CO₂ e aumentando o rendimento do motor. Entretanto, o preço final da mistura GN + H₂ será o fator dominante para futuro desenvolvimento desse novo tipo de combustível. Por enquanto, estudos mostram que o preço de 80% de GN + 20% de H₂ e 90% de GN + 10% de H₂ é ~15% e ~8%, respectivamente, maior em média do que o preço do gás natural puro (AKANSU, 2004). Provavelmente o desenvolvimento dos métodos mais baratos de produção ou o aperfeiçoamento dos métodos existentes (“*reforming*”, gasificação, eletrólise etc. (AKANSU, 2004)) podem fazer a uso da mistura de GN + H₂ mais economicamente vantajoso. Além disso, a venda do carbono produzido poderá compensar os gastos com, ou mesmo tornar lucrativa, a produção de hidrogênio (a ser usado na mistura GN+H₂) pelo reator de pirólise a plasma do GN.

Se a produção do hidrogênio a partir dos hidrocarbonetos é o processo até agora mais eficiente e mais utilizado na indústria, precisa-se lembrar de que o processo mencionado produz uma enorme quantidade de CO₂ que pode contribuir para o processo de mudança climática mundial. Novos métodos sem a coprodução de CO₂ são necessários. O processo da produção de hidrogênio a plasma que, ao invés de gerar CO₂ produz o carbono na forma sólida, é um dos processos que pode resolver esta questão (JANCA, 1999).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONFIGURAÇÃO DA TOCHA TORNADO

Para testar a pirólise do gás natural com CO_2 , em um plasma intermediário, decidiu-se utilizar uma tocha de plasma do tipo tornado para comprovar sua eficiência, visto que os testes com arco deslizante realizados no laboratório não apresentaram bom rendimento. A tocha de plasma tipo tornado, utilizada nos testes, está representada na Figura 19, sendo constituída por: uma fonte de alimentação de corrente contínua (DC) um catodo oco e um anodo em cobre, ligado a um segundo anodo que conduz os gases para um reator que é usado para o resfriamento do gás e coleta do pó gerado. O catodo foi construído em cobre com 56 mm de profundidade e 20 mm de diâmetro interno, e, fica isolado eletricamente do primeiro anodo por uma distância de 5,5 mm. Entre o catodo e o primeiro anodo está localizada a primeira câmara de vórtice, para a injeção do gás de trabalho. Após a saída do primeiro anodo, está localizada a segunda câmara de vórtice e a seguir o segundo anodo, com 20 mm de diâmetro, também em cobre. Nos testes realizados até agora, foi colocado um tubo cerâmico dentro do segundo anodo para que o gás permanecesse mais tempo aquecido. A fonte de alimentação possui o polo positivo aterrado e ligado ao anodo. No catodo é ligado o terminal negativo da fonte.

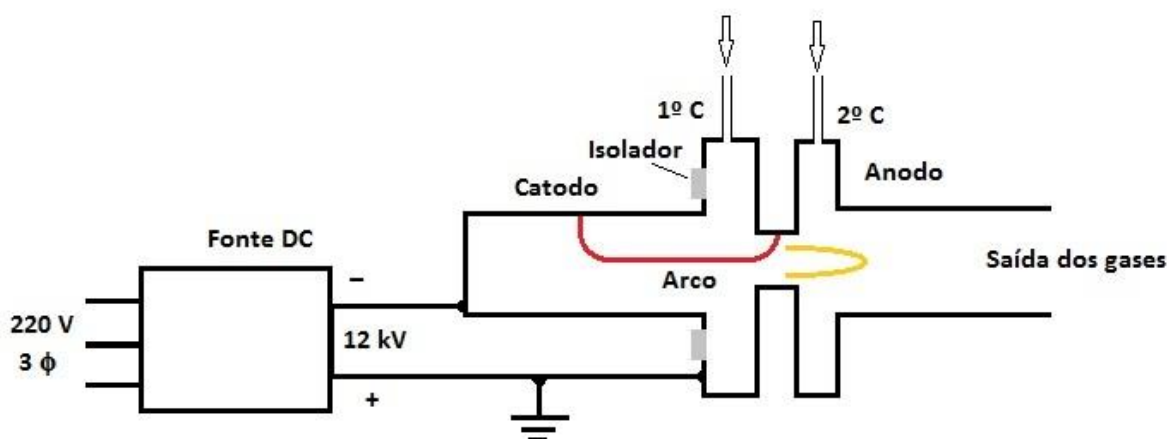


Figura 19 - Diagrama esquemático da fonte de plasma usada no tornado.

Para sua operação, inicialmente se introduz o gás de trabalho na primeira câmara de vórtice e se liga a fonte de alimentação. Inicialmente se estabelece um arco elétrico na região próxima aos dois eletrodos, a seguir este arco é arrastado pelo gás, que o leva para o centro do catodo e o pé do arco fica se deslocando pela parede do catodo. Sendo o mesmo para o primeiro anodo. Para aumentar a velocidade do pé do arco é aplicado um campo magnético na região do catodo. Para todos os testes realizados neste trabalho o comprimento do primeiro anodo foi de 16 mm. Os diâmetros usados no primeiro anodo foram 16, 10, 7,0 e 5,0 mm. A Figura 20 mostra o plasma gerado pela tocha de plasma tipo tornado usando CO_2 sem o segundo anodo, onde se pode ver a coluna de plasma saindo do primeiro anodo, neste caso com 7 mm de diâmetro. Ao redor da saída do anodo podem-se ver os furos para saída dos gases da segunda câmara de vórtice.

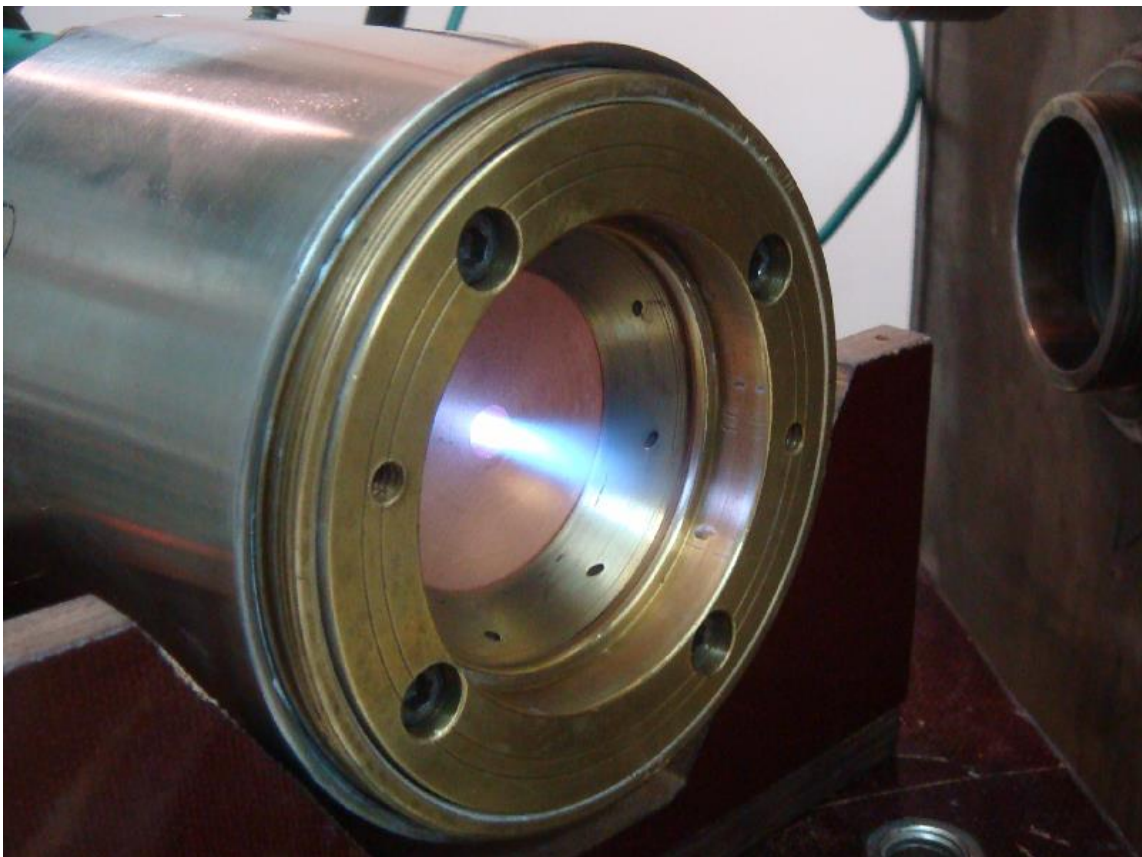


Figura 20 - Imagem do plasma de CO_2 para o primeiro anodo com 7 mm de diâmetro.

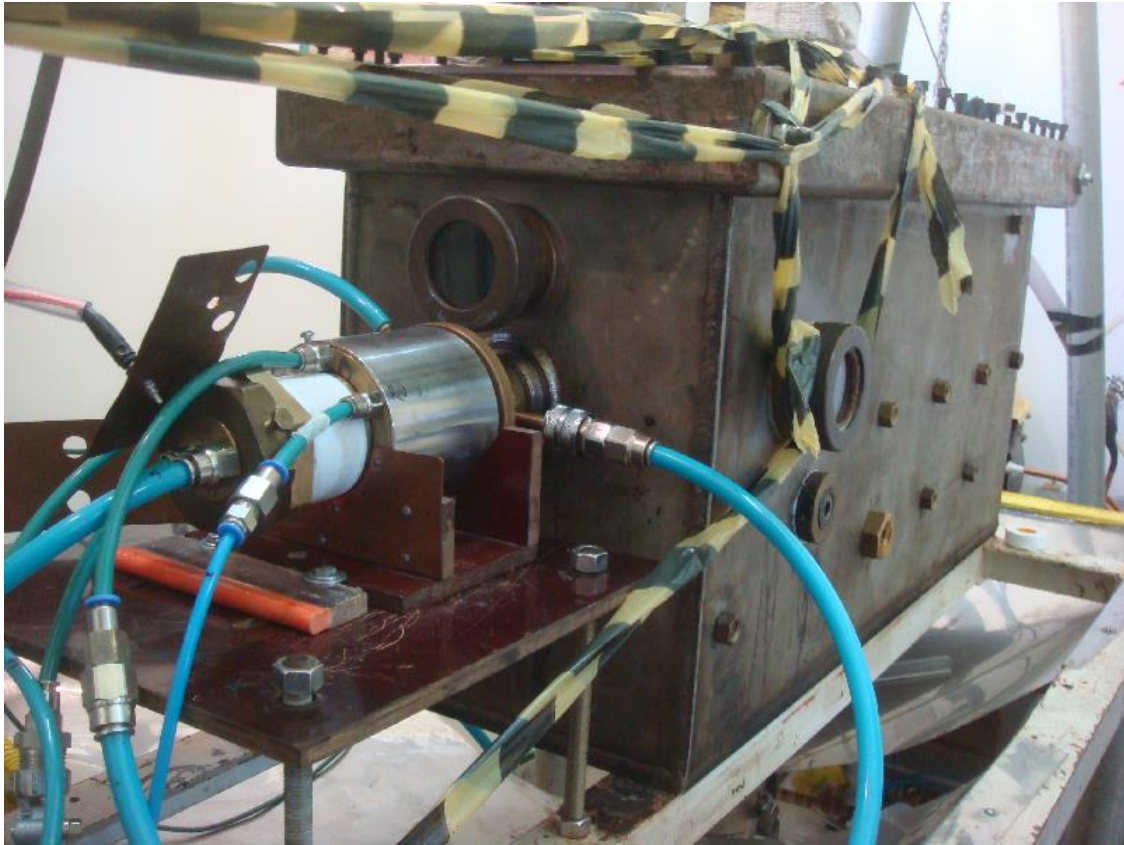


Figura 21 - Tornado acoplado no reator para resfriamento do gás e coleta do negro de fumo.

A Figura 21 mostra a mesma fonte de plasma, já com o segundo anodo, instalada no reator que serve para resfriar o gás e coletar o negro de fumo produzido. Este reator é retangular, com paredes em aço inox com espessura de 10 mm. Possui 4 janelas em quartzo para visualização do plasma.

3.2 FONTE DE ALIMENTAÇÃO

Para construir a fonte de alimentação foram usados três transformadores para lâmpada neon, de 120 V de entrada e 17 kV de saída, com *tape* central, ligados em configuração estrela, sendo que os secundários tiveram seus *tapes* centrais ligados em comum, permitindo uma saída hexafásica em estrela, que foram ligadas a uma ponte de díodos de onda completa. Também foram instalados medidores analógicos de corrente e tensão. Este tipo de transformador possui *shunt* magnético e resistência interna alta, que evita a queima do enrolamento em caso de curto e fornece a curva descendente que é necessária para se operar um plasma. A fonte

construída tem uma tensão em aberto de 12 kV, operou normalmente com 5 kV e 80 mA nos testes e é mostrada na Figura 22. Seu acionamento é feito a distância por uma chave magnética. A Figura 23 mostra o esquema elétrico da fonte de alimentação usada nos testes.



Figura 22 - Fonte de potencia DC para 12 kV e 90 mA, com entrada trifásica e ponte retificadora hexafásica.

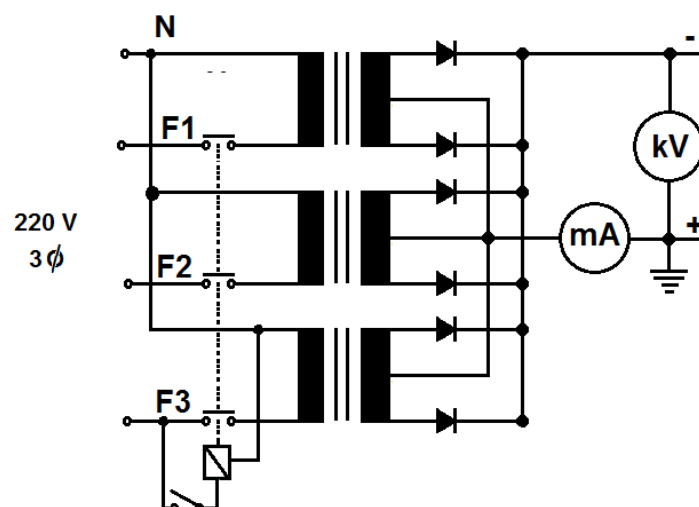


Figura 23 - Esquema elétrico da fonte de alta tensão usada para alimentar o plasma tipo tornado.

3.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O gás natural utilizado foi o gás natural veicular (GNV), comprado em postos de combustíveis credenciados. As características gerais do GNV são próximas das do gás natural, no que diz respeito a sua extração e composição, possuindo como principal elemento da sua composição o metano, cerca de (70 a 98%) (CARDOZO, 2005). O caráter da composição pode de certa forma, influenciar na pirólise e, por conseguinte, na produção de hidrogênio. Assim, antes de iniciar os testes de pirólise, estes gases foram analisados por um espectrômetro de massas. Para a realização desta medida uma mangueira própria para gás foi ligada à alimentação do GNV e diretamente ao coletor de gases do espectrômetro.

A tabela abaixo, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, mostra a composição do GNV para diversas regiões brasileiras e pode se observar que as concentrações de cada molécula podem variar de entre as diversas fontes. A tabela mostra a presença de quatro picos principais, sendo o mais intenso referente ao metano (CH_4 , 16 u.m.a.), principal componente do GN, seguido dos picos relacionados ao etano (C_2H_6 , 30 u.m.a.), propano (C_3H_8 , 44 u.m.a.) e ao butano (C_4H_{10} , 54 u.m.a.)

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DO GNV EM POÇOS BRASILEIROS

ORIGEM	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME					
	Metano CH_4	Etano C_2H_6	Propano C_3H_8	C_4 e Maiores	CO_2	N_2
Rio de Janeiro	89,44	6,70	2,26	0,46	0,34	0,80
Bahia	88,56	9,17	0,42		0,65	1,20
Alagoas	76,90	10,10	0,58	1,67	1,15	2,02
Rio Grande do Norte	83,48	11,00	0,41		1,95	3,16
Espírito Santo	84,80	8,90	3,00	0,90	0,30	1,58
Ceará	76,05	8,00	7,00	4,30	1,08	1,53

Fonte: Gásnet, 2014

O gás CO₂ usado foi o comercial fornecido em cilindros pela White Martins com pureza de 99,9%.

No primeiro teste se injetou somente o CO₂ na primeira câmara de vórtice e o GNV foi injetado na segunda câmara. Como a quebra do GNV foi muito pequena, se optou por injetar os dois gases na primeira câmara de vórtice. Foram feitos sete testes onde se variou o diâmetro do anodo e as vazões de CO₂ e GNV foram ajustadas de modo que o arco ficasse estável. Os gases de saída foram caracterizados por espectroscopia de massas, pois o objetivo principal foi otimizar a produção de hidrogênio.

A amostra sólida produzida foi coletada ao final de todos os testes e caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

3.4 FLUÍDO DINAMICA COMPUTACIONAL (CFD) APLICADO AO TORNADO

O funcionamento de uma tocha de arco elétrico, como se pode observar, é um processo complexo que envolve uma variedade de fenômenos: termo-físicos, eletromagnéticos e químicos. Isso justifica a falta dos modelos simplificados, mas ao mesmo tempo bastante precisos, que permitem a descrição do funcionamento de uma tocha de arco elétrico. De outro lado, a modelagem numérica pode ser mais precisa quando se baseia em vários dados experimentais sobre parâmetros característicos dos processos ocorridos na tocha como, por exemplo: a velocidade de rotação do arco dentro do canal de uma tocha, a temperatura do gás plasmagênico na saída de uma tocha, os produtos de transformação química na saída de tocha, etc. Portanto no presente trabalho, a técnica de CFD (Fluido Dinâmica Computacional) foi utilizada para aperfeiçoar a geometria da tocha do arco elétrico.

3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1 Espectrometria De Massas

3.5.1.1 Origem da espectrometria de massas

Os princípios fundamentais do espectrômetro de massas datam do fim dos anos 1890, quando J.J. Thomson determinou a razão massa/carga (m/e) do elétron e Wien estudou a deflexão magnética de raios catódicos, onde determinou que os raios fossem carregados positivamente. Em 1912-1913, J.J. Thomson estudou os espectros de massas de gases atmosféricos e observou a existência de néon-22 em uma amostra de néon-20, estabelecendo assim que elementos podem ter isótopos. O primeiro espectrômetro foi construído por A.J. Dempster, em 1918, mas a espectrometria de massas só começou a se popularizar nos últimos 50 anos.

3.5.1.2 Funcionamento do espectrômetro de massas com quadrupolo

O Espectrômetro de massas utilizado neste trabalho é o OmniStar da Balzers, que funciona com um quadrupolo elétrico (Figura 24). Este espectrômetro possui uma unidade de entrada de amostra, uma fonte de ionização, um analisador de massa, um detector, sistema de dados, assim como esquematizado na Figura 25. No presente trabalho, todas as amostras utilizadas foram gasosas.

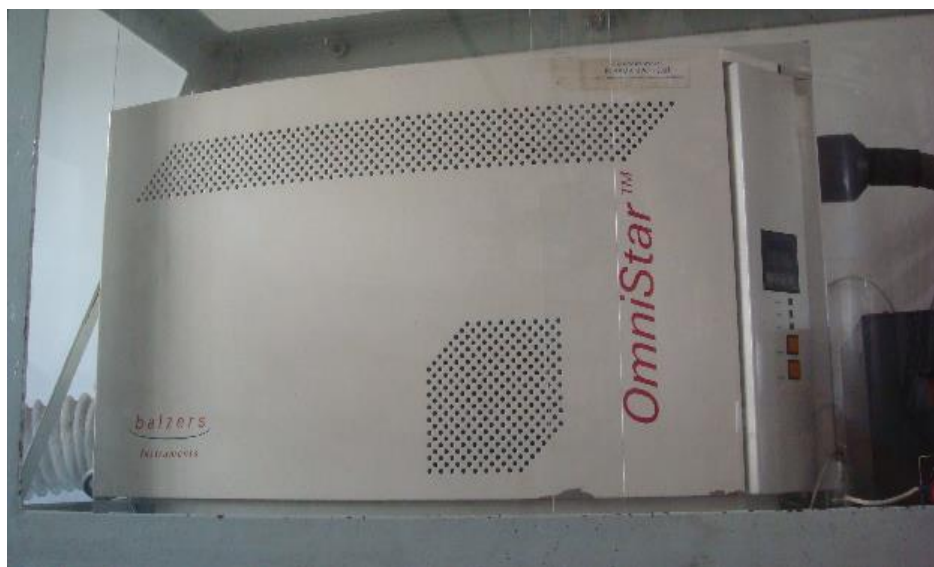


Figura 24 - Espectrômetro de massas OmniStar da Balzers, que funciona com um quadrupolo elétrico, e foi usado nos testes.

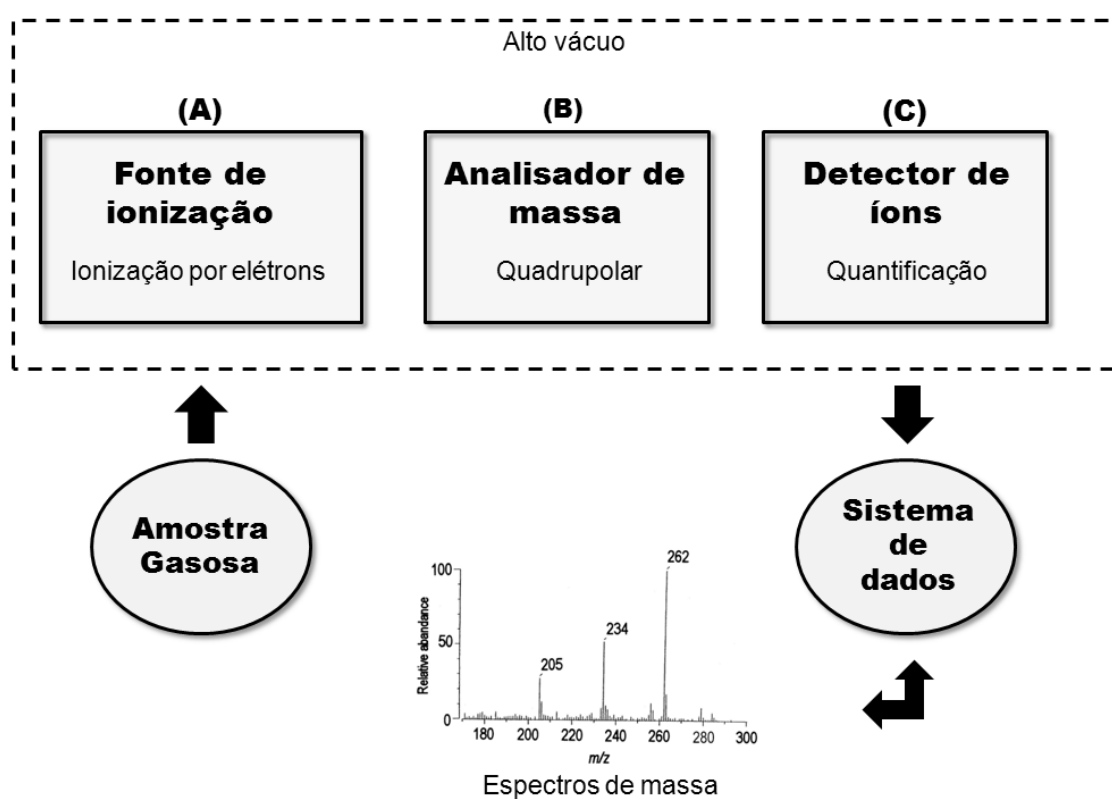


Figura 25 - Esquema de funcionamento do espectrômetro de massa.

(A) Na unidade de entrada da amostra, o fluxo de gás, entra na fonte de ionização onde é bombardeado perpendicularmente por um feixe de elétrons

de alta energia, a partir de um filamento aquecido. A colisão entre os elétrons e o fluxo retira um elétron da molécula da amostra, criando um cátion;

(B) Depois que a amostra é ionizada, a mesma entra no analisador de massas, na região onde os íons são separados de acordo com suas razões massa/carga (m/z). O analisador de massas quadrupolar (Figura 26) é composto de quatro barras cilíndricas sólidas paralelas na direção do fluxo de íons. Uma voltagem à corrente contínua (U) e uma radiofrequência (V) são aplicadas a cada par de barras opostas gerando um campo eletrostático oscilante na região entre as barras. Sendo ω a frequência angular ($\omega = 2\pi\nu$), t o tempo e $2r$ é a distância entre as barras, o potencial Φ será:

$$\Phi = \Phi(x, y, z) = \Phi(x) + \Phi(y) + \Phi(z) \tag{1}$$

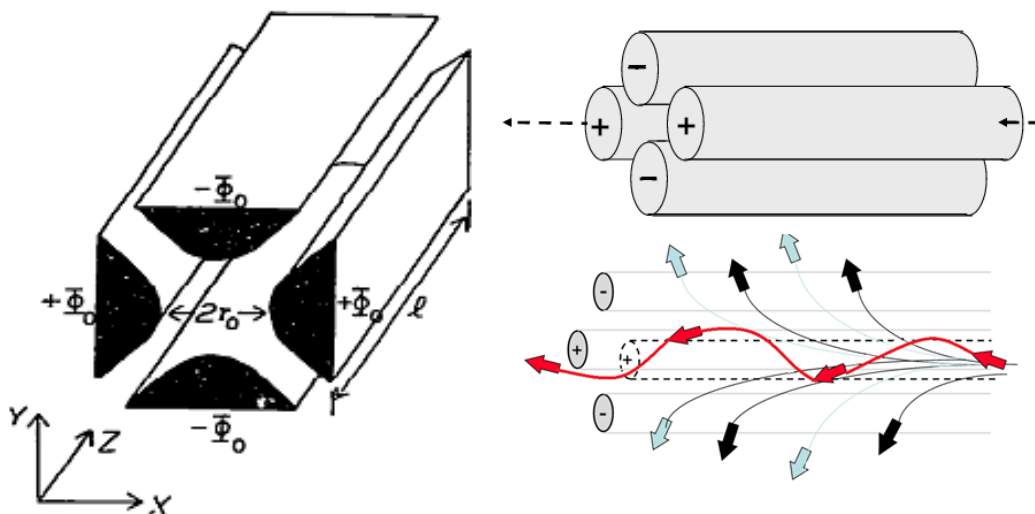


Figura 26 - Uma ilustração do potencial aplicado (Φ_0) à esquerda e um esquema de um analisador quadrupolo à direita, onde as setas pretas e azuis são os íons com trajetórias instáveis e as setas vermelhas as trajetória estáveis (CAMPANA, 1980).

O potencial não é aplicado na direção z , assim, $\Phi(x, y, 0) = \Phi(x, y)$. A equação que representa o potencial em qualquer posição entre as barras é dada por (2). Para o potencial aplicado às barras (Φ_0), a equação que o descreve é dada (3).

$$\Phi(x, y) = (U + V \cdot \cos \omega t) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} \tag{2}$$

$$\Phi_0(r, 0) = U + V \cdot \cos \omega t \tag{3}$$

A partir do potencial um campo eletrostático é formado na direção x e y (de acordo com as equações 4, 5 e 6). Dependendo da razão entre a amplitude da radiofrequência (V) e a voltagem da corrente (U) os íons adquirem uma oscilação nesse campo eletrostático, assim os íons oscilam no plano x-y enquanto atravessam o quadrupolo na direção z, gerando uma trajetória helicoidal.

$$E(x) = \frac{-\partial\Phi}{\partial x} = \frac{-2x.(U+V.\cos \omega t)}{r^2} \quad (4)$$

$$E(y) = \frac{-\partial\Phi}{\partial y} = \frac{2y.(U+V.\cos \omega t)}{r^2} \quad (5)$$

$$E(z) = \frac{-\partial\Phi}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

O campo eletrostático interage com os íons de diferentes razões massa/carga, de modos diferentes. Os íons que oscilam através do campo de forma estável chegam até o detector sem muita dificuldade, porém, parte dos íons é perdida via interação e contato com as varetas ou ejeção do arranjo de barras. (Campana, 1980)

(C) O detector de um típico espectrômetro de massa é composto de um contador que produz uma corrente proporcional ao número de íons que o atingem. Cada pico no espectrômetro de massas, interpretado pelo sistema de dados, no nosso caso via computador, representa um sinal elétrico muito pequeno. O detector deve ser capaz de identificar essa corrente minúscula e, para isso, utiliza-se de um multiplicador de elétrons que amplifica a corrente e, assim, capta o sinal. Esta corrente pode ser medida com tão grande precisão que é possível aferir a corrente causada por apenas um íon que colide no detector. Neste processo ocorre que, quando o íon chega à superfície do multiplicador, dois elétrons são ejetados. Esse processo continua até chegar à extremidade do multiplicador e a corrente elétrica é analisada e registrada pelo sistema de dados. (Pavia, 2010)

3.5.1.3 Análise de um espectro de massa

O sinal do detector é enviado para o sistema de dados, que produz o espectro de massas. O eixo x do espectro de massas é a razão m/e , e o eixo y é a abundância de íons. Quanto maior o número de íons, com uma determinada massa, atingir o detector maior será a altura do pico no espectro de massas. O íon mais abundante gera o pico mais alto no espectro, chamado de pico base. As intensidades espectrais podem ser normalizadas ao se ajustar o pico-base para abundância relativa 100, e o restante dos íons é registrado como porcentagem da intensidade do pico-base. (Pavia, 2010). A Figura 27 mostra um espectro típico, não normalizado, produzido pelo espectrômetro para uma amostra de GNV.

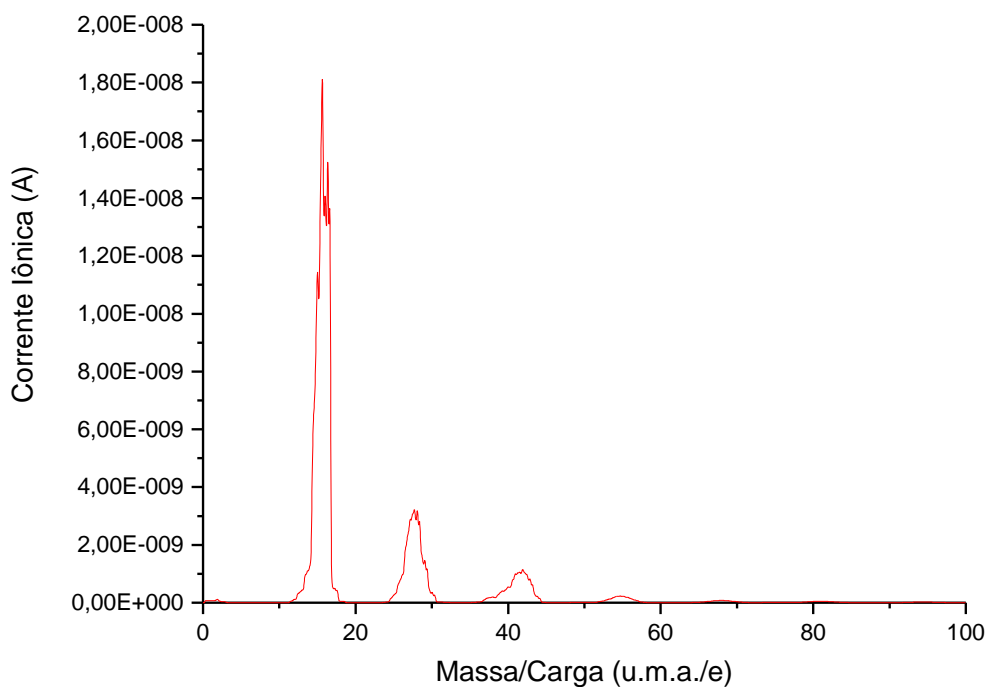


Figura 27 - Espectro de massas para o gás natural veicular utilizado nos testes.

Os anexos A1 a A5 mostram os espectros de massa de cada gás usado juntamente com o gás argônio, na proporção de um para um. Sabendo-se a vazão do gás argônio é possível determinar as vazões dos outros gases.

3.5.2 Microscopia Eletrônica De Varredura

As imagens da microestrutura superficial das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFES e responsabilidade do LPT. O feixe de elétrons é gerado pela emissão termiônica de um filamento de tungstênio, sendo acelerado por uma diferença de potencial de 10 kV. Assim os elétrons são acelerados de modo a colidir e interagir com as amostras. A distância de trabalho (wd) utilizada variou de 12 a 17 mm.

3.5.3 Difração De Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Grupo de Materiais Carbonosos e Cerâmicos da UFES, adquiridos com recursos da FINEP. Os difratogramas são obtidos com as amostras pulverizadas, à temperatura ambiente, utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sendo o ângulo de difração 2θ variando de 4 a 80° e intervalos de 0,02°.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRIMEIRO TESTE

No primeiro teste, se injetou o CO_2 na primeira câmara de vórtice, estabeleceu-se o arco para a formação do plasma e a seguir o GNV foi injetado na segunda câmara de vórtice, sendo 16 mm o diâmetro do primeiro anodo. A Figura 28 mostra o espectro de massas dos gases de saída, juntamente com os dados de entrada, saída e rendimentos. Observou-se que a produção de hidrogênio foi relativamente baixa, apesar das vazões serem muito próximas.

Nos gráficos aparece o argônio, que foi injetado depois do plasma, na entrada do espectrômetro de massas, com uma vazão conhecida para servir de padrão para quantificar as vazões dos gases de saída. Os parâmetros para determinar as vazões de saída de cada gás são dados nos apêndices de A1 a A5 e as expressões usadas para determinar os rendimentos energéticos são dadas pelo apêndice B.

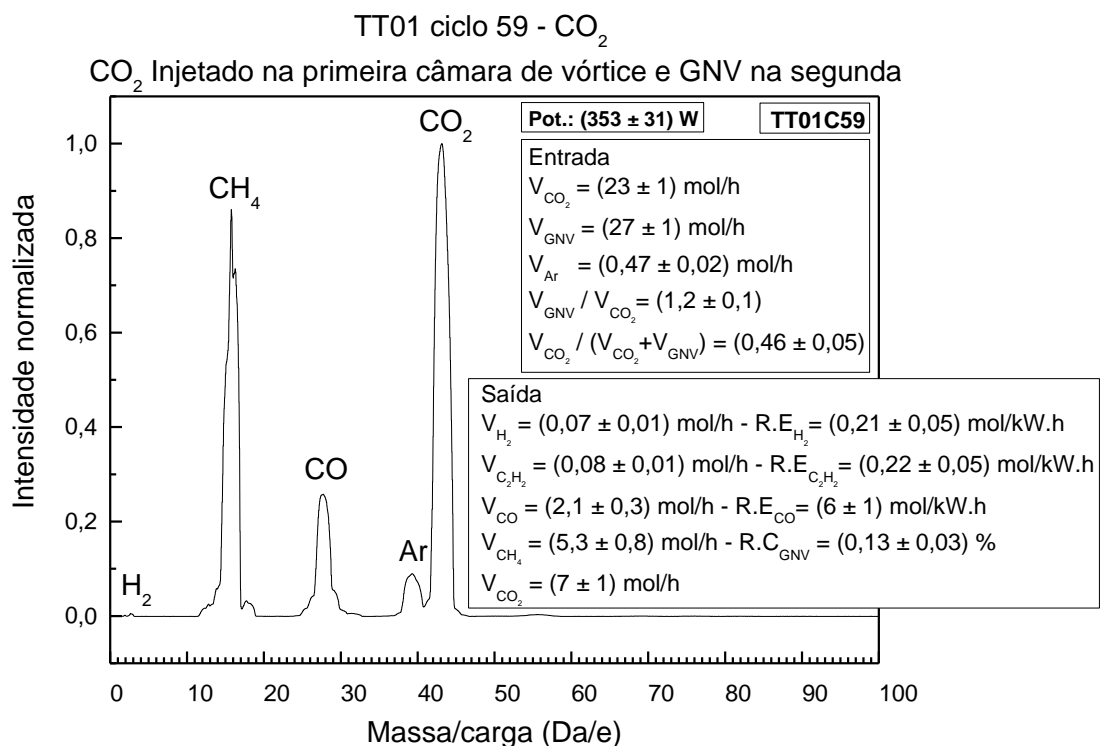


Figura 28 - Espectro de massa do primeiro teste com o tornado, com a injeção de CO_2 na primeira câmara de vórtice e o GNV na segunda.

4.2 SEGUNDO TESTE

Como a injeção dos gases feita separadamente não apresentou um bom resultado, em produção de H_2 , optou-se por fazer um teste injetando os dois na primeira câmara de vórtice. A Figura 29 mostra o melhor resultado encontrado para o mesmo diâmetro de anodo. Com a injeção conjunta do GNV, foi necessário diminuir a vazão do CO_2 para manter o plasma estável. A produção de H_2 aumentou muito em relação ao teste anterior, e a corrente de íons para o CO apresentou a mesma proporção do CH_4 .

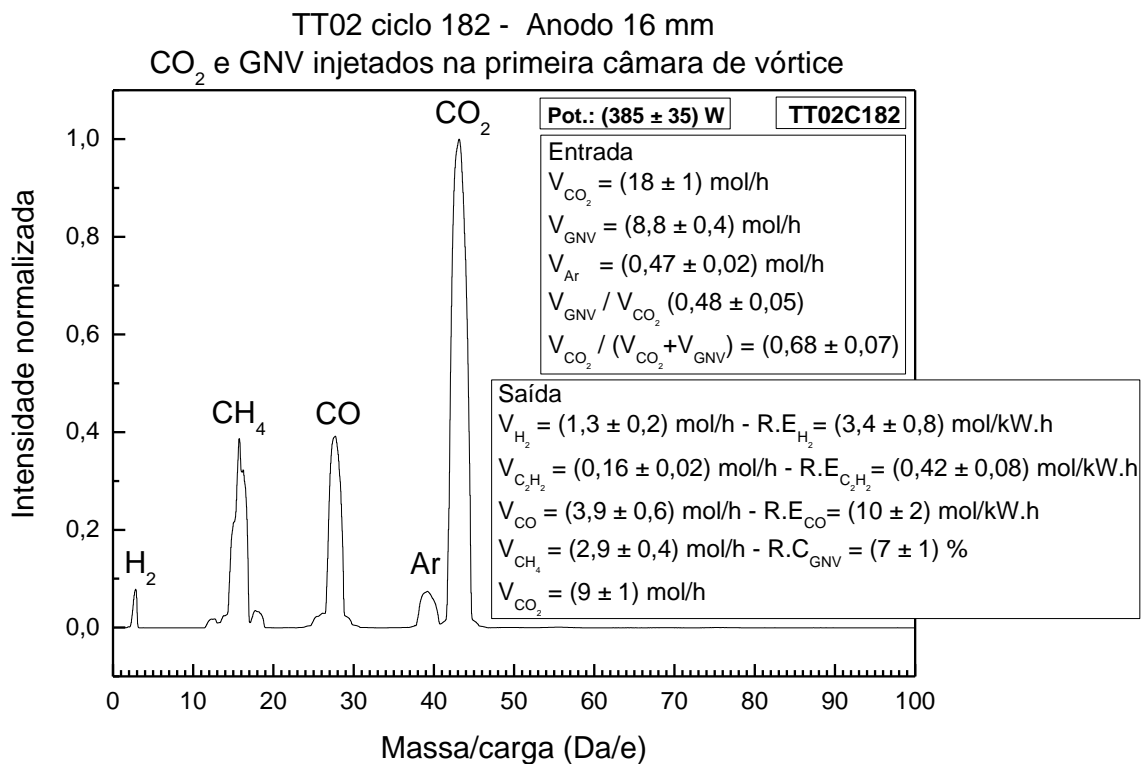


Figura 29 - Espectro de massas do segundo teste, com CO_2 e GNV na primeira câmara de vórtice.

4.3 TERCEIRO AO SÉTIMO TESTE

Como a injeção conjunta dos dois gases apresentou um bom resultado, decidiu-se testar a variação do diâmetro do anodo, mantendo seu comprimento constante em 16 mm. Assim, foram também testados os diâmetros de: 10, 7 e 5 mm, procurando pontos de estabilidade, variando-se as proporções entre as vazões de GNV e CO₂.

A Figura 30 mostra a saída do primeiro anodo, coberto de negro de fumo, após o quarto teste. Neste caso o diâmetro do anodo usado foi de 10 mm.

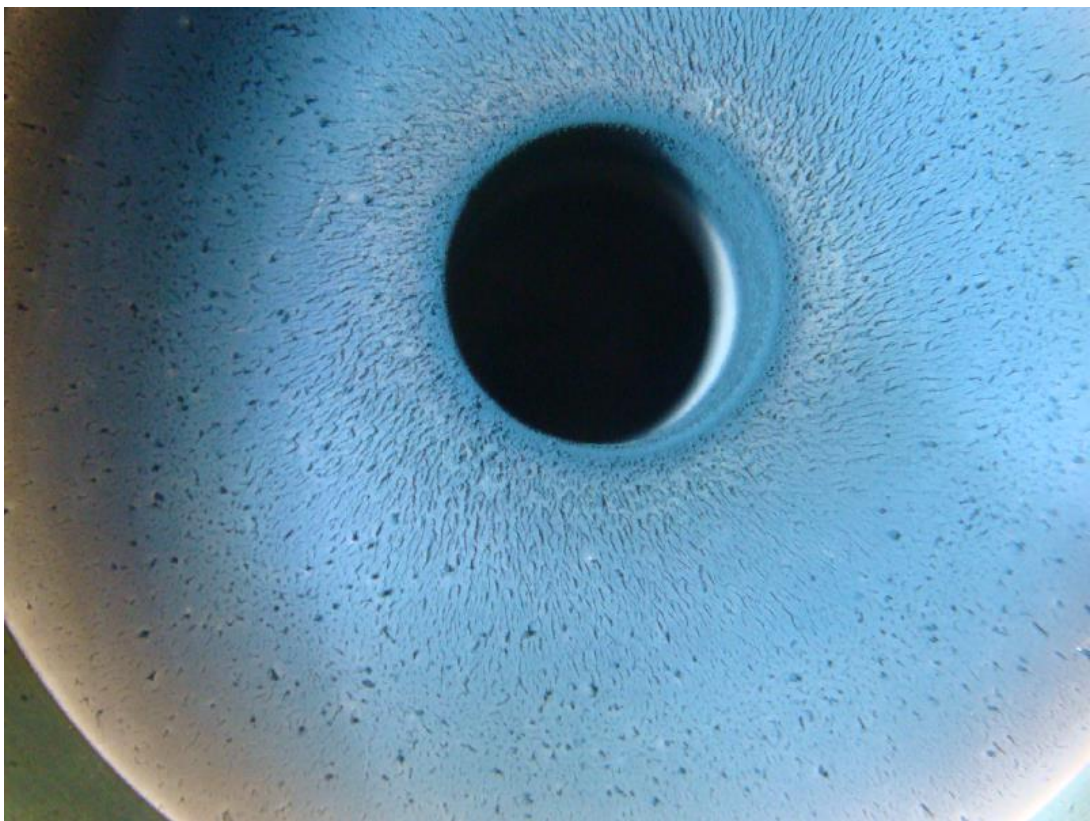


Figura 30 - Foto, após o teste, da saída do primeiro anodo, de 10 mm de diâmetro, coberto de negro de fumo (teste TT04).

As Figuras 31 e 32 mostram dois resultados diferentes para o anodo com 10 mm de diâmetro, mas com diferentes razões entre GNV e CO₂, testes 3 e 4 respectivamente. No teste 3 a razão entre as vazões de GNV/CO₂ foi 0,15 e não se observou depósitos de carbono dentro dos eletrodos. Para o teste 4, a razão GNV/CO₂ foi 0,42 e houve uma pequena deposição de carbono após o pé do arco no anodo, conforme Figura 30.

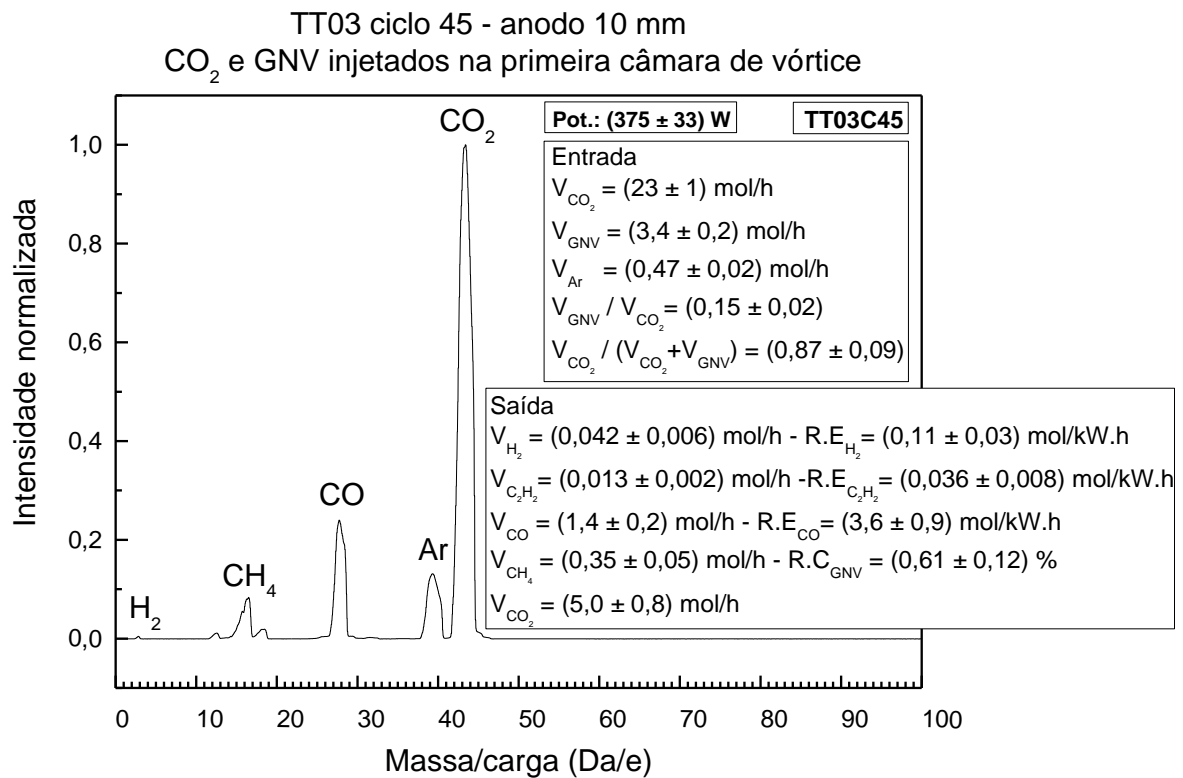


Figura 31 - Espectro de massas do terceiro teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 10 mm.

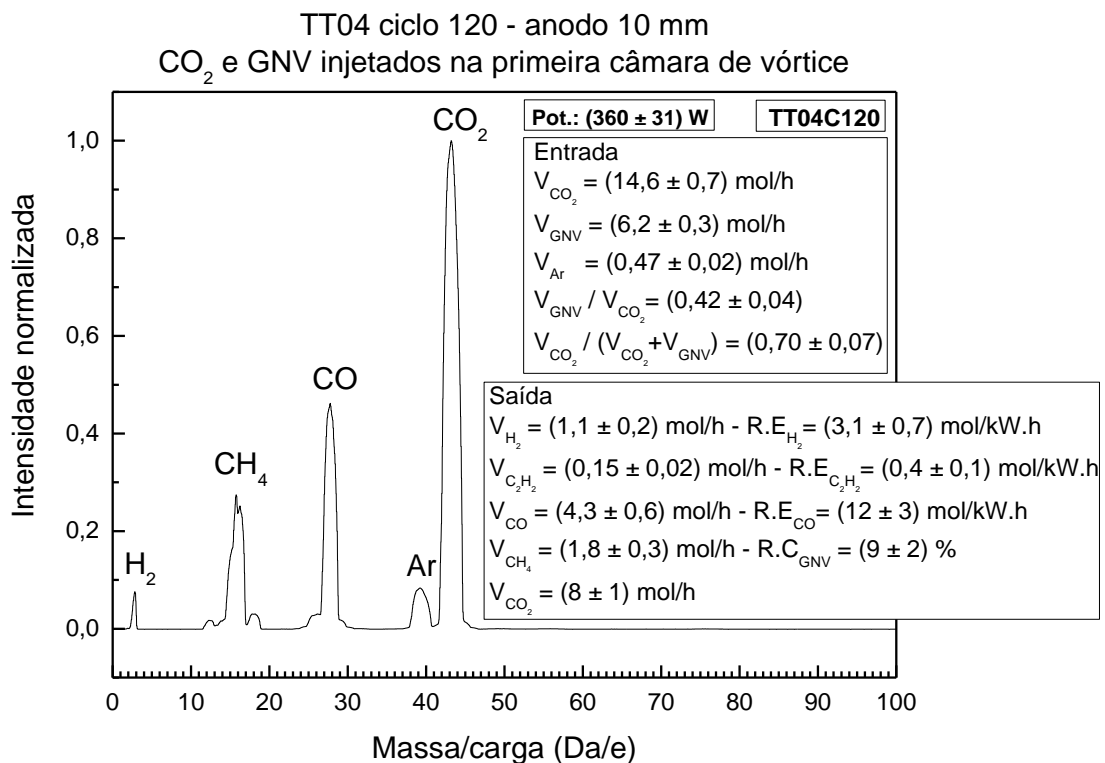


Figura 32 - Espectro de massas do quarto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 10 mm.

As Figuras 33 e 34 mostram dois resultados para o diâmetro de 7,0 mm, usando diferentes razões entre as vazões de GNV/CO₂.

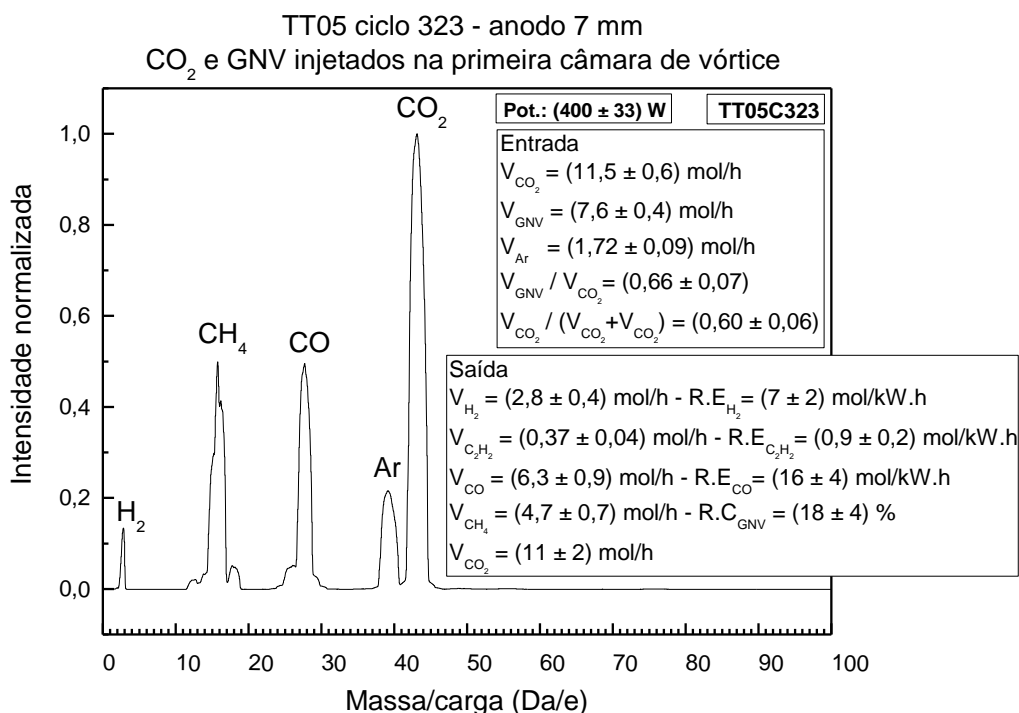


Figura 33 - Espectro de massas do quinto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 7 mm.

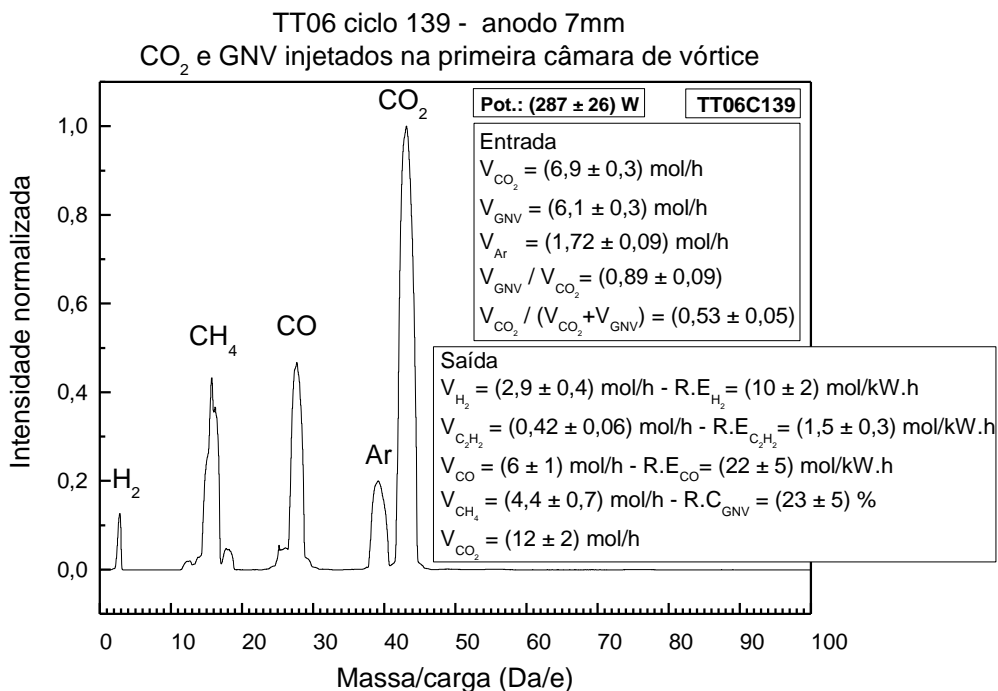


Figura 34 - Espectro de massas do sexto teste onde o diâmetro do primeiro anodo é de 7 mm.

Para o diâmetro de 5,0 mm, teste TT07, foram coletados dados de duas razões entre as vazões (Figuras 35 e 36). A Figura 36 mostra o melhor resultado obtido para este diâmetro de anodo. O que se observou é que a diminuição do diâmetro do anodo permitiu aumentar a razão GNV/CO₂, conseqüentemente houve um aumento da quebra do GNV e aumento no rendimento energético. Outra conseqüência foi o aumento da produção da fase sólida (carbono sólido).

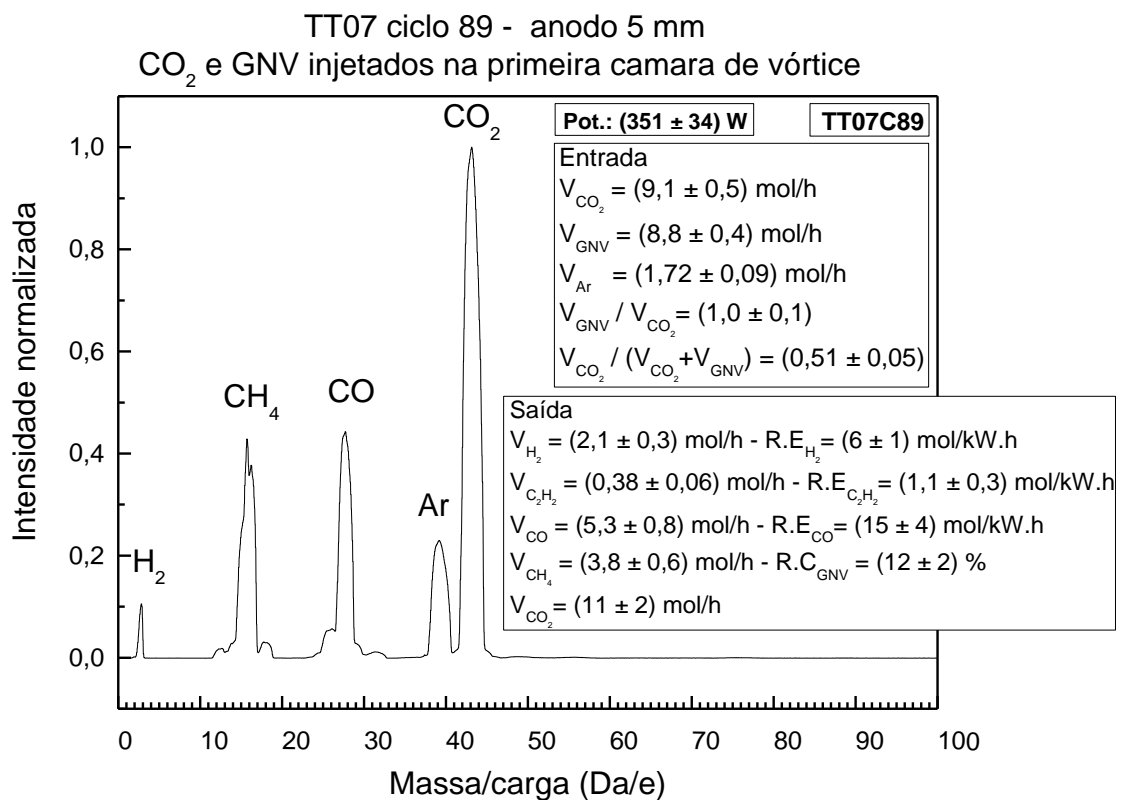


Figura 35 - Espectro de massas do sétimo teste (TT07C89) onde o diâmetro do primeiro anodo foi de 5,0 mm.

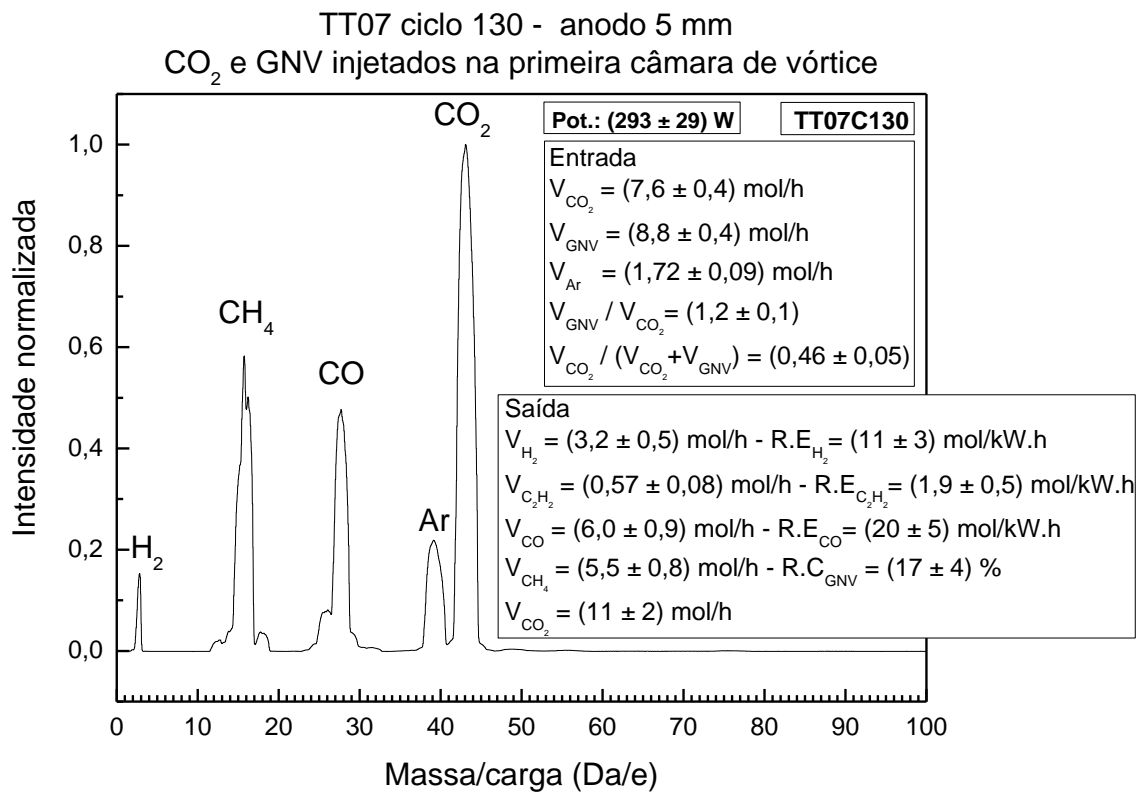


Figura 36 - Espectro de massas do sétimo teste (TT07C130) onde o diâmetro do primeiro anodo foi de 5,0 mm.

4.4 ANÁLISES COMPARATIVAS ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS

4.4.1 Vazões De Saída

Os gráficos a seguir reúnem os resultados dos seis testes em que se variou o diâmetro do primeiro anodo. As Figuras 37, 38 e 39 apresentam as vazões de H₂, CO e CH₄ respectivamente, na saída do reator em função da razão $\text{vazão}_{\text{GNV}}/\text{vazão}_{\text{CO}_2}$. Figura 37 mostra que a diminuição do diâmetro do anodo permitiu aumentar o percentual de GNV na mistura e conseqüentemente uma maior produção de H₂, que pode ser explicado pela maior temperatura do plasma devido ao maior confinamento. A Figura 38 mostra que a maior produção de CO foi para o anodo de 7,0 mm e diminui quando o diâmetro diminui. Esse comportamento ocorre junto com a diminuição da quantidade de CO₂ de entrada. A Figura 39 mostra uma diminuição da vazão do CH₄ final, apesar do aumento percentual de entrada do GNV, que pode ser explicado pela maior quebra do GNV, devido ao maior confinamento do arco elétrico pela redução do diâmetro do anodo. A seguir a Tabela 5 mostra os dados obtidos nos testes.

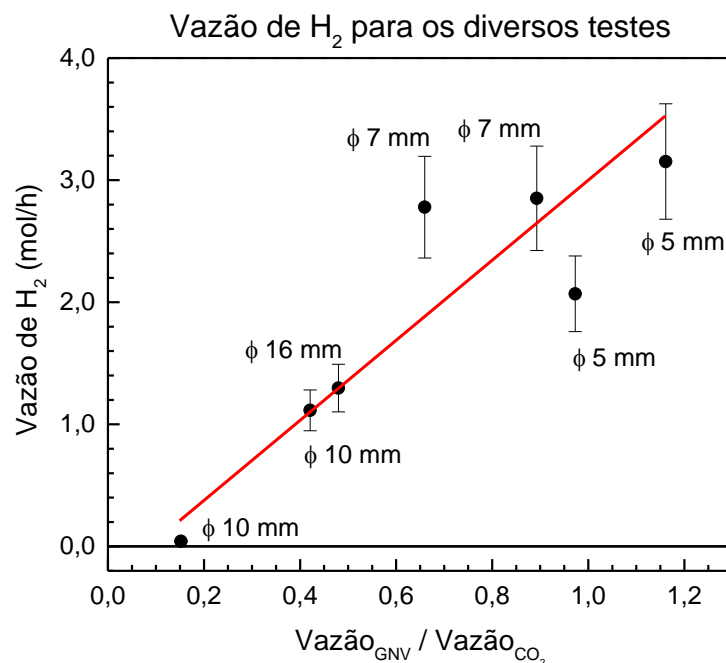


Figura 37 - Produção de H₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

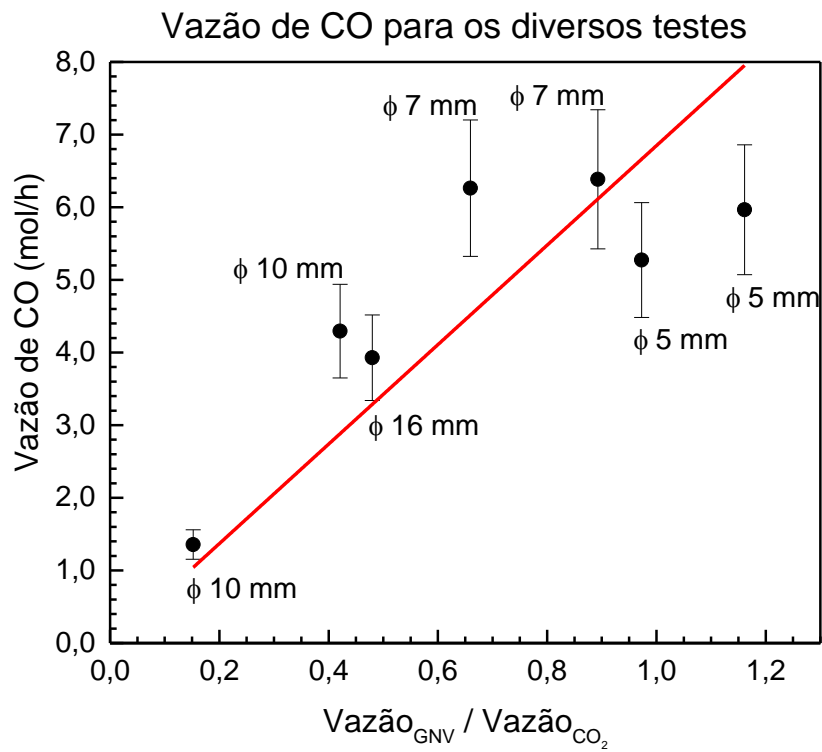


Figura 38 – Produção de H₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

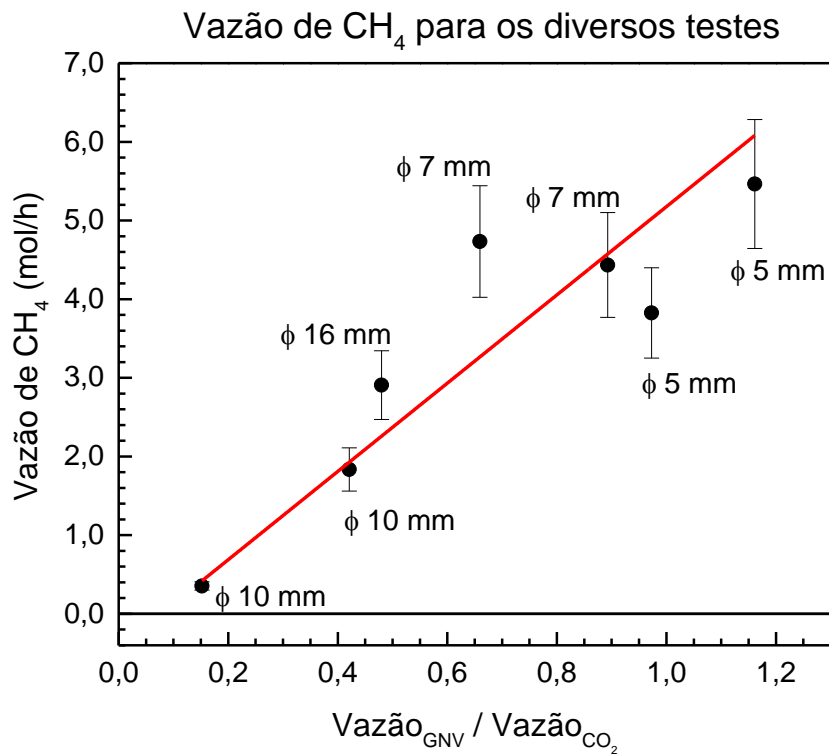


Figura 39 - Produção de H₂ em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

TABELA 5 - RESULTADOS DE VAZÃO DOS TESTES 2 AO 7

TESTES	VAZÃO DE ENTRADA			RAZÃO		VAZÃO DE SAÍDA					
	POTÊNCIA (W)	CO2 (mol/h)	GNV (mol/h)	Ar (mol/h)	GNV / CO2	H2 (mol/h)	C2H2 (mol/h)	CO (mol/h)	CH4 (mol/h)	CO2 (mol/h)	
TT02C182	385 ± 35	18 ± 1	8,8 ± 0,4	0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,05	1,3 ± 0,2	0,16 ± 0,02	3,9 ± 0,6	2,9 ± 0,4	9 ± 1	
TT03C45	375 ± 33	23 ± 1	3,4 ± 0,2	0,47 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,042 ± 0,006	0,013 ± 0,002	1,4 ± 0,2	0,35 ± 0,05	5,0 ± 0,8	
TT04C120	360 ± 31	14,6 ± 0,7	6,2 ± 0,3	0,47 ± 0,02	0,42 ± 0,04	1,1 ± 0,2	0,15 ± 0,02	4,3 ± 0,6	1,8 ± 0,3	8 ± 1	
TT05C323	400 ± 33	11,5 ± 0,6	7,6 ± 0,4	1,72 ± 0,09	0,66 ± 0,07	2,8 ± 0,4	0,37 ± 0,04	6,3 ± 0,9	4,7 ± 0,7	11 ± 2	
TT06C139	287 ± 26	6,9 ± 0,3	6,1 ± 0,3	1,72 ± 0,09	0,89 ± 0,09	2,9 ± 0,4	0,42 ± 0,06	6 ± 1	4,4 ± 0,7	12 ± 2	
TT07C89	351 ± 34	9,1 ± 0,5	8,8 ± 0,4	1,72 ± 0,09	1,0 ± 0,1	2,1 ± 0,3	0,38 ± 0,06	5,3 ± 0,8	3,8 ± 0,6	11 ± 2	
TT07C130	293 ± 29	7,6 ± 0,4	8,8 ± 0,4	1,72 ± 0,09	1,2 ± 0,1	3,2 ± 0,5	0,57 ± 0,08	6,0 ± 0,9	5,5 ± 0,8	11 ± 2	

4.4.2 Rendimento Na Conversão Do GNV Em H₂

A Figura 40 mostra o rendimento na conversão do GNV em H₂, em que os melhores resultados apresentados são para um diâmetro de anodo de 7,0 mm com a vazão do GNV bem próxima a do CO₂. O rendimento com o anodo de 5,0 mm é bem menor, mas aumenta um pouco quando se aumenta o percentual do GNV.

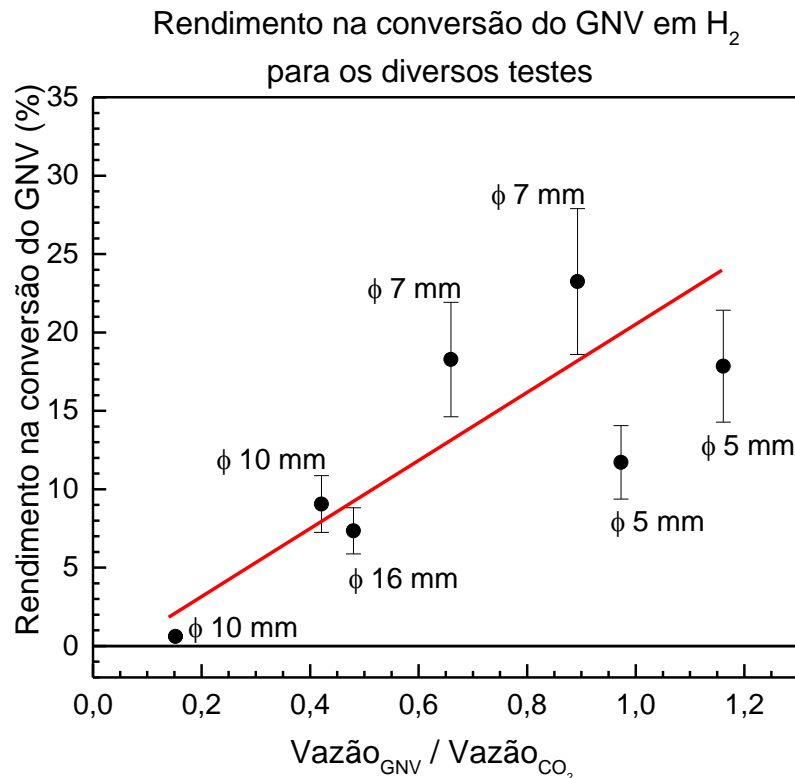


Figura 40 - Rendimento na quebra do GNV em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

4.4.3 Rendimento Energético Dos Gases Produzidos

A Figura 41 mostra o rendimento energético na produção do H₂, e a Figura 42 para o CO. Quanto maior este valor, melhor é o rendimento do processo. O hidrogênio apresentou um rendimento maior para o diâmetro de 5,0 mm enquanto o CO teve uma leve diminuição, fato que pode ser explicado pelo aumento da temperatura. A seguir a Tabela 6 mostra os dados obtidos nos testes.

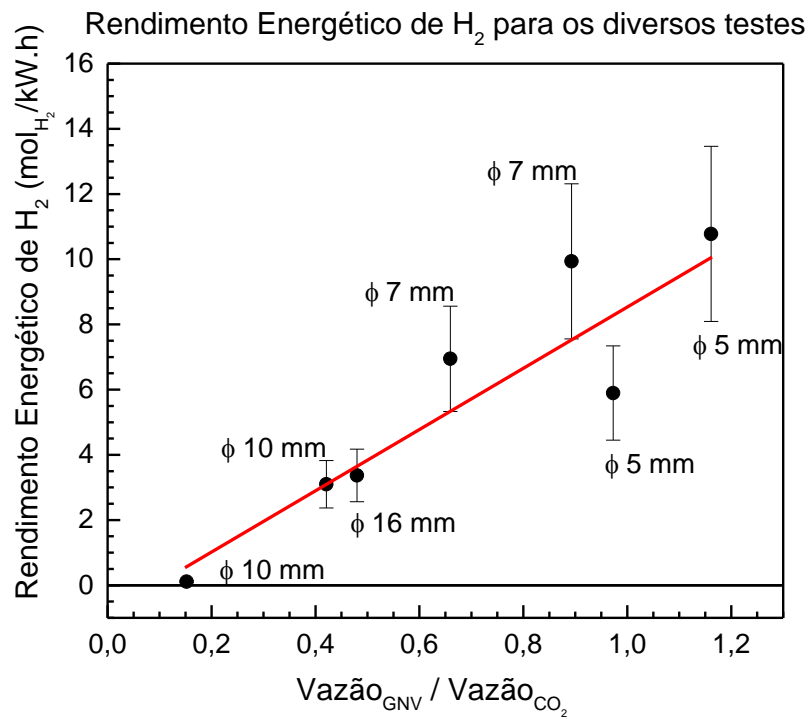


Figura 41 - Rendimento energético em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

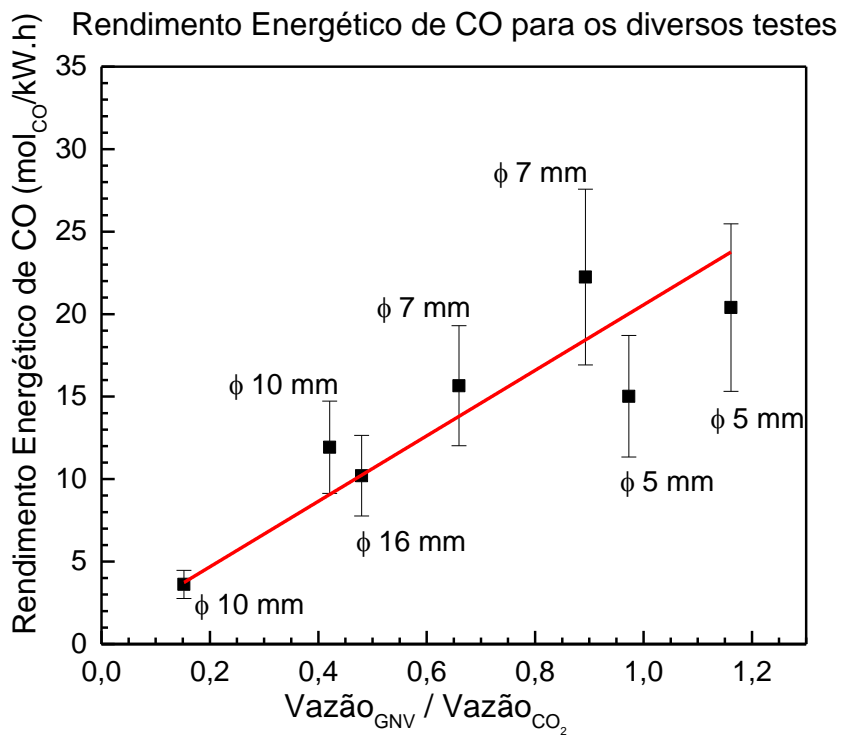


Figura 42 - Rendimento energético em função da razão entre as vazões de GNV e CO₂.

TABELA 6 - RESULTADOS DE RENDIMENTOS DOS TESTES 2 AO 7

TESTES	VAZÃO DE ENTRADA				RAZÃO			CONVERSÃO		RENDIMENTO ENERGÉTICO	
	POTÊNCIA (W)	CO2 (mol/h)	GNV (mol/h)	Ar (mol/h)	GNV / CO2	GNV EM H2 (%)	H2 (mol/kW.h)	CO (mol/kW.h)			
TT02C182	385 ± 35	18 ± 1	8,8 ± 0,4	0,47 ± 0,02	0,48 ± 0,05	7 ± 1	3,4 ± 0,8	10 ± 2			
TT03C45	375 ± 33	23 ± 1	3,4 ± 0,2	0,47 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,61 ± 0,12	0,11 ± 0,03	3,6 ± 0,9			
TT04C120	360 ± 31	14,6 ± 0,7	6,2 ± 0,3	0,47 ± 0,02	0,42 ± 0,04	9 ± 2	3,1 ± 0,7	12 ± 3			
TT05C323	400 ± 33	11,5 ± 0,6	7,6 ± 0,4	1,72 ± 0,09	0,66 ± 0,07	18 ± 4	7 ± 2	16 ± 4			
TT06C139	287 ± 26	6,9 ± 0,3	6,1 ± 0,3	1,72 ± 0,09	0,89 ± 0,09	23 ± 5	10 ± 2	22 ± 5			
TT07C89	351 ± 34	9,1 ± 0,5	8,8 ± 0,4	1,72 ± 0,09	1,0 ± 0,1	12 ± 2	6 ± 1	15 ± 4			
TT07C130	293 ± 29	7,6 ± 0,4	8,8 ± 0,4	1,72 ± 0,09	1,2 ± 0,1	17 ± 4	11 ± 3	20 ± 5			

4.5 ABERTURA DO REATOR

Após os testes, o reator foi aberto para verificar se houve captura de carbono. A Figura 43 mostra a cerâmica na saída do segundo anodo, coberta em sua parte interior com o negro de fumo. A Figura 44 mostra a saída do primeiro anodo, com a região da segunda câmara de vórtice, também coberta com o negro de fumo. A Figura 45 mostra a tampa do reator com os filamentos pendurados. O fundo do reator ficou coberto com uma camada fosca e uniforme de negro de fumo. O material foi coletado e caracterizado por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente o material se apresenta muito leve e após o recolhimento desapareceu a forma de filamentos.



Figura 43 - Negro de fumo depositado na saída do segundo anodo após os testes.



Figura 44 - Negro de fumo depositado na saída do primeiro anodo (5 mm).



Figura 45 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SÓLIDAS

A amostra sólida é uma mistura de todos os testes realizados, portanto as características distintas de cada teste foram desconsideradas nesta análise.

4.6.1 Difração De Raios-X

A Figura 46 mostra o espectro de difração de raios-X da amostra sólida, medido na faixa de 4 a 80°, usando a técnica do pó. O espectro mostra as reflexões características do grafite, identificados pelos seus Índices de Miller, o que caracteriza a grafitação de parte do material. Para o intervalo entre 10 e 20° a curva do espectro apresenta uma região com sinal mais intenso, indicando a existência de uma fase amorfa, junto ao material grafitado, sendo característico do negro de fumo.

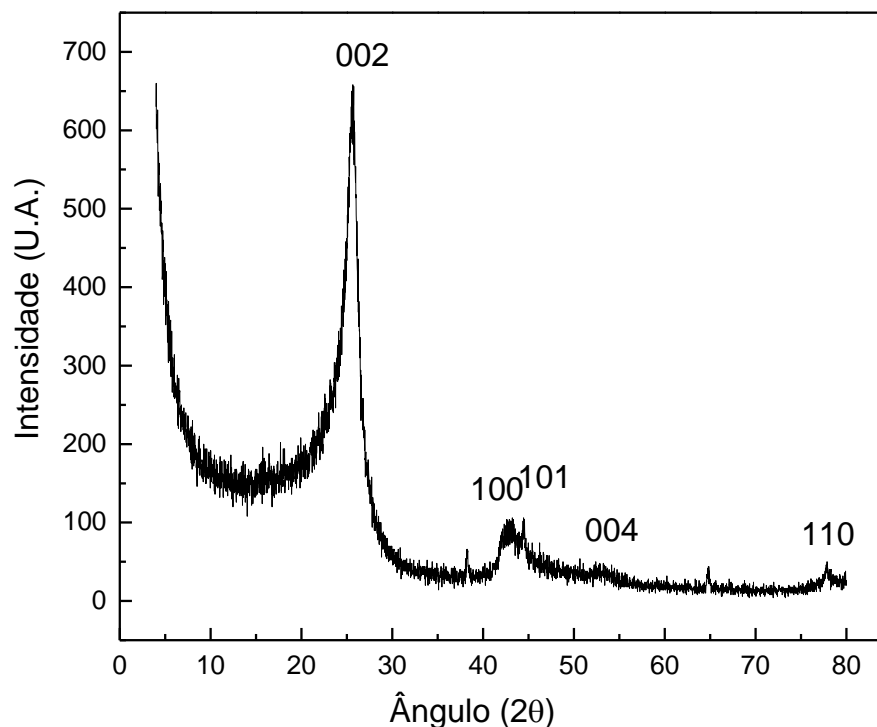


Figura 46 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.

4.6.2 Imagens de Microscopia Eletrônica De Varredura

A primeira imagem do material sólido pode ser visto na Figura 47, onde aparecem pedaços maiores, que devem ser do material grafitizado. Juntamente com essas partículas aparece um material muito mais fino e disperso, que pode ser observado na Figura 48, com ampliação de 2000X e na Figura 49 com ampliação de 10.000X. As imagens são de elétrons secundários com tensão de aceleração de 10 kV. Para uma melhor visualização a amostra foi metalizada por cinco minutos com corrente de 2,0 mA. As imagens deste material mais fino mostram o perfil do negro de fumo, com esferas se aglutinando com comportamento elipsoidal, linear e ramificado (ZUCOLOTTO, 2006). As esferas possuem diâmetros entre 30 e 60 nm.

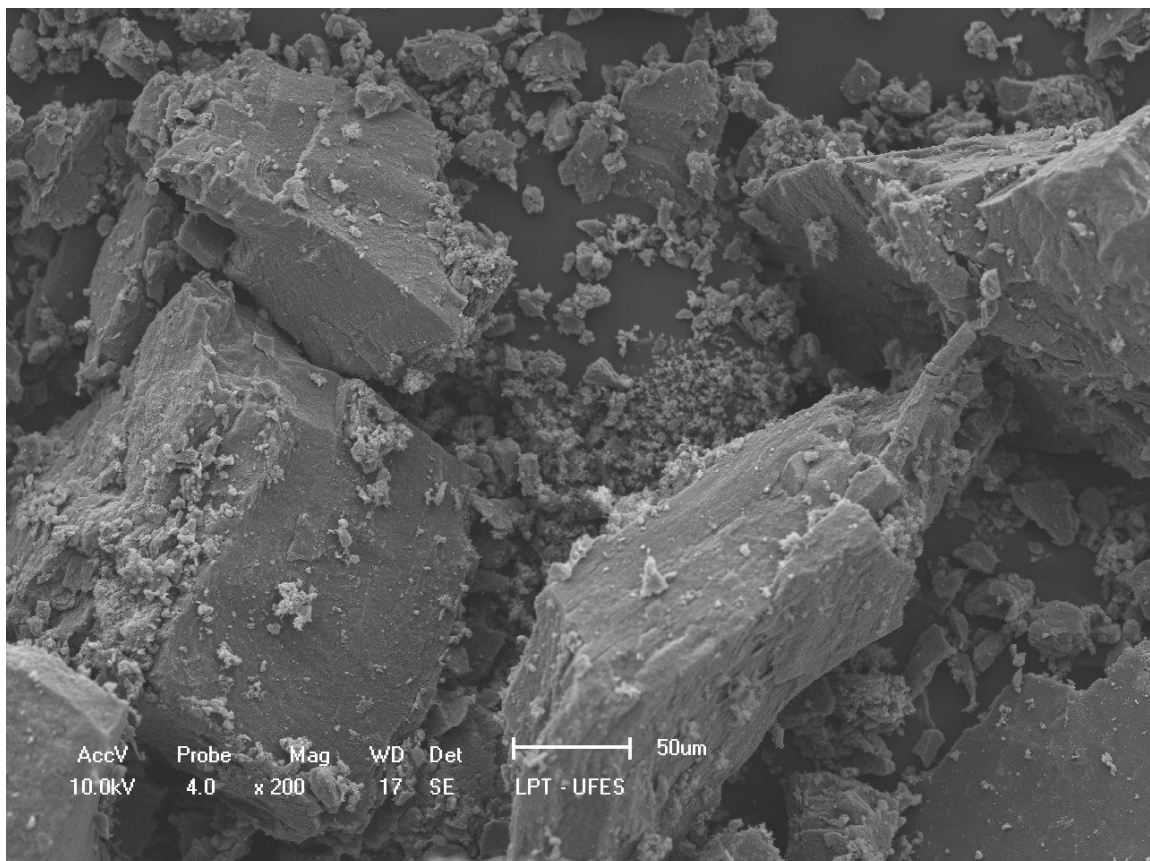


Figura 47 - Negro de fumo coletado na tampa do reator.

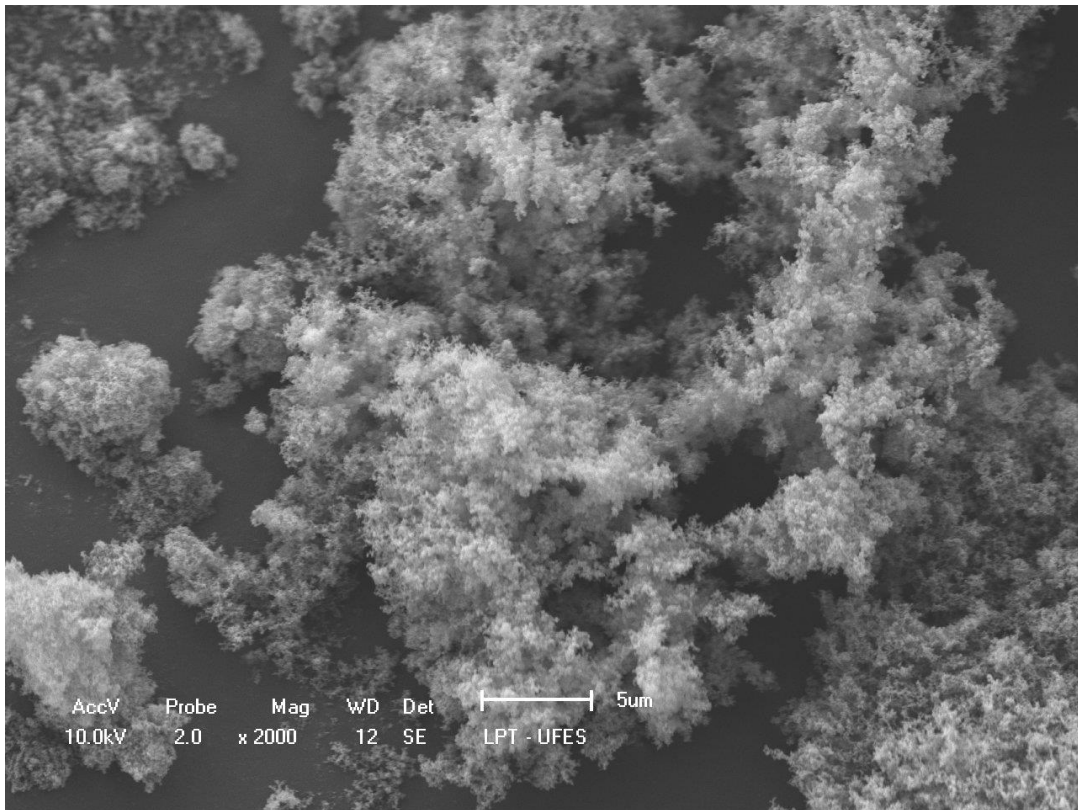


Figura 48 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.

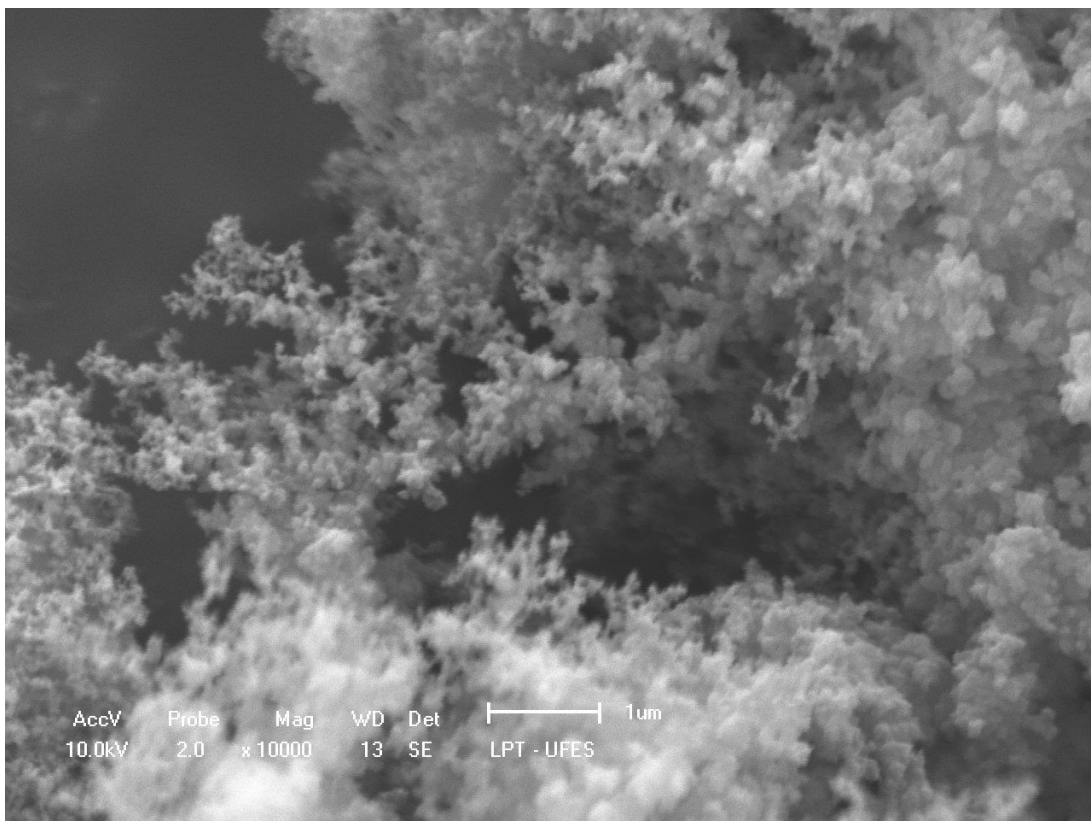


Figura 49 - Negro de fumo depositado na tampa do reator.

4.7 RESULTADOS OBTIDOS COM O CFD

No presente trabalho, a técnica de CFD (Fluido Dinâmica Computacional) foi utilizada para aperfeiçoar a geometria da tocha tipo tornado com arco elétrico. Os passos importantes que foram realizados durante este trabalho de dissertação foram:

- A elaboração de um projeto para modelagem computacional no qual foram utilizadas as geometrias das tochas reais (Figura 50) que funcionam no Laboratório de Plasma Térmico da UFES. Os volumes de trabalho (volume interior) das tochas de vários tipos são extraídos com instrumentos especializados em três dimensões, as regiões são divididas de acordo com objetivos específicos de cada simulação (Figura 51).

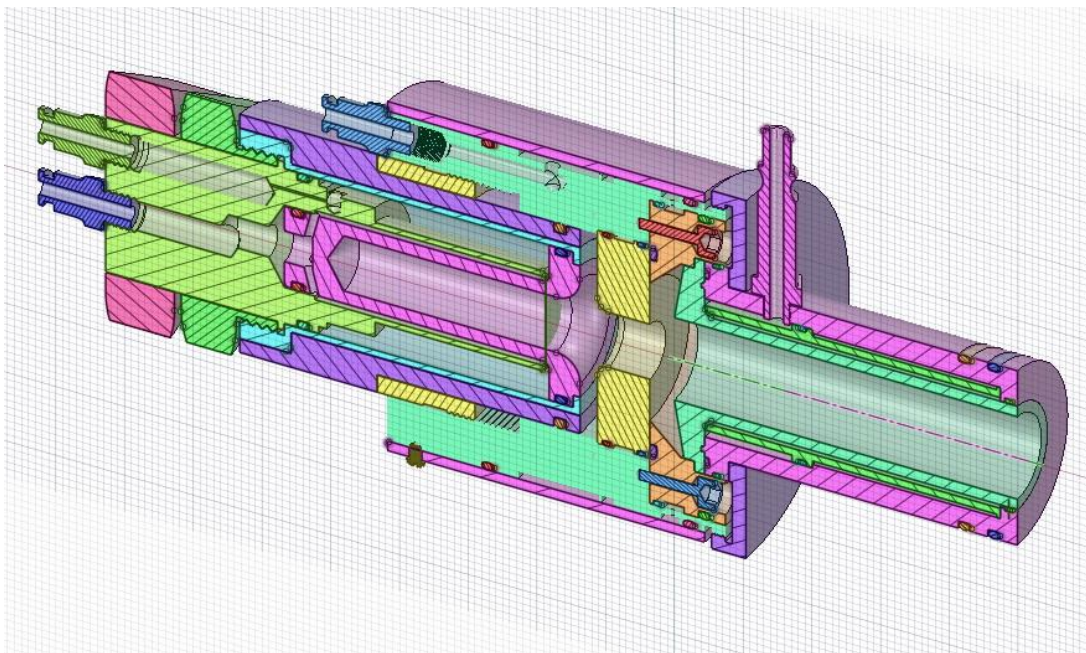


Figura 50 - Exemplo da tocha que foi utilizada na simulação: tocha de arco elétrico tipo tornado construída no LPT UFES e utilizada para enriquecimento de gás natural com hidrogênio.

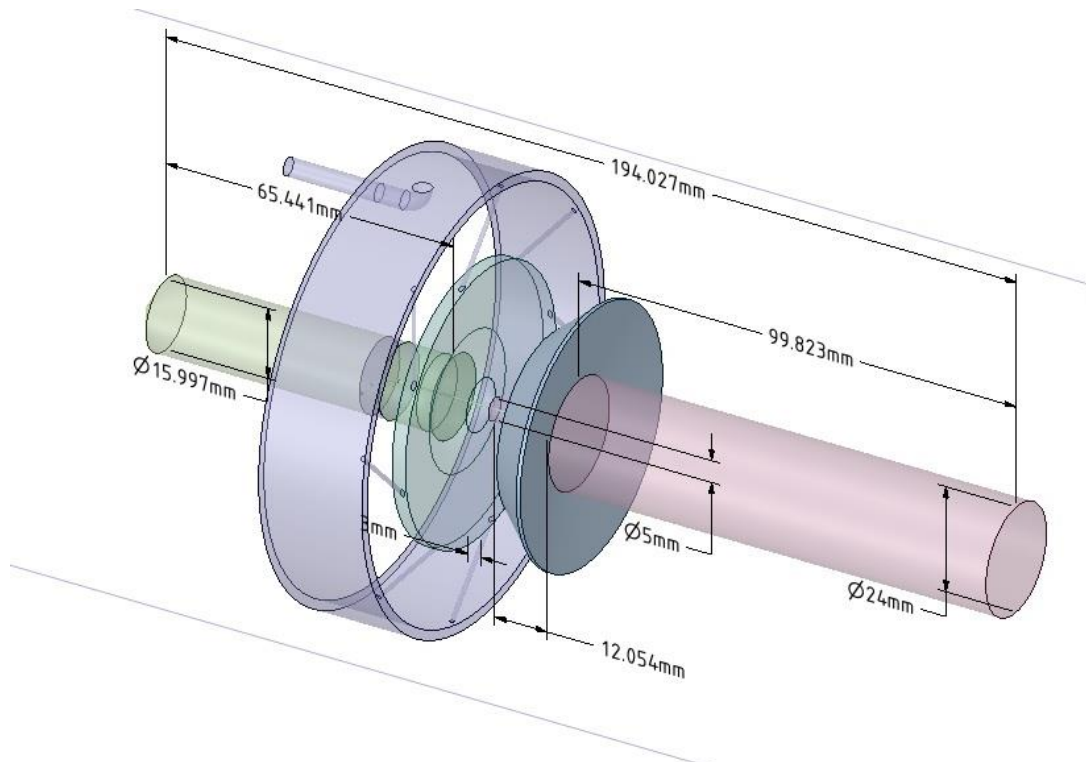


Figura 51 - Volume interior típico da tocha com suas principais dimensões.

- Realizada a criação das malhas (Figuras 52 e 53), que são necessárias no processo de simulação, otimizadas de acordo com os maiores gradientes dos parâmetros físicos dos processos (temperatura, velocidade, fluxo térmico, etc.) que são obtidos a partir dos resultados experimentais durante os testes no Laboratório de Plasma Térmico da UFES.

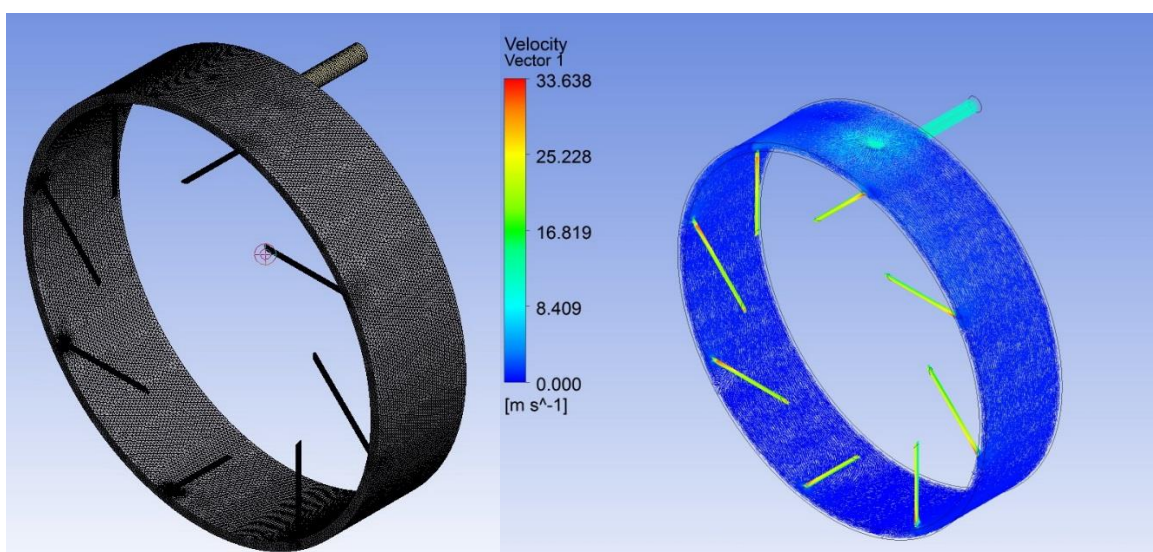


Figura 52 - Exemplo de malha uniforme dos volumes finitos para injetor de gás plasmagênico e sua distribuição vetorial das velocidades.

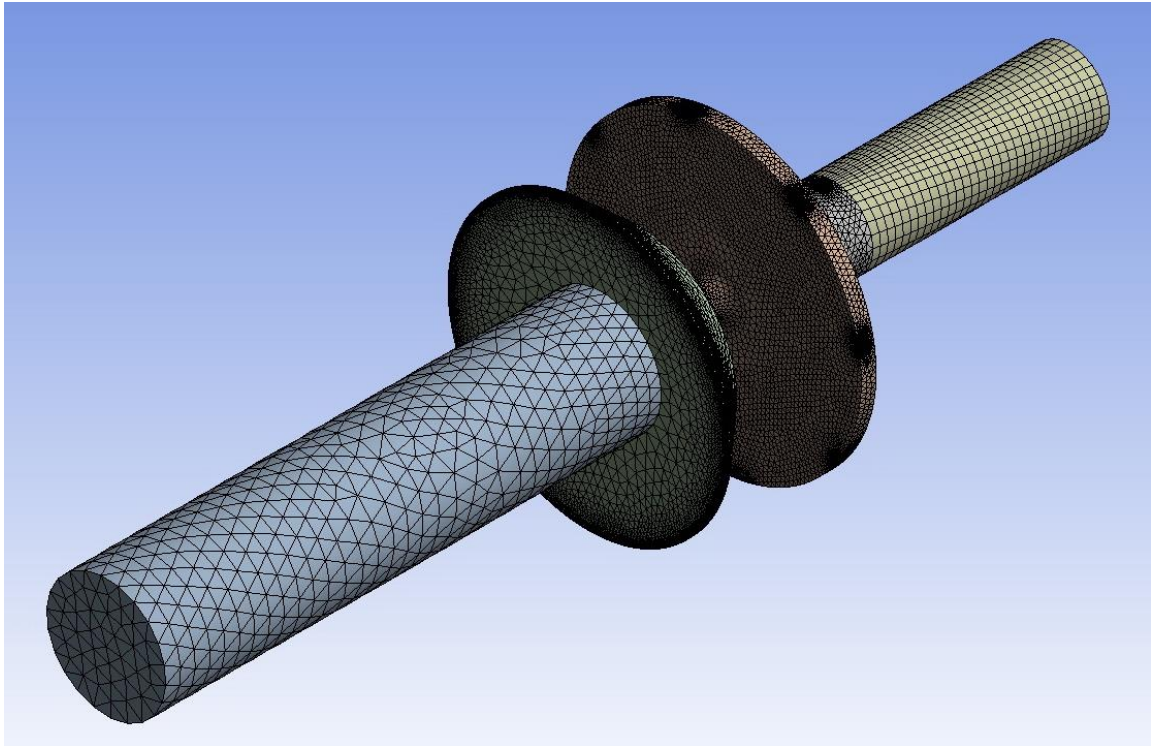


Figura 53 - Exemplo de malha não-uniforme dos volumes finitos para volume interior da tocha tipo tornado: as regiões com maiores gradientes de velocidade e temperatura possuem a malha mais fina.

- Inicialmente foi dado foco ao estudo da dinâmica do gás plasmagênico dentro do canal da tocha. Devido à quantidade elevada dos fatores que influem no processo de movimento de gás (ou mistura de gases) no interior da tocha, a cada simulação começa ser executada com os modelos de turbulência mais simples que depois são substituídos gradualmente por modelos mais sofisticados (por exemplo, até o modelo $k-\omega$ SST).
- Determinados modelos computacionais que incluem os processos de transferência de calor por radiação e condução no interior da tocha e nos elementos externos (camisa de refrigeração dos eletrodos).
- Determinados os principais parâmetros físicos dos gases, como densidade, viscosidade, difusividade, etc.. A seguir estes parâmetros foram introduzidos nos modelos em função da temperatura utilizando os dados experimentais obtidos na literatura. Para isso foram criados programas escritos em linguagem C++ e colocados nos modelos em forma de UDF (*User Defined Function*).
- A geometria do arco, o volume, a posição dentro do eletrodo e a velocidade de rotação foram definidas nos modelos computacionais de acordo com as

imagens experimentais feitas com a câmera de alta velocidade, que está sendo utilizada nos testes no Laboratório de Plasma Térmico da UFES.

Mesmo com a complexidade dos modelos criados (que pode demandar semanas de tempo de cálculo para atingir resultados confiáveis) as primeiras comparações com os resultados obtidos durante testes já permite a observação qualitativa sobre os parâmetros críticos. Este estudo ajudou na otimização da construção da tocha e determinação dos regimes de funcionamento. O nosso modelo inclui modelo de $k-\omega$ SST, processos de transferência de calor por radiação e condução, e, variação dos parâmetros termo-físicos (densidade, viscosidade, difusividade, etc.) em função da temperatura. O próprio arco elétrico foi representado por uma fonte de energia térmica com potência determinada de acordo com parâmetros operacionais de uma tocha real. Para as condições iniciais (vazão, temperatura, composição de gás) foram utilizadas condições de uma tocha em testes. As principais transformações químicas ainda não foram incluídas no modelo devido à sua complexidade. As Figuras 54 e 55 mostram a distribuição vetorial das velocidades dos gases. A distribuição de temperatura dos gases no interior da tocha pode ser observada pelas figuras 56 e 57.

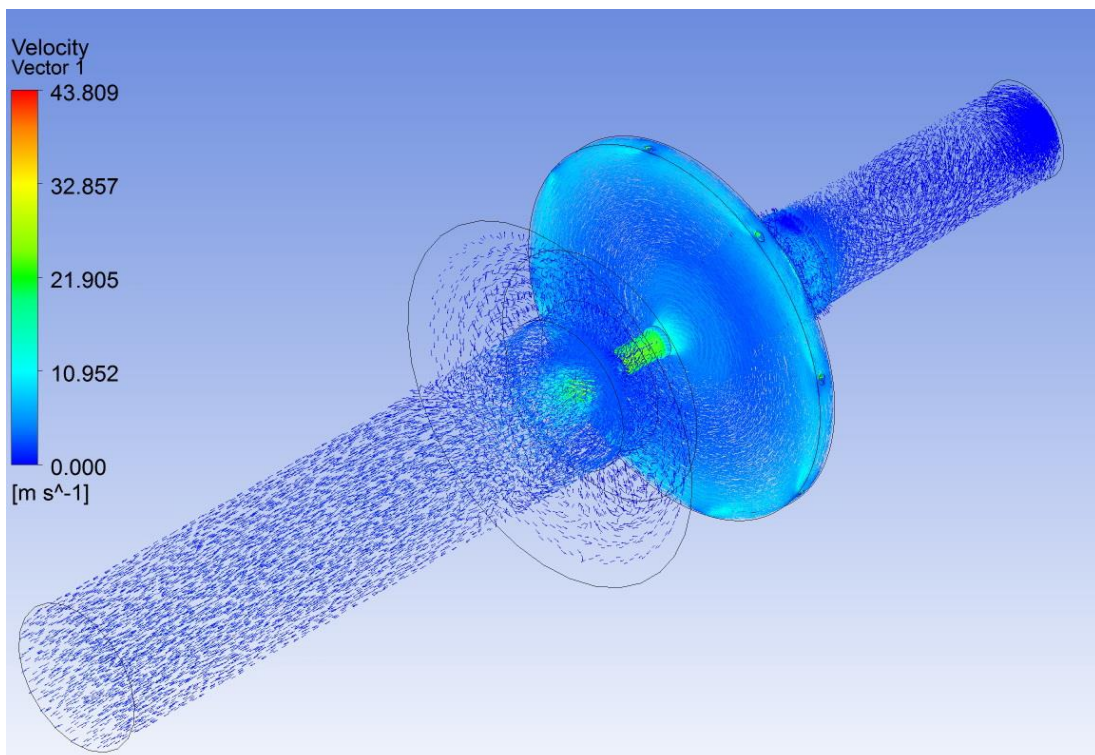


Figura 54 - Exemplo da distribuição vetorial das velocidades no interior da tocha tipo tornado.

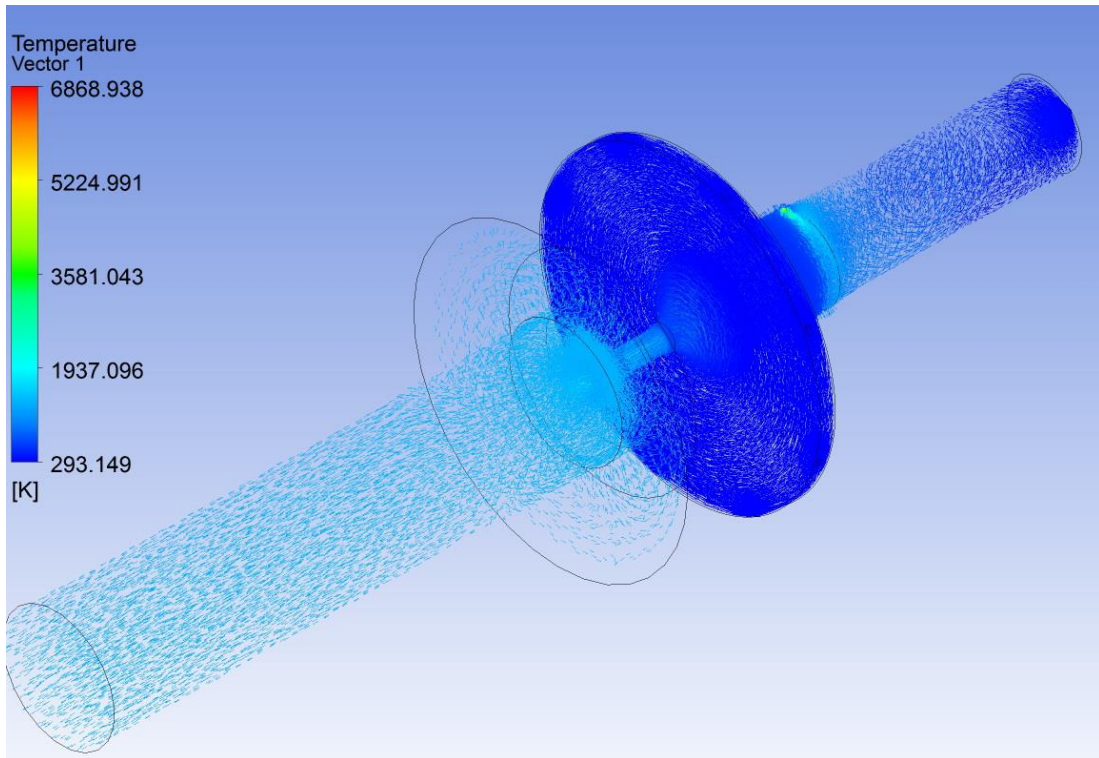


Figura 55 - Exemplo da distribuição vetorial de velocidade no interior da tocha onde a cor dos vetores depende do valor da temperatura local.

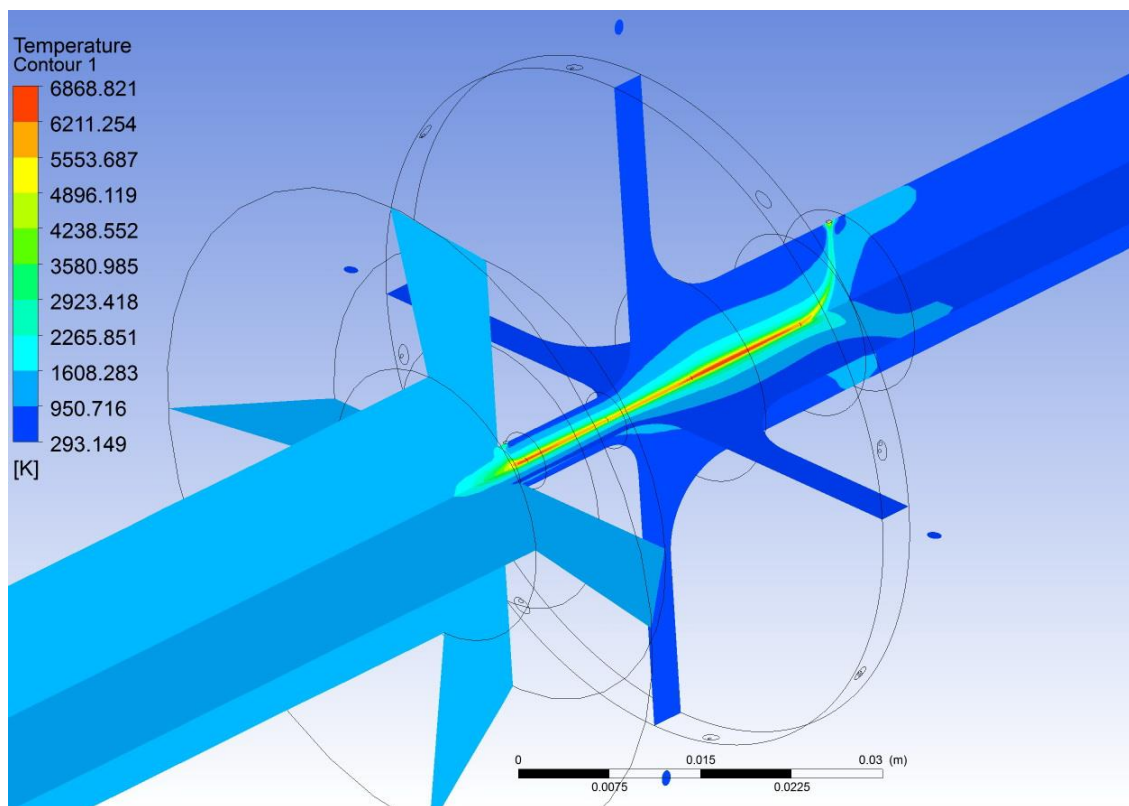


Figura 56 - Exemplo da distribuição da temperatura nas secções transversais da tocha.

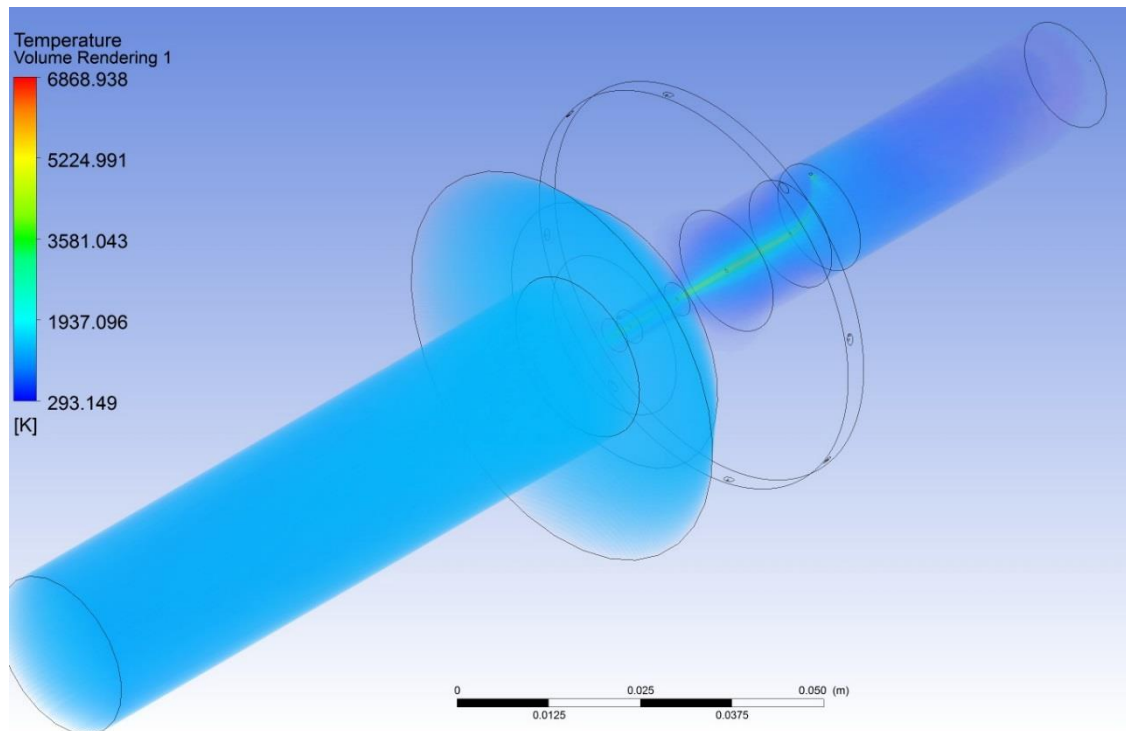


Figura 57 - Exemplo da distribuição volumétrica da temperatura no interior da tocha.

5 CONCLUSÕES

Foi construída uma tocha de plasma tipo tornado, que opera com arco intermediário, para a realização da pirólise do GNV com CO₂.

Foram testados diversos diâmetros para o anodo e este parâmetro influencia diretamente na estabilidade do arco elétrico, bem como a razão entre as vazões do GNV e CO₂.

Foram obtidos diversos rendimentos energéticos na produção do H₂, sendo que os valores aumentavam à medida que se diminuía o diâmetro do anodo. Para o menor diâmetro utilizado, obteve-se uma vazão máxima de (3,2 ± 0,5) mol de H₂ por hora, que corresponde a um rendimento energético de (11 ± 3) mol de H₂ por kW.h. Este resultado é duas vezes o valor apresentado na literatura por (TAO, BAI, *et al.*, 2011), e é equivalente aos resultados das tochas de plasma térmico que apresentam o dobro do rendimento em relação ao arco deslizante.

O grande inconveniente é que grande parte do CO₂ continua no gás de saída, pois o CO₂ necessita de uma temperatura maior para promover sua quebra em grande quantidade. Desta forma, há uma maior quebra do CH₄ quando os dois gases são aquecidos juntos.

Houve a formação de carbono sólido, composto por uma fração grafitizada, e outra de negro de fumo, com esferas entre 30 e 60 nm.

Injetar o GNV juntamente com CO₂ na primeira câmara proporcionou bom resultado perante a injeção em câmaras separadamente.

O rendimento na conversão de GNV em H₂ ficou limitado a 24%, pois um aumento da razão V_{GNV}/V_{CO_2} produz mais carbono, o que acaba provocando curto entre os eletrodos.

Paralelamente ao trabalho experimental foi feito uma simulação por fluido dinâmica computacional do tornado. Nesta simulação observou-se uma pequena região de baixa velocidade dos gases, onde a temperatura pode chegar a 6000 K, situação em que pode haver a grafitização do carbono. Ao mesmo tempo, o resto do gás tem uma temperatura relativamente baixa.

ANEXOS

A CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA

A calibração de um espectrômetro é uma operação que estabelece uma correspondência entre a leitura do espectro obtido, pelos valores de grandezas físicas conhecidas que se deseja obter, determinando assim condições experimentais ótimas para uma análise quantitativa de rotina dos gases. A calibração da vazão foi feita para os gases de H_2 , CO_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 e GNV. Esses gases são os mais presentes na quebra do CH_4 pelo plasma de dióxido de carbono. Para a calibração da vazão dos gases efetuou-se vários testes e foi tirada uma média via medidas do espectrômetro com a mistura padrão de gases, onde a corrente foi normalizada com Argônio. Abaixo, encontra-se a Tabela 7 com os valores obtidos nas calibrações para a razão entre as correntes de íons.

TABELA 5 - VALORES OBTIDOS NA CALIBRAÇÃO PARA A RAZÃO ENTRE AS CORRENTES DE ÍONS

Gases calibrados	Razão entre as corrente de íons
Hidrogênio	$H_2 / Ar = 0,3808 \pm 0,0009$
Dióxido de carbono	$CO_2 / Ar = 0,7042 \pm 0,0003$
Monóxido de carbono	$CO / Ar = 0,6278 \pm 0,0006$
Acetileno	$C_2H_2 / Ar = 1,1280 \pm 0,0005$
Metano	$CH_4 / Ar = 0,837 \pm 0,004$
Gás natural veicular	$GNV / Ar = 0,7321 \pm 0,0006$

A.1 CALIBRAÇÃO DO H_2

Para a calibração da vazão do H_2 , via medidas do espectrômetro de massas, foram feitos 11 testes com uma mistura padrão (50% mol H_2 e 50% mol Ar). A Figura 58 mostra o gráfico com a média dos 11 testes, onde a corrente foi normalizada pelo argônio. Assim, para uma mesma vazão da mistura padrão, a corrente de íons do hidrogênio será apenas de 38% da corrente do argônio. Dessa forma, sabendo-se qual a vazão de argônio de cada teste, pode-se tomar a razão entre as correntes de íons do hidrogênio e argônio, multiplicá-la pela vazão do argônio e dividi-la por 0,38, obtendo-se a vazão de H_2 .

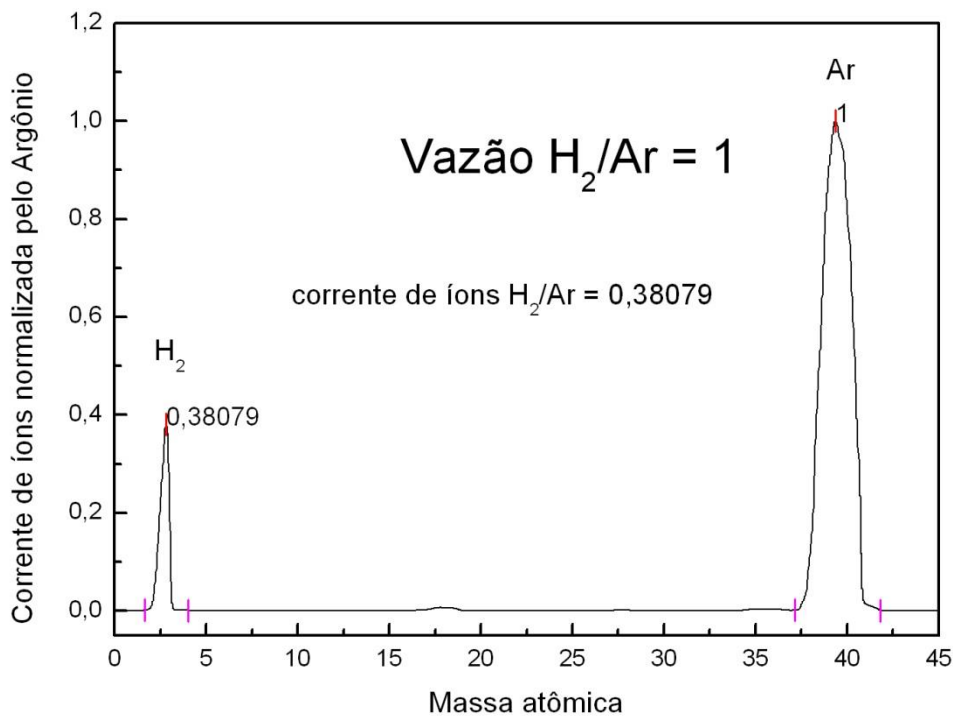


Figura 58 - Média de onze medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de H_2 e 50% mol de argônio.

A.2 CALIBRAÇÃO DO CO_2

Para a calibração da vazão do CO_2 , via medidas do espectrômetro de massas, foram realizados vários testes com uma mistura padrão (50% mol CO_2 e 50% mol Ar). A Figura 59 mostra o gráfico com a média dos testes, onde a corrente foi normalizada pelo argônio. Assim, para uma mesma vazão da mistura padrão, a corrente de íons do dióxido de carbono será apenas de 70% da corrente do argônio. Dessa forma, sabendo-se qual a vazão de argônio de cada teste, pode-se tomar a razão entre as correntes de íons do CO_2 e Ar , multiplicá-la pela vazão do argônio e dividi-la por 0,7042, obtendo-se a vazão do CO_2 .

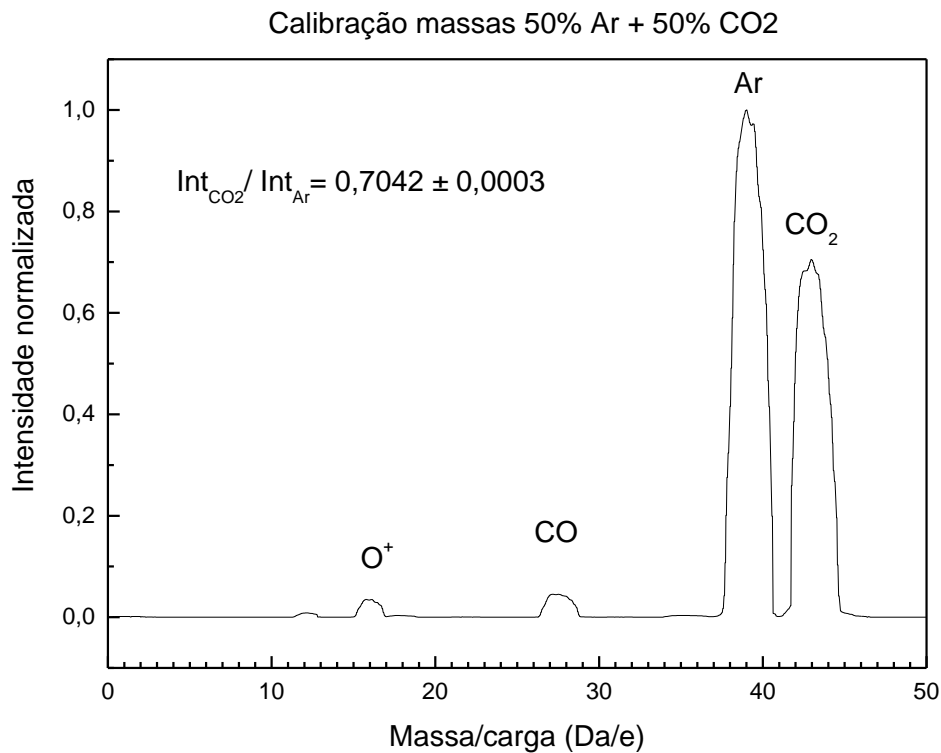


Figura 59 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CO_2 e 50% mol de argônio.

A.3 CALIBRAÇÃO DO CO

Para a calibração da vazão do CO, via medidas do espectrômetro de massas, foram feitos vários testes em fluxo com uma mistura padrão (50% mol CO e 50% mol Ar). A Figura 60 mostra o gráfico com a média dos testes, onde a corrente foi normalizada pelo argônio. Assim, para uma mesma vazão da mistura padrão, a corrente de íons do monóxido de carbono será apenas de 63% da corrente do argônio. Dessa forma, sabendo-se qual a vazão de argônio de cada teste, pode-se tomar a razão entre as correntes de íons do CO e Ar, multiplicá-la pela vazão do argônio e dividi-la por 0,6278, obtendo-se a vazão do CO.

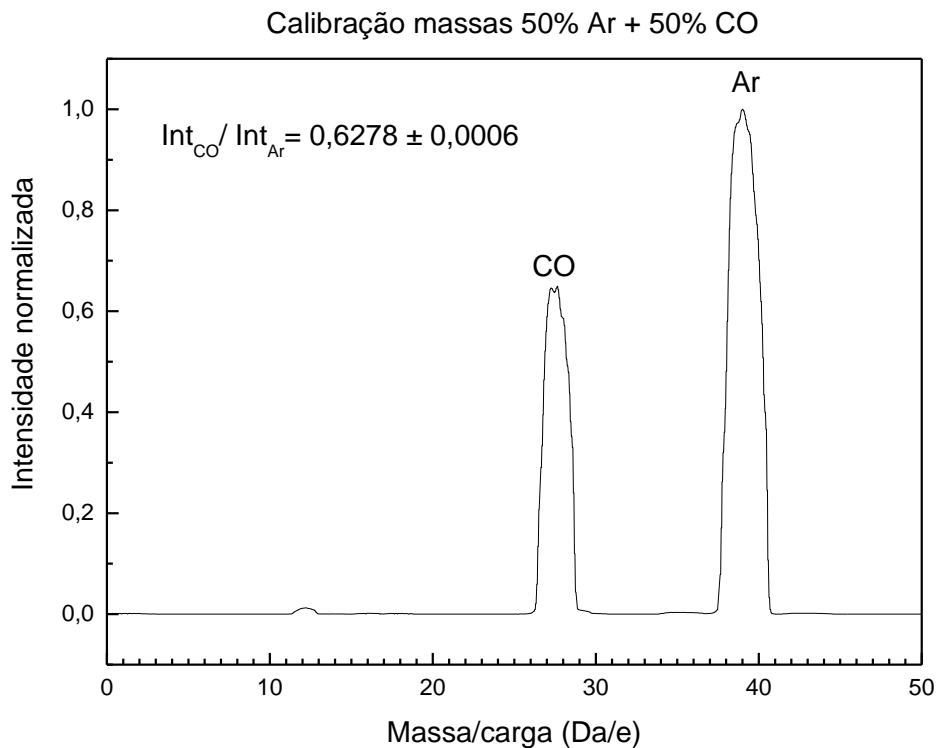


Figura 60 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CO e 50% mol de argônio.

A.4 CALIBRAÇÃO DO C_2H_2

Para a calibração da vazão do C_2H_2 , via medidas do espectrômetro de massas, foram feitos vários testes com uma mistura padrão (50% mol C_2H_2 e 50% mol Ar). A Figura 61 mostra o gráfico com a média dos testes, onde a corrente foi normalizada pelo C_2H_2 . Assim, para uma mesma vazão da mistura padrão, a corrente de íons do acetileno será de 128% da corrente do argônio. Dessa forma, sabendo-se qual a vazão de argônio de cada teste, pode-se tomar a razão entre as correntes de íons do C_2H_2 e Ar , multiplicá-la pela vazão do argônio e dividi-la por 1,128, obtendo-se a vazão de C_2H_2 .

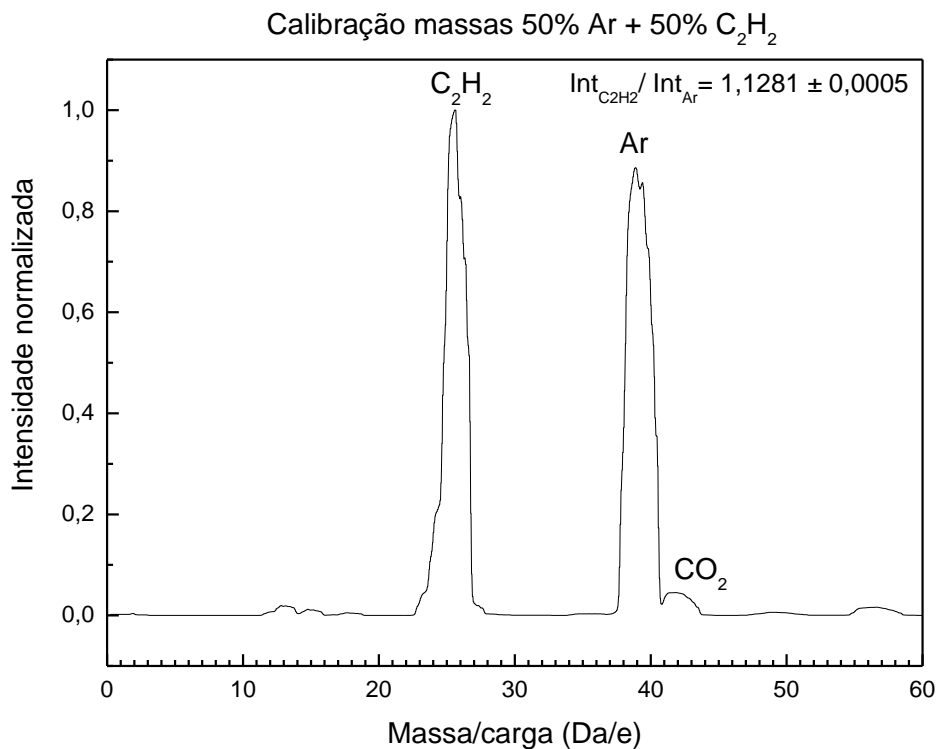


Figura 61 - Média das medidas de massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de C_2H_2 e 50% mol de argônio.

A.5 CALIBRAÇÃO DO CH_4

Para a calibração da leitura do CH_4 no espectrômetro de massas, foram feitos vários testes em fluxo com uma mistura padrão (50% mol CH_4 e 50% mol Ar). A Figura 62 mostra o gráfico com a média dos testes, onde a corrente foi normalizada pelo argônio. Assim, para uma mesma vazão da mistura padrão, a corrente de íons do metano será apenas de 83,7% da corrente do argônio. Dessa forma, sabendo-se qual a vazão de argônio de cada teste, pode-se tomar a razão entre as correntes de íons do CH_4 e Ar , multiplicá-la pela vazão do argônio e dividi-la por 0,837, obtendo-se a vazão de CH_4 .

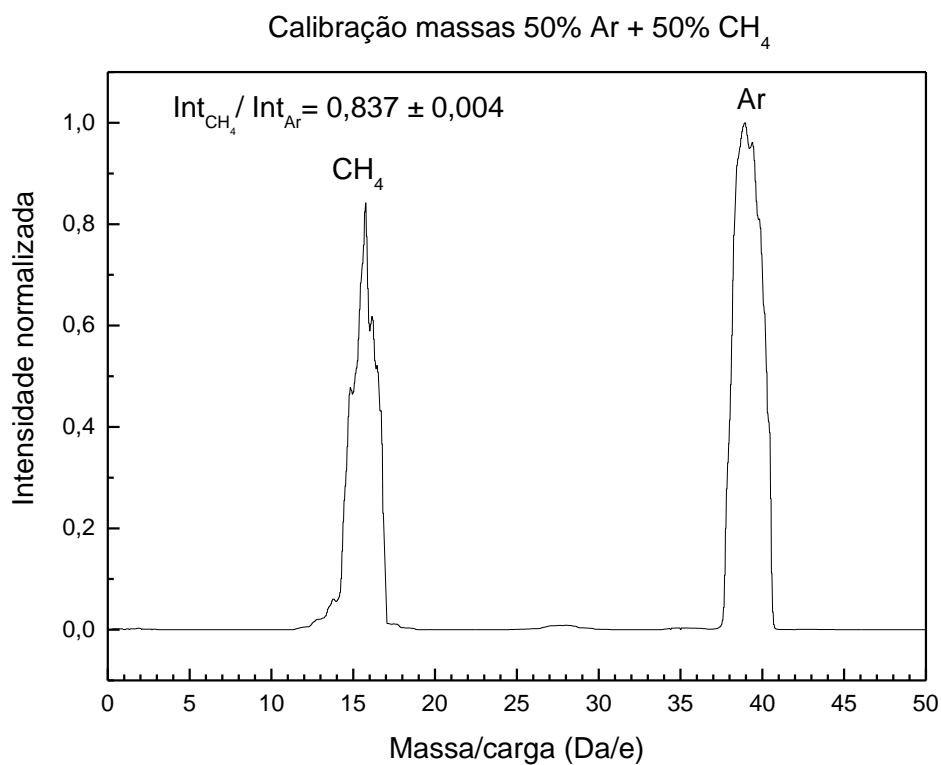


Figura 62 - Média das massas a partir de uma mistura gasosa com 50% mol de CH_4 e 50% mol de argônio.

B EXPRESSÕES MATEMÁTICAS

1) VAZÃO REAL DE ENTRADA:

$$V_{real_{GÁS}} = V_{IN} \left(\frac{L}{min} \right) \times \frac{60 (min)}{1 (h)} \times \frac{1 (mol)}{24,465 (L)}$$

2) POTÊNCIA

$$Pot = U(kV) \times i(mA)$$

3) RAZÃO DA VAZÃO DE GNV POR VAZÃO DE CO₂

$$R = \frac{V_{GNV}}{V_{CO_2}}$$

4) VAZÕES DE SAÍDA

$$V_{out_{GÁS}} = \frac{Int_{GÁS}}{Int_{Ar}} \times \frac{V_{real_{Ar}}}{Cal_{GÁS}}$$

5) RENDIMENTO ENERGÉTICO

$$Eng_{GÁS} = \frac{V_{out_{GÁS}}}{Pot} \times 1000$$

6) RENDIMENTO NA CONVERSÃO DE GNV EM H₂:

$$Con_{GNV} = \left(1 - \frac{V_{out_{CH_4}}}{V_{real_{GNV}}} \right) \times 100\%$$

REFERÊNCIAS

- AKANSU, S. O. . E. A. Internal combustion engines fueled by natural gas - hydrogen mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 14, p. 1527-1539, 2004.
- AKANSU, S. O.; KAHRAMAN, N.; CEPER, B. Experimental study on a spark ignition engine fuelled by methane–hydrogen mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4279-4284, 2007.
- ANDRE LANZ, J. H.; MESSER, C. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. **Energy Tecnology Tranning Center**, CA, USA, p. 490, 2001.
- ANGELES, P. J. P. **ESTUDO DE TOCHAS DE PLASMA ATRAVÉS DA TEORIA DA SIMILARIDADE**. Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 9,10. 2003.
- ARGUN, H. et al. Biohydro gen production by dark fermentation of wheat powder solution: E ects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. **International Journal of Hidrogen**, v. 33, p. 1813-1819, 2008.
- BOULOS, M. I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. **Thermal Plasmas: fundamentals and applications**. New York: Plenum, v. I, 1994.
- CAMPANA, J. E. Elementary theory of the quadrupole mass filter. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 33, n. 2, p. 101-117, 1980.
- CARDOZO, L. C. **Do poço ao posto**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.
- CHU, P. K.; LU, X. **Low temperature Technology - Methods and Aplications**. 1ª. ed. New York: CRC Press, 2014.
- CUNHA, A. G. **Desenvolvimento de reator a plasma e concepção de sistema de geração elétrica com captura de carbono sólido**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2014.
- CZERNICHOWSKI, A. Gliding arc: applications to engineering and environment control. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 1301-1310, 1994.
- DAS, D.; VEZIROGLU, T. N. Hydrogen production by biolog ical processes: a survey of literature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 13-28, 2001.
- DIMOPOULOS, P. Hydrogen–natural gas blends fuelling passenger car engines: combustion, emissions and well-to-wheels assessment. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 23, p. 7224-7236, 2008.
- ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. **Ieee Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1063-1077, 1991.
- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. 1ª. ed. New York: Cambridge University Press, 2008.

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, Philadelphia, PA, USA, v. 38, p. 1-24, January 2005.

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. **Plasma Physics and Engineering**. New York. 2004.

GUTSOL, A.; BAKKEN, J. A. A new vortex method of plasma insulation and explanation of the Ranque effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, n. 6, p. 704, 1998.

GUTSOL, A.; LARJO, J.; HERNBERG, R. Comparative calorimetric study of ICP generator with forward-vortex and reverse-vortex stabilization. **Plasma chemistry and plasma processing**, v. 22, n. 3, p. 351-369, 2002.

HU, E. Experimental investigation on performance and emissions of a spark-ignition engine fuelled with natural gas–hydrogen blends combined with EGR. **International journal of hydrogen energy**, v. 34, n. 1, p. 528-539, 2009.

HUANG, Z. Combustion characteristics of a direct-injection engine fueled with natural gas-hydrogen mixtures. **Energy & fuels**, v. 20, n. 2, p. 540-546, 2006.

HUANG, Z. E. A. Experimental study on engine performance and emissions for an engine fueled with natural gas-hydrogen mixtures. **Energy & fuels**, v. 20, n. 5, p. 2131-2136, 2006.

INDARTO, A. E. A. Kinetic modeling of plasma methane conversion using gliding arc. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 14, p. 13-21, 2005.

JANCA, J. . E. A. Investigation of the chemical action of the gliding and "point" arcs between the metallic electrode and aqueous solution. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 19, n. 1, p. 53-67, 1999.

KAHRAMAN, N. Investigation of combustion characteristics and emissions in a spark-ignition engine fuelled with natural gas–hydrogen blends. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 1026-1034, 2009.

KALRA, C. S. et al. **Electrical discharges in the Reverse Vortex Flow–Tornado Discharges**. Electronic Proceedings of 16th International Symposium on Plasma Chemistry. Taormina, Italy: [s.n.]. 2003.

KALRA, C. S. et al. Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, 2005.

KALRA, C. S. et al. Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow. **Review of Scientific Instruments**, Philadelphia, Pennsylvania, v. 76, January 2005.

KALRA, C. S.; GUTSOL, A. F.; FRIDMAN, A. A. Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 33, n. 1, p. 32-41, 2005.

KALRA, C. S.; GUTSOL, A. F.; FRIDMAN, A. A. Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 33, n. 1, p. 32-41, 2005.

KEIDAR, M.; BEILIS, I. I. **Plasma Engineering - Applications from Aerospace to Bio- and Nanotechnology**. London: Academic Press, 2013.

- KOGELSCHATZ, U. Atmospheric pressure plasma technology. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 46, p. B63-B75, 2004.
- LIE, L. E. A. Characteristics of gliding arc discharge plasma. **Plasma Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 653, 2006.
- LIE, L. E. A. Characteristics of gliding arc discharge plasma. **Science and Technology**, v. 8, n. 6, p. 653, 2006.
- LINARDI, M. **INTRODUCAO A CIENCIA E TECNOLOGIA DE CELULAS A COMBUSTIVEL**. 1ª. ed. [S.l.]: ARTLIBER, 2010.
- MA, F. H. . E. A. Twenty percent hydrogen enriched natural gas transient performance research. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6523-6531, 2009.
- MAROTTA, A. **Tocha de Plasma: questões básicas**. 1º Congresso Brasileiro de Física de Plasmas. Santos: [s.n.]. 1991.
- MUTAF-YARDIMCI, O. E. A. Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 4, p. 1632-1641, 2000.
- PAULMIER, T.; FULCHERI, L. Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. **Chemical engineering journal**, v. 106, n. 1, p. 59-71, 2005.
- PETITPAS, G. et al. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, Sophia Antipolis, France, March 2007.
- PFENDER, E. **Electric arcs and arc gas heaters**. USA: Hirsh and Oskam Inc.: [s.n.], v. I, 1978.
- ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering**. London: Institute of Physics, v. I, 1995.
- RUEANGJITT, N. E. A. Reforming of CO₂-containing natural gas using an AC gliding arc system: effect of gas components in natural gas. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 27, n. 5, p. 559-576, 2007.
- RUEANGJITT, N.; SREETHAWONG, T.; CHAVADEJ, S. Reforming of CO₂-containing natural gas using an AC gliding arc system: effects of operational parameters and oxygen addition in feed. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 28, n. 1, p. 49-67, 2008.
- RUSANOV, V. D.; FRIDMAN, A. A. **The Physics of a Chemically Active Plasma**. Moscow, Russia: [s.n.], v. i, 1984. 416-4416 p.
- TAO, et al. CH₄ - CO₂ reforming by plasma - challenges and opportunities. **Progress in Energy and Combustion Science**, Sichuan, v. 37, p. 113-124, 2011.
- THURNHEER, T.; SOLTIC, P.; EGGENSCHWILER, P. D. SI engine fuelled with gasoline, methane and methane/hydrogen blends: heat release and loss analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2494-2503, 2009.
-

WAGNER, H. E. . A. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, v. 71, n. 3, p. 417-436, 2003.

WANG, J. Combustion behaviors of a direct-injection engine operating on various fractions of natural gas–hydrogen blends. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3555-3564, 2007.

ZHUKOV, M. F. E. A. **Lower temperature plasma. Electric arc generators of thermal plasma**. em russo. ed. Nauka, Novosibirsk: [s.n.], 1999.

ZIELINSKI, T.; KIJENSKI, J. Plasma carbon black—the new active additive for plastics. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 467-471, 2005.

ZUCOLOTTO, C. G. Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma. **2006. 40 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitória, p. 40-42, 2006.

ZUCOLOTTO, C. G. APLICAÇÃO DE PLASMAS PARA O TRATAMENTO DE ÓLEO PESADO E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GLICEROL. **Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo**, Vitoria, p. 36, 2011.
