LUCIA HIROMI HIGA MOREIRA

**Fabricação de um sistema para decomposição de naftaleno e tolueno como
compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação individual e
combinada de plasma e micro-ondas**

São Paulo
2019

LUCIA HIROMI HIGA MOREIRA

Fabricação de um sistema para decomposição de naftaleno e tolueno como compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

São Paulo
2019

LUCIA HIROMI HIGA MOREIRA

Fabricação de um sistema para decomposição de naftaleno e tolueno como compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Higa Moreira, Lucia Hiromi

Fabricação de um sistema para decomposição de naftaleno e tolueno como compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas / L. H. Higa Moreira -- versão corr. -- São Paulo, 2019.

132 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Plasma 2.Micro-ondas 3.Ânodo-oco 4.Decomposição de compostos modeladores de alcatrão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Eterno, o autor da minha fé, que nunca me poupou de passar por testes e neles revelou a Sua Grandeza.

Ao Professor Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho pela dedicada orientação e discussões ao longo deste trabalho.

À minha querida prima Olga Zazuco Higa, por me apresentar este mundo da pesquisa. Obrigada pelo apoio e por muitas vezes nos emprestar o seu laboratório. À professora Isolda Costa pela excelente orientação na Iniciação Científica, pela amizade e por sempre nos receber com carinho em seu laboratório, apesar da sua agenda lotada. Ao professor Marcel Mendes, meu orientador de TCC, pela preciosa amizade, obrigada pelos conselhos durante e após a minha graduação. Ao professor Pedro José da Silva, pela orientação inicial do TCC e pelos conselhos durante o meu início como docente.

Aos professores das disciplinas ministradas durante esta etapa do Doutorado, pelo conhecimento compartilhado: Ronaldo Domingues Mansano, Sebastião Gomes dos Santos Filho, Osvaldo Shigueru Nakao, José Aquiles Grimoni, Antonio Carlos Vieira Coelho e Francisco Rolando Valenzuela Diaz.

Aos técnicos do Laboratório de Sistemas Integrados LSI/PEE/EPUSP por todo apoio e orientações: Adir, Júlio, Gustavo, Nelson, Ricardo Rangel e Rubens.

À bibliotecária, Dra. Ana Maria Badiali, pela amizade.

À equipe da secretaria de pós-graduação: Cláudia, Eliana Futenma, Elizabete, Leandro e Simone.

À Fátima Domingues, Elias e Eliana Teodoro pela excelente recepção.

À Diretora Técnica da AUSPIN Maria Aparecida de Souza pelos trabalhos de patente desenvolvido em conjunto e pelo exemplo de profissionalismo.

Aos professores “anjos” que nos ajudaram com doações para a execução deste protótipo laboratorial de decomposição de alcatrão, bem como excelentes conselhos. Obrigada pelo apoio, por acreditarem neste trabalho e fazer com que da USP levássemos acima de tudo esta boa lembrança de pessoas como vocês.

Ao professor Augusto Camara Neiva pela disciplina ministrada PQI5841 – Princípio da Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração e Imagem. Esta disciplina foi extremamente importante: além do conteúdo ministrado foi onde conheci o meu marido há 11 anos.

Ao meu querido marido, Raphael, meu eterno namorado. Você foi a minha maior conquista nesta jornada acadêmica. Obrigada por tudo o que você tem feito por nós, obrigada pela sua luta e busca. Obrigada pelas constantes discussões durante a execução deste trabalho. Este Doutorado merece seu nome como co-autor e certamente você merece o título de Doutor duas vezes.

Ao nosso primeiro sucessor Aaron pela envolvente gestação durante e após esta tese.

Aos meus pais: Maurício pelo apoio incondicional e a Dra. Rosa, cujo conhecimento e sabedoria não é possível adquirir em faculdade alguma. Ao meu irmão Ni. A minha avó Luiza (in memoriam) pela convivência e por sempre torcer por mim.

À querida Dona Lila Mantelli, por quem tenho tanto carinho e excelentes lembranças. Pelo delicioso bolo de laranja que eu apreciava todas as quintas-feiras. Obrigada por tudo o que a sra. tem feito por todos nós. Reconheço o valor de cada reza.

Aos meus amiguinhos de quatro patas que com simplicidade sempre nos trouxe tanta alegria, principalmente quando se juntam. O coelhinho: Pompeu Pampa Pomposo; aos cachorrinhos: Konan Valenton Chantilly, Hulk Brutus Doce de Leite, Shirra Shimoutrúfia, Thor Pernalonga e aos gatinhos: Tom Mascavo, Sarú Chaveco e Miki Serraelétrica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Doutorado. Muito obrigada.

A todos que contribuíram direta e indiretamente.

EPÍGRAFE

“Se a minha mente consegue imaginar eu consigo realizar”. Napoleon Hill

RESUMO

Neste trabalho foi apresentado um sistema para decomposição de aerossóis partindo de soluções contendo naftaleno ($C_{10}H_8$) e tolueno (C_7H_8) diluídos em nitrogênio por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas. O naftaleno e o tolueno são chamados nesta tese como “compostos modeladores de alcatrão” como sugere a literatura. A disposição e geometria das câmaras de plasma e micro-ondas foram estabelecidas por meio do auxílio de simulações fluidodinâmicas empregando o FloEFD V.16 (Mentor Graphics) associado aos modelos sólidos desenhados no Solid Edge ST10 (SIEMENS). Os processos de coleta de resíduos dos compostos modeladores de alcatrão, seja das cinzas, sejam da fração não decomposta foram obtidos de acordo com um protocolo bem estabelecido baseado em estudos descritos na literatura. As concentrações de tolueno e naftaleno foram obtidas utilizando espectrometria de mobilidade iônica com ionização por electrospray (ESI-IMS). Não foram empregados materiais catalisadores. As densidades de energia empregadas ao longo deste trabalho foram 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, sob uma vazão constante de 10 L·min⁻¹ de N₂ para concentrações de 3,0 e 5,0 g·m⁻³ de naftaleno e tolueno. As temperaturas empregadas na decomposição térmica assistida por micro-ondas foram de 845, 960 e 1.016 °C. Para cada uma das densidades de energia, considerando a concentração de 3,0 g·m⁻³ de naftaleno, as eficiências obtidas por meio do plasma foram de 48,3, 59,6 e 72,2%, enquanto que aplicando micro-ondas foram de 46,2, 57,9 e 68,2%. Por outro lado, considerando a concentração de 5,0 g·m⁻³, as eficiências foram 31,5, 45,9 e 64,8% para plasma e 26,6, 44,3 e 56,8% empregando a decomposição térmica assistida por micro-ondas, respectivamente. Analogamente, considerando a concentração de 3,0 g·m⁻³ de tolueno, as eficiências foram de 52,2, 69,9 e 84,5 % por meio de plasma e 49,3, 66,8 e 79,9% por meio de micro-ondas. Finalmente, considerando a concentração de 5,0 g·m⁻³, as eficiências foram 33,8, 60,7 e 80,7 % empregando plasma e 30,1, 54,1 e 72,9% empregando a decomposição térmica assistida por micro-ondas, respectivamente. Por meio do teste pareado de Wilcoxon, pôde ser afirmado com evidência estatística suficiente a 95% de certeza de que decomposição por plasma foi mais eficiente do que a decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC.

PALAVRAS CHAVE: PLASMA. MICRO-ONDAS. ÂNODO-OCO. DECOMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO.

ABSTRACT

In this work a system for the aerosols decomposition from aerosols containing naphthalene ($C_{10}H_8$) and toluene (C_7H_8) diluted in nitrogen by means of the individual and combined application of plasma and microwaves was presented. Naphthalene and toluene are referred to in this thesis as "modeling compounds of tar" as suggested by the literature. The arrangement and geometry of the plasma and microwave chambers were established with the aid of fluid dynamics simulations using FloEFD V.16 (Mentor Graphics) associated to solid models drawn in Solid Edge ST10 (SIEMENS). The residues collection processes of the tar model compounds, whether from the ashes or from the non-decomposed fraction of the tar model compounds were constructed according to a protocol based on well-established studies presented in the literature. The toluene and naphthalene concentrations were obtained using ion mobility spectrometry with ionization by electrospray (ESI-IMS). No catalyst materials were used. The energy densities employed during this work were 0.73, 1.22 and 1.98 kWh·m⁻³, under a constant flow rate of 10 L·min⁻¹ of N₂ at concentrations of 3.0 and 5.0 g·m⁻³ of naphthalene and toluene. The temperatures obtained in microwave assisted thermal decomposition were 845, 960 and 1016 °C. For each of the energy densities, considering the concentration of 3.0 g·m⁻³ of naphthalene, the efficiencies obtained by means of plasma were 48.3, 59.6 and 72.2%, while applying microwave were 46.2, 57.9 and 68.2%. On the other hand, considering the concentration of 5.0 g·m⁻³, the efficiencies were 31.5, 45.9 and 64.8% for plasma and 26.6, 44.3 and 56.8% using decomposition microwave assisted thermal power, respectively. Similarly, considering the 3.0 g·m⁻³ concentration of toluene, the efficiencies were 52.2, 69.9 and 84.5% by means of plasma and 49.3, 66.8 and 79.9% by means of microwaves. Finally, considering the concentration of 5.0 g·m⁻³, efficiencies were 33.8, 60.7 and 80.7% using plasma and 30.1, 54.1 and 72.9% employing assisted thermal decomposition by microwave, respectively. The Wilcoxon paired test was applied and it was stated sufficient statistical evidence with a 95% level of certainty that plasma decomposition was more efficient than microwave and SiC assisted thermal decomposition.

KEYWORDS: PLASMA. MICROWAVE. HOLLOW-ANODE. DECOMPOSITION OF TAR MODEL COMPOUNDS.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EXEMPLO DE UM GASEIFICADOR DE LEITO FIXO TIPO CONTRACORRENTE E A PRODUÇÃO DE GASES, CINZAS E PARTÍCULAS DE ALCATRÃO.	27
FIGURA 2 - TAXA DE PRODUÇÃO DE ALCATRÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A GASEIFICAÇÃO DE MADEIRA.	29
FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO DOS QUATRO GRUPOS DE COMPOSTOS PREDOMINANTES NA COMPOSIÇÃO DO ALCATRÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, DURANTE UM TEMPO DE PERMANÊNCIA DE 300 MS.	30
FIGURA 4 - REATOR ONDE O PLASMA É PRODUZIDO POR MICRO-ONDAS.	33
FIGURA 5 – FASES DA EVOLUÇÃO DO ARCO-ELÉTRICO.	35
FIGURA 6 – FORMAÇÃO DE PLASMA A PARTIR DE ARCO-ELÉTRICO ESTABILIZADO NAS PAREDES DA CONFIGURAÇÃO EM ÂNODO-OCO.	36
FIGURA 7 - ARQUITETURA DO SISTEMA DE COLETA DE ALCATRÃO.	38
FIGURA 8 - DISPOSIÇÃO DA ESTRUTURA FABRICADA VISANDO A DECOMPOSIÇÃO DE NAFTALENO E TOLUENO COMO COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO POR MEIO DA APLICAÇÃO INDIVIDUAL E COMBINADA DE PLASMA E MICRO-ONDAS.	40
FIGURA 9 – CÂMARA DE PLASMA PARA DECOMPOSIÇÃO DO ALCATRÃO EM CONFIGURAÇÃO DE ÂNODO-OCO.	41
FIGURA 10 – TEMPERATURAS MEDIDAS DURANTE O PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO.....	43
FIGURA 11 – VISTA DOS ELEMENTOS DA MALHA INTERNA DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA CÂMARA ÂNODO-OCO.....	43
FIGURA 12 – FLUXO DAS FRAÇÕES DE DISSIPAÇÃO DE ENERGIA NA CÂMARA DE PLASMA E DETALHES DAS QUEDAS DE TENSÃO ENTRE ÂNODO E CATODO.	44
FIGURA 13 – MONTAGEM DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO POR PLASMA.	45
FIGURA 14 – TUBO EM “U” FEITO EM ALUMINA PARA ACOMODAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SiC: A) DIMENSÕES DA GEOMETRIA (DIÂMETRO EXTERNO = 15 MM E DIÂMETRO INTERNO = 11 MM); B) POSIÇÕES PROVÁVEIS DE PARTÍCULAS DE SiC A PARTIR DO PONTO DE ORIGEM NA BASE DO “U” E RESPECTIVAS VELOCIDADES CONFORME LEGENDA.....	46
FIGURA 15 – VISTA EM CORTE DA DISPOSIÇÃO DO SiC CONSIDERADO COMO UM SÓLIDO POROSO COM ÍNDICE DE POROSIDADE DE 58 %.	47

FIGURA 16 – CONFIGURAÇÃO DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÃO POR MICRO-ONDAS: A) DETALHE DO TROCADOR DE CALOR ACOPLADO AO MAGNÉTRON; B) VISTA GERAL (SEM TAMPA) DA CÂMARA E PRINCIPAIS COMPONENTES; C) DETALHE DA FIBRA CERÂMICA E DOS TRANSFORMADORES E D) VISTA DA MONTAGEM COM TAMPA.....	48
FIGURA 17 – VISTA DA SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA E TERMODINÂMICA DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÃO: FLUXO DE NITROGÊNIO NO INTERIOR DO TUBO DE ALUMINA E VISTA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURAS NA PAREDE DA CAVIDADE.....	51
FIGURA 18 - VISTA DA SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA E TERMODINÂMICA DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÃO: TEMPERATURA DAS LINHAS DE FLUXO DE AR NO PROCESSO DE REFRIGERAÇÃO DA CÂMARA.	52
FIGURA 19 – VISTA DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: A) VISTA INTERNA, B) VISTA EXTERNA E C) VISTA EM DETALHE DOS FUROS DE ENTRADA DE AR.	53
FIGURA 20 – FRASCOS TIPO IMPINGERS PARA RESFRIAMENTO E COLETA DO ALCATRÃO.....	54
FIGURA 21 – VISTA ESQUEMÁTICA DO DISPOSITIVO ESI-IMS EMPREGADO DURANTE AS ANÁLISES: A) SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA E DISPOSIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS; B) SIMULAÇÃO DOS ÍONS DE NAFTALENO E TOLUENO INSERIDOS POR MEIO DO SIMULADOR SIMION.....	60
FIGURA 22 – FOTO DO INTERIOR DO TUBO DE ALUMINA: A) ENTRADA E B) SAÍDA DO GÁS.	64
FIGURA 23 – VISTA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA SIMULADA A PARTIR DOS PARÂMETROS MEDIDOS DA TABELA 6: A) VISTA LATERAL EM CORTE, B) VISTA SUPERIOR EM CORTE E C) VISTA TRIDIMENSIONAL.	65
FIGURA 24 – EFICIÊNCIAS DE DECOMPOSIÇÃO "H" OBTIDAS PARA O NAFTALENO NA CONCENTRAÇÃO DE $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	68
FIGURA 25 – EFICIÊNCIAS DE DECOMPOSIÇÃO "H" OBTIDAS PARA O NAFTALENO NA CONCENTRAÇÃO DE $5,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	69
FIGURA 26 – EFICIÊNCIAS DE DECOMPOSIÇÃO "H" OBTIDAS PARA O TOLUENO NA CONCENTRAÇÃO DE $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	70
FIGURA 27 – EFICIÊNCIAS DE DECOMPOSIÇÃO "H" OBTIDAS PARA O TOLUENO NA CONCENTRAÇÃO DE $5,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	70
FIGURA 28 – TAXA DE CONVERSÃO "X" DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO ($3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) EM CINZAS.	72
FIGURA 29 – MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO.....	73
FIGURA 30 – EFICIÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO "H" DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO NA CONCENTRAÇÃO DE $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$	74
FIGURA 31 – CAVIDADE RESSONANTE CILÍNDRICA.	88
FIGURA 32 – GEOMETRIAS DE CAVIDADE RESSONANTES SIMULADAS: A) VISTA EM CORTE DA CONFIGURAÇÃO COM 72,9 MM DE ALTURA POR 131,8 MM DE DIÂMETRO, TEMPERATURA EXTERNA DA PAREDE DE 326,19 °C; B) VISTA DA TEMPERATURA DAS	

PAREDES DA GEOMETRIA COM 63,12 MM DE ALTURA POR 266 MM DE DIÂMETRO COM TEMPERATURA DE 291,32 °C NA PAREDE EXTERNA, CONSIDERANDO SOMENTE UM MAGNÉTRON OPERANDO E RESFRIAMENTO A ÁGUA.	89
FIGURA 33 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO IMS CONVENCIONAL.	92
FIGURA 34 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE TOLUENO: CONCENTRAÇÃO DE 100 PPM.	95
FIGURA 35 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE TOLUENO: CONCENTRAÇÃO DE 500 PPM.	96
FIGURA 36 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE TOLUENO: CONCENTRAÇÃO DE 1000 PPM.	96
FIGURA 37 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE NAFTALENO: CONCENTRAÇÃO DE 100 PPM.	97
FIGURA 38 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE NAFTALENO: CONCENTRAÇÃO DE 500 PPM.	97
FIGURA 39 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE NAFTALENO: CONCENTRAÇÃO DE 1000 PPM.	98
FIGURA 40 – AMOSTRA DE REFERÊNCIA DE TOLUENO E NAFTALENO CONTENDO 100 PPM DE CADA UM.	98
FIGURA 41 – NAFTALENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 303$ PPM.	99
FIGURA 42 – NAFTALENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 292$ PPM.	100
FIGURA 43 – NAFTALENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 237$ PPM.	100
FIGURA 44 – NAFTALENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 228$ PPM.	101
FIGURA 45 – NAFTALENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 232$ PPM.	101
FIGURA 46 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 179$ PPM.	102
FIGURA 47 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 157$ PPM.	102
FIGURA 48 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 160$ PPM.	103
FIGURA 49 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO D - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 172$ PPM.	103
FIGURA 50 – NAFTALENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 95$ PPM.	104
FIGURA 51 – NAFTALENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 103$ PPM.	104
FIGURA 52 – NAFTALENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564$ PPM - $C_{FINAL} = 117$ PPM.	105

FIGURA 53 – NAFTALENO: GRUPO G5 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 25 \text{ PPM}$	105
FIGURA 54 – NAFTALENO: GRUPO G5 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 25 \text{ PPM}$	106
FIGURA 55 – NAFTALENO: GRUPO G6 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 0 \text{ PPM}$ (MENOR DO QUE 2 PPM).....	106
FIGURA 56 – TOLUENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 286 \text{ PPM}$	107
FIGURA 57 – TOLUENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 270 \text{ PPM}$	108
FIGURA 58 – TOLUENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 187 \text{ PPM}$	108
FIGURA 59 – TOLUENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 170 \text{ PPM}$	109
FIGURA 60 – TOLUENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 179 \text{ PPM}$	109
FIGURA 61 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 113 \text{ PPM}$	110
FIGURA 62 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 87 \text{ PPM}$	110
FIGURA 63 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 94 \text{ PPM}$	111
FIGURA 64 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO D - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 95 \text{ PPM}$	111
FIGURA 65 – TOLUENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 55 \text{ PPM}$	112
FIGURA 66 – TOLUENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 54 \text{ PPM}$	112
FIGURA 67 – TOLUENO: GRUPO G4 - CONDIÇÃO C - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 49 \text{ PPM}$	113
FIGURA 68 – TOLUENO: GRUPO G5 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 20 \text{ PPM}$	113
FIGURA 69 – TOLUENO: GRUPO G5 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 23 \text{ PPM}$	114
FIGURA 70 – TOLUENO: GRUPO G6 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 564 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 0 \text{ PPM}$ (MENOR DO QUE 2 PPM).....	114
FIGURA 71 – NAFTALENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 690 \text{ PPM}$	115
FIGURA 72 – NAFTALENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 644 \text{ PPM}$	115
FIGURA 73 – NAFTALENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO A - $C_{INICIAL} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 524 \text{ PPM}$	116
FIGURA 74 – NAFTALENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO B - $C_{INICIAL} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{FINAL} = 509 \text{ PPM}$	116

FIGURA 75 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO A - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 406 \text{ PPM}$	117
FIGURA 76 – NAFTALENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO B - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 331 \text{ PPM}$	117
FIGURA 77 – TOLUENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO A - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 657 \text{ PPM}$	118
FIGURA 78 – TOLUENO: GRUPO G1 - CONDIÇÃO B - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 622 \text{ PPM}$	118
FIGURA 79 – TOLUENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO A - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 431 \text{ PPM}$	119
FIGURA 80 – TOLUENO: GRUPO G2 - CONDIÇÃO B - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 368 \text{ PPM}$	119
FIGURA 81 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO A - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 255 \text{ PPM}$	120
FIGURA 82 – TOLUENO: GRUPO G3 - CONDIÇÃO B - $C_{\text{INICIAL}} = 940 \text{ PPM}$ - $C_{\text{FINAL}} = 181 \text{ PPM}$	120
FIGURA 83 – PRIMEIRA TELA DO ASSISTENTE DE SIMULAÇÃO (WIZARD) DO FLOEFD V.16.	126
FIGURA 84 – DETECÇÃO DO DOMÍNIO COMPUTACIONAL PELO ASSISTENTE DE SIMULAÇÃO.....	127
FIGURA 85 – EXEMPLO DE SELEÇÃO DA FACE DE ENTRADA DE FLUXO NO TUBO DE ALUMINA, POR MEIO DO ASSISTENTE DE SIMULAÇÃO.	128
FIGURA 86 – CONFIGURAÇÃO DA MALHA (MESH) POR MEIO DO ASSISTENTE DE SIMULAÇÃO.	129
FIGURA 87 – SELECIONAMENTO DOS CRITÉRIOS DE CONVERGÊNCIA.....	130
FIGURA 88 – DEFINIÇÃO DA POROSIDADE DO SiC.	131
FIGURA 89 – VISTA DO DOMÍNIO COMPUTACIONAL E VAZÃO DE GÁS CONFIGURADA NA CÂMARA DE PLASMA.	132

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETROS EMPREGADOS NAS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DA CONFIGURAÇÃO DA CÂMARA EM ÂNODO-OCO.	42
TABELA 2 – PARÂMETROS EMPREGADOS NAS SIMULAÇÕES.	50
TABELA 3 – TEMPERATURAS AJUSTADAS NO PRIMEIRO IMPINGER E PARÂMETROS DE TRANSPORTE AJUSTADOS NO SEGUNDO IMPINGER: FLUXO DE $10,0 \text{ L} \cdot \text{MIN}^{-1}$	57
TABELA 4 – PARÂMETROS EMPREGADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA ANÁLISE POR ESI-IMS.....	59
TABELA 5 – PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DA CÂMARA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E SiC.	63
TABELA 6 – PARÂMETROS MEDIDOS E SIMULAÇÕES FLUIDODINÂMICA E TERMODINÂMICA VISANDO DETERMINAR A POTÊNCIA DE ENTRADA DA FONTE DA CÂMARA EM ÂNODO-OCO.	65
TABELA 7 – RÓTULO DAS DENSIDADES DE ENERGIA APLICADAS E SEUS PARÂMETROS.	67
TABELA 8 – ORGANIZAÇÃO DE GRUPOS POR POTÊNCIA TOTAL APLICADA.....	67
TABELA 9 – COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIAS OBTIDAS ENTRE DECOMPOSIÇÃO POR PLASMA E TÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS..	71
TABELA 10 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA AS PRINCIPAIS REAÇÕES DO MODELO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO (VEJA FIGURA 28).....	76
TABELA 11 – RESUMO GERAL DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS E VALORES COLETADOS AO LONGO DO TRABALHO.	77
TABELA 12 – CONVERSÃO DAS VAZÕES MÁSSICAS E VOLUMÉTRICAS:	90
TABELA 13 – CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA ESPERADA NA SAÍDA.	90
TABELA 14 – COMPARAÇÃO DE MOBILIDADES IÔNICAS OBTIDAS EM RELAÇÃO AO REPORTADO PELA LITERATURA.	95
TABELA 15 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 1 DA TABELA 8.....	121
TABELA 16 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 2 DA TABELA 8.....	121
TABELA 17 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 3 DA TABELA 8.....	121
TABELA 18 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 4 DA TABELA 8.....	122

TABELA 19 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 5 DA TABELA 8.....	122
TABELA 20 – EFICIÊNCIAS OBTIDAS PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 6 DA TABELA 8.....	122
TABELA 21 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 1 DA TABELA 8.....	123
TABELA 22 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 2 DA TABELA 8.....	123
TABELA 23 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 3 DA TABELA 8.....	123
TABELA 24 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 4 DA TABELA 8.....	123
TABELA 25 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 5 DA TABELA 8.....	124
TABELA 26 – CÁLCULO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO EM CINZAS, PARA O NÍVEL DE POTÊNCIA TOTAL APLICADA CONFORME GRUPO 6 DA TABELA 8.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS

DCM.....	Diclorometano
ESI.....	do inglês: <i>Electrospray Ionization</i>
ESI-IMS.....	do inglês: <i>Electrospray Ionization - Ion Mobility Spectrometry</i>
GC.....	do inglês: <i>Gas Chromatography</i>
HAP.....	Hidrocarboneto Aromático Policíclico
HPLC.....	do inglês: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IMS.....	do inglês: <i>Ion Mobility Spectrometry</i>
LPM.....	Litros Por Minuto
LSI.....	Laboratório de Sistemas Integráveis
MO.....	Micro-Ondas
P _{abs}	Potência total absorvida
PL.....	Plasma
ppm.....	partes por milhão
SiC.....	Carbeto de Silício

LISTA DE SÍMBOLOS

Δx	Comprimento (m)
μ_{ar}	Permeabilidade magnética do ar ($4 \cdot \pi \times 10^{-7}$ H/m)
A_{ff}	Fator de frequência (adimensional)
c	Velocidade da luz ($299.792.458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
C_{final}	Concentrações finais (ppm)
C_{inicial}	Concentrações iniciais (ppm)
DE	Densidade de energia ($\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$)
e	Carga elétrica do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ Coulombs)
E	Campo elétrico ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)
E_a	Energia de ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
f	Frequência (Hz)
f_0	Frequência de ressonância (Hz)
I_{fase}	Corrente elétrica (Ampere)
$J_1(x)$	Primeiro zero da primeira função diferencial de Bessel (valor de 1,8412)
k	Constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23}$ J/K)
K	Mobilidade iônica ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{\text{reação}}$	Constante de velocidade da reação (adimensional)
m	Números de átomos de hidrogênio

M	Molécula neutra
m_{cinzas}	Massa de cinzas (g)
m_{final}	Massa final (g)
m_{inicial}	Massa inicial (g)
n	Números de átomos de carbono
N	Densidade de moléculas por volume na condição real ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
p	Número de espécies envolvidas durante cada reação
P	Potência (kW)
P_{entrada}	Potência de entrada (kW)
p_{valor}	Valor da probabilidade calculada
q	Número de espécies envolvidas durante cada reação
Q_{gas}	Vazão volumétrica do gás ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
r	Número de espécies envolvidas durante cada reação
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T	Temperatura (K)
t_d	Tempo de deriva (segundos)
U_{rede}	Tensão da rede elétrica (Volts)
V	Volume do material (m^3)
v_d	Velocidade de deriva do íon ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

x	Número de átomos de carbono
y	Número de átomos de hidrogênio
$z_{\text{crítico}}$	 Valor crítico do teste de Wilcoxon
ϵ''	Fator de perda dielétrica
ϵ_0	Permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
ϵ_{ar}	Permissividade elétrica do ar ($8,84 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
η	 Eficiência de decomposição (%)
μ	 Massa relativa do par íon (adimensional)
Ω	Seção de choque de colisão do par íon e molécula neutra ($\text{\AA}^2$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	OBJETIVOS.....	24
1.2	JUSTIFICATIVA	25
1.3	CONTEÚDO DO TRABALHO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	DEFINIÇÃO DE ALCATRÃO E TÉCNICAS DE DECOMPOSIÇÃO	27
2.2	MICRO-ONDAS E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO	32
2.3	PLASMA ESTABILIZADO NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNODO-OCO	34
2.4	COLETA PADRONIZADA DE ALCATRÃO.....	36
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	39
3.1	DECOMPOSIÇÃO POR PLASMA	41
3.2	DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	45
3.3	COLETA DOS RESÍDUOS DE ALCATRÃO	53
3.4	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	55
3.4.1	<i>Amostras de referência para ESI-IMS</i>	<i>55</i>
3.4.2	<i>Inserção do tolueno e naftaleno para decomposição</i>	<i>56</i>
3.4.3	<i>Procedimento de limpeza entre análises.....</i>	<i>58</i>

3.5	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	58
3.5.1	<i>Amostras analisadas em ESI-IMS</i>	<i>58</i>
3.5.2	<i>Taxa de retenção durante o transporte.....</i>	<i>61</i>
3.6	POTÊNCIAS APLICADAS	61
3.6.1	<i>Determinação da potência absorvida pelo SiC</i>	<i>61</i>
3.6.2	<i>Potência entregue ao gás na etapa de decomposição por plasma</i>	<i>64</i>
3.7	CRITÉRIOS ANALISADOS	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	78
5.1	CONCLUSÕES A PARTIR DOS OBJETIVOS PROPOSTOS.....	78
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	80
	PUBLICAÇÕES	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
	APÊNDICE A – CAVIDADES RESSONANTES	88
	APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO	90
	APÊNDICE C – BREVE APRESENTAÇÃO SOBRE ESPECTRÔMETROS DE MOBILIDADE IÔNICA	91
	APÊNDICE D – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA PARA ESI-IMS	94
	APÊNDICE E - RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS POR ESI-IMS.....	99
	ANEXO – SIMULAÇÕES COM FLOEFD.....	125

1 INTRODUÇÃO

O processo de gaseificação de biomassa visando produção de energia tem sido largamente reportado na literatura [1-4]. A gaseificação de biomassa produz principalmente três subprodutos indesejados do ponto de vista da produção de energia: carvão (carbono), cinzas e o alcatrão na forma de aerossol [5-11].

O principal obstáculo para que ocorra o amplo emprego do processo de gaseificação de biomassa é a dificuldade de se retirar o aerossol de alcatrão arrastado junto com o gás de síntese [9-11].

Os estudos que descrevem a eficiência de processos de decomposição do alcatrão, comumente empregam aerossóis a partir de soluções contendo naftaleno e tolueno diluídos como modelos de alcatrão, uma vez que estes são os voláteis mais resistentes ao processo de decomposição presentes no alcatrão [9-12]. O tolueno e naftaleno serão chamados ao longo da presente tese como “compostos modeladores de alcatrão” conforme sugerido na literatura [5-16].

Durante este trabalho foi fabricado um sistema para decomposição de aerossóis partindo de soluções contendo naftaleno e tolueno arrastados pelo fluxo de nitrogênio por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas, visando determinar a condição de maior eficiência. Por meio de comparações estatisticamente robustas, foram estabelecidos os processos de maior eficiência em função das condições de operação em plasma e/ou micro-ondas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi fabricar um sistema para decomposição de aerossóis partindo de soluções contendo naftaleno e tolueno diluídos por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas.

Os objetivos específicos foram:

- Expor os aerossóis contendo os compostos modeladores de alcatrão à plasma e/ou micro-ondas por meio de um arranjo que favoreça elevada eficiência de decomposição;
- Aplicar um método de coleta apropriado para os aerossóis residuais após os estágios de decomposição bem como determinar quantitativamente os resíduos de naftaleno e tolueno como forma de determinar a eficiência de cada condição;
- Realizar comparações estatisticamente robustas das eficiências de decomposição coletadas nas diferentes condições de operação.

1.2 JUSTIFICATIVA

O emprego do gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa como combustível para motores de combustão interna é desencorajado pelos danos causados pelo alcatrão [13]. Esses danos ocorrem nos elementos filtrantes, canais de sucção do motor e outros problemas operacionais, por outro lado, é reportado na literatura a projeção de ganhos econômicos a partir da aplicação do gás de síntese proveniente de processos de gaseificação como fontes de energia sustentáveis [13-15].

Na literatura são encontradas comparações entre eficiências de diferentes processos de decomposição de compostos modeladores de alcatrão, contudo, tais comparações não utilizaram parâmetros que permitam determinar se um dado processo de referência é ou não mais eficiente que outro processo qualquer, portanto, não são comparações robustas [16].

Este trabalho é justificado por oferecer comparações estatisticamente robustas entre processos de decomposição dos compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação de plasma e micro-ondas.

1.3 CONTEÚDO DO TRABALHO

Segue uma breve apresentação do conteúdo deste trabalho:

- No capítulo 2 são feitas revisões bibliográficas sobre alcatrão, processos de decomposição de compostos modeladores de alcatrão e coleta dos resíduos;

- No capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais adotados durante a realização deste trabalho;
- No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos;
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras do presente trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre assuntos que fundamentam as discussões sobre os resultados obtidos.

2.1 DEFINIÇÃO DE ALCATRÃO E TÉCNICAS DE DECOMPOSIÇÃO

Os mecanismos plausíveis que descrevem os processos de gaseificação de biomassa estão descritos na literatura [15, 17, 18]. A fração de oxigênio fornecido ao reator de gaseificação, comumente por meio de insuflamento de ar, sustenta um processo de combustão parcial que fornece o calor necessário para que ocorra o processo de pirólise no interior do reator de gaseificação. O alcatrão é predominantemente produzido na etapa de pirólise do processo de gaseificação e arrastado na forma de aerossol [15-19]. Na Figura 1 é mostrado um exemplo de um gaseificador de leito fixo tipo contracorrente como exemplo do processo de gaseificação:

Figura 1 – Exemplo de um gaseificador de leito fixo tipo contracorrente e a produção de gases, cinzas e partículas de alcatrão.

FONTE: Adaptado [11].

A literatura define o alcatrão como uma mistura de hidrocarbonetos condensáveis formados de um a cinco anéis aromáticos compostos juntamente com outros hidrocarbonetos contendo oxigênio e complexo de hidrocarboneto aromático policíclico (HAP) [15]. Em uma definição mais abrangente, pode-se caracterizar como alcatrão todo contaminante orgânico com peso molecular maior ou igual ao do benzeno [17].

A fim de desenvolver modelos cinéticos da decomposição do alcatrão, a literatura tem empregado predominantemente o naftaleno e o tolueno para representar as principais propriedades do alcatrão proveniente da gaseificação de biomassa [9-11, 15, 20].

A taxa de produção de alcatrão depende da temperatura do processo; na Figura 2 é mostrada uma curva clássica que mostra esta dependência:

Figura 2 - Taxa de produção de alcatrão em função da temperatura durante a gaseificação de madeira.

FONTE: Adaptado [12].

A diferença entre as taxas mínima e máxima de produção de alcatrão mostradas na Figura 2 está associada à uma série de fatores: espécie da madeira, idade da madeira, umidade da madeira, qualidade do solo, condições climáticas entre outros fatores [12].

As técnicas de decomposição do alcatrão podem ser classificadas em três grandes classes: métodos de separação mecânica, decomposição catalítica e decomposição térmica [5, 9, 13].

A separação mecânica é conduzida normalmente em separadores ciclônicos, separadores por gravidade e resfriadores do gás visando à condensação do alcatrão. Estas técnicas geralmente são empregadas em escalas industriais e apresentam dificuldades de manutenção dos dispositivos de separação [5, 13].

A decomposição catalítica baseia-se na aplicação de catalisadores, os mais comumente empregados são: níquel, paládio, platina, rutênio, ródio, dolomita, zeólitos entre outros [5, 9, 13]. Existem desafios no sentido de manter uma reação que possa ser regenerada no intuito de conter os elevados custos dos catalisadores [5, 9, 13].

A decomposição térmica do alcatrão consiste em expor o alcatrão a uma certa faixa de temperatura (veja Figura 2 e Figura 3) por um determinado tempo de residência [12, 13, 21]:

Com o aumento da temperatura do processo de decomposição do alcatrão, os componentes residuais do alcatrão podem apresentar maior dificuldade para se decompor. A literatura reporta quatro grupos de compostos predominantes na composição do alcatrão em faixas de temperaturas específicas conforme mostrado na Figura 3 [22]:

- Primeiro grupo: caracterizados como hemicelulose, celulose e lignocelulose;
- Segundo grupo: compostos fenólicos e olefinas;
- Terceiro grupo: são os derivados metílicos de compostos aromáticos;
- Quarto grupo: mostram a série HAP, tais como o naftaleno, tolueno etc.

Figura 3 - Distribuição dos quatro grupos de compostos predominantes na composição do alcatrão em função da temperatura, durante um tempo de permanência de 300 ms.

FONTE: Adaptado [22].

Na Figura 3 é permitido entender a razão pela qual o naftaleno e tolueno são empregados para descrever as principais propriedades do alcatrão. A razão está ligada à maior faixa de temperatura em que o tolueno e o naftaleno estão presentes ou se manifestam nas suas maiores concentrações. Devido a esse fato, o tolueno e o naftaleno costumam ser

chamados de modelos do alcatrão em estudos da eficiência de decomposição do alcatrão para temperaturas acima de cerca de 1000°C [16-23].

Os modelos do alcatrão costumam ser representados por C_xH_y . As principais reações durante a decomposição dos compostos modeladores de alcatrão são (C_xH_y) [23]:

Reação de decomposição:

Equação 1

Formação de carbono:

Equação 2

Formação de metano:

Equação 3

Hidrocrackeamento:

Equação 4

onde: “x” e “y” representam os números de átomos de carbono e hidrogênio presentes na molécula C_xH_y antes da decomposição, respectivamente. Após a decomposição, “m” e “n” representam os números de átomos de hidrogênio e carbono na molécula C_nH_m . Finalmente, “p”, “q” e “r” são empregados para indicar o número de espécies envolvidas durante cada reação.

2.2 MICRO-ONDAS E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS MODELADORES DE ALCATRÃO

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências na faixa de 300 MHz até 300 GHz. As válvulas eletrônicas convencionalmente chamadas de magnetrons convertem a energia de entrada em micro-ondas, sendo 2,45 GHz uma frequência amplamente empregada, com destaque aos fornos de micro-ondas domésticos [24, 25].

Por outro lado, existem materiais ditos absorvedores, os quais absorvem as micro-ondas e dissipam a energia na forma de calor. Um material absorvedor muito empregado para frequências de micro-ondas é o carbeto de silício, SiC [23, 26-28]. A potência total absorvida, P_{abs} , por um material absorvedor e convertida em calor é expressa pela Equação 5 [29]:

$$P_{\text{abs}} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 V \quad \text{Equação 5}$$

onde: “f” é a frequência das micro-ondas (Hz), “ ϵ_0 ” é permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), “ ϵ'' ” é o fator de perda dielétrica, “E” é o campo elétrico ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) e “V” é o volume do material (m^3).

São reportadas na literatura aplicações nas quais a decomposição térmica de compostos modeladores de alcatrão pode ser feita através da exposição de materiais absorvedores às micro-ondas [13, 23, 30].

Uma configuração básica empregada para a utilização de micro-ondas para produção de plasma consiste de um guia de ondas que conduz as micro-ondas até uma cavidade ressonante. Esta última, por sua vez, é transpassada por um tubo de quartzo que contém o fluxo de reagentes transportados por um gás de arraste. Este tubo é posicionado na região que apresenta a maior densidade de micro-ondas [31], conforme mostrada na Figura 4:

Figura 4 - Reator onde o plasma é produzido por micro-ondas.

FONTE: Adaptado [31].

A menção a esta configuração busca sedimentar as bases das discussões que serão conduzidas nos tópicos 3.2 e APÊNDICE A – CAVIDADES RESSONANTES.

São reportadas na literatura diversas aplicações provenientes da combinação de micro-ondas e materiais absorvedores como forma de promover a decomposição de resíduos indesejados em diversos processos, tais como: gaseificação de cascas de café [32], componentes tóxicos presentes em lodo [33], decomposição de naftaleno como modelo de alcatrão [23], sistema de gaseificação de decomposição de alcatrão para biomassas com emprego de catalisadores [34].

Estudos indicam que o emprego de micro-ondas em processos de gaseificação representa uma oportunidade viável para prover eficiência ao processo, contudo existem barreiras de ordem técnica como: ausência de dados suficientes para quantificar as propriedades dielétricas das matérias-primas, ausência de dados para desenvolver uma unidade de conversão assistida por micro-ondas, necessidade de quantificação real do custo operacional da tecnologia, determinação do real calor necessário etc. [35].

As abordagens de decomposição do alcatrão assistidas por micro-ondas representam essencialmente um método de decomposição térmica, porém, com maior eficiência, uma vez que a energia em forma de micro-ondas é convertida em calor dentro de um volume restrito

destinado ao processo de decomposição. Essa característica minimiza as perdas de calor por condução e convecção quando comparados aos processos convencionais (por exemplo: resistências elétricas ou fluxo do gás quente proveniente do processo de gaseificação) de transmissão de calor para a região de decomposição [35].

2.3 PLASMA ESTABILIZADO NA CONFIGURAÇÃO DE ÂNODO-OCO

O arco-elétrico é um fenômeno físico resultante da ruptura dielétrica de um determinado gás e caracterizado por uma descarga de plasma [36]. O nitrogênio possui uma rigidez dielétrica teórica de $30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [37] o que significa que se um campo elétrico maior do que a rigidez dielétrica for aplicada, o processo de ruptura dielétrica do gás será iniciado, o que caracteriza a primeira fase da formação do arco-elétrico. Em uma segunda fase o arco-elétrico atingirá uma fase de equilíbrio, caracterizada pela formação de um tubo de plasma entre os eletrodos. Este tubo de plasma terá comprimento de arco e potência bem definidos e os elétrons estarão em temperaturas da ordem de 10^4 K . Finalmente, o comprimento do arco-elétrico será incrementado devido ao empuxo ocasionado pela baixa densidade do plasma e, ao ultrapassar um comprimento crítico, tal que o calor dissipado pelo tubo de plasma seja maior do que a energia fornecida, o plasma será extinto por não haver equilíbrio termodinâmico [36]. Na Figura 5 são ilustrados cada uma das fases descritas anteriormente:

Figura 5 – Fases da evolução do arco-elétrico.

FONTE: Adaptado [36].

Na literatura é reportado o emprego de arco-elétrico em configuração semelhante à apresentada na Figura 5 na decomposição de naftaleno como modelo de alcatrão [16]. Neste estudo foi aplicado entre os eletrodos da região de decomposição uma tensão de 15 kV. Foi utilizado o nitrogênio como gás de arraste e foram inseridas concentrações de naftaleno de 130 a 690 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ para a faixa de vazão volumétrica de 5 a 15 LPM. A faixa de eficiência obtida foi de 90 a 100 %, e a faixa de densidade de energia empregada foi de 0,95 a 2,9 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ [16].

Em outro estudo, foi realizada a decomposição do naftaleno por aplicação de arco-elétrico utilizando o nitrogênio como gás de arraste na presença de vapor de água [38]. Na condição ótima foi utilizada uma relação de vapor/carbono de 2,5, vazão de 18,4 LPM e uma concentração de 3,6 % de naftaleno. A eficiência máxima da decomposição foi de 79 % para uma densidade de energia de 1 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Neste estudo ficou evidenciado que a inserção de vapor de água na relação máxima vapor/carbono de 2,5 beneficia o processo de decomposição devido à oxidação do naftaleno. Por outro lado, uma desvantagem é que quanto mais vapor é adicionado, mais a densidade de elétrons é reduzida, o que diminui as espécies químicas

ativas. Além disso, a maior quantidade de vapor irá absorver parte da energia do plasma na forma de calor, o que limita a energia aplicada diretamente ao naftaleno que atravessa o tubo de plasma estabelecido durante o arco-elétrico [38].

A configuração empregada nos estudos mencionados anteriormente [16, 38] conforme ilustrado na Figura 5 mostra a desvantagem de que somente uma fração da vazão volumétrica atravessa o tubo de plasma que constitui o arco-elétrico, o que compromete a eficiência de decomposição [31]. Uma configuração geométrica que contribui com a manutenção de um plasma a partir de arco-elétrico estabilizado consiste de catodo disposto na axial e um ânodo-oco coaxial, em arranjo simétrico conforme mostrado na Figura 6. Além disso, se as paredes do ânodo-oco são resfriadas, a temperatura no interior do plasma é incrementada, conforme postulado por Elenbaas-Heller [31].

Figura 6 – Formação de plasma a partir de arco-elétrico estabilizado nas paredes da configuração em ânodo-oco.

FONTE: Adaptado [31].

Na configuração de ânodo-oco mostrada na Figura 6, em torno de 20 a 35 % da energia é transferida na forma de calor para o eletrodo, enquanto que o restante é dissipado pelo gás e as paredes [31, 39]. Outro aspecto relevante desta configuração, é que apesar de ser esperada a formação de *spots* no catodo causados por evaporação de material devido a elevadas densidades de corrente na faixa de 500 a 10.000 A·cm⁻², ainda assim, a temperatura média do corpo do catodo é inferior à temperatura do ânodo, o que contribui para maior vida útil do catodo [31, 39].

2.4 COLETA PADRONIZADA DE ALCATRÃO

Em consonância com as discussões relativas às Figura 2 e Figura 3, é estabelecido na literatura que em temperaturas inferiores a 450 °C o alcatrão encontra-se condensado [40].

Assim, com o objetivo de efetuar a amostragem de alcatrão produzida por processos de gaseificação e decomposição, a literatura reporta um protocolo básico de coleta [1]. Este protocolo foi desenvolvido visando obter amostragem representativa e apropriada para análise em instrumentação analítica de forma a poder caracterizar componentes orgânicos com peso molecular maior do que o do benzeno [1].

Os principais componentes do sistema de coleta de alcatrão, proposto para plantas de gaseificação são: sonda isocinética conectada a linha principal do gás, um dispositivo de medição diferencial da pressão (DPI), válvula de controle de vazão, filtro para reter o material particulado, medidores de temperatura (TI), medidores de pressão (PI), caixas de resfriamento e *impingers*¹, uma bomba de vácuo variável que irá manter as condições de coleta da sonda isocinética fixas e um totalizador do fluxo de gás (FIR). Na Figura 7 é mostrada a arquitetura do sistema:

¹ Impingers são instrumentos projetados para realização da coleta de analitos presentes em aerossóis. Por meio de um fluxo de gás de arraste. Um volume conhecido do aerossol flui através do tubo de vidro que contém um solvente líquido conveniente. Este líquido posteriormente é submetido à análise visando o estudo dos analitos presentes nos aerossóis.

Figura 7 - Arquitetura do sistema de coleta de alcatrão.

FONTE: Adaptado [1].

No primeiro *impinger*, ilustrado na Figura 7, o gás deverá ser resfriado a uma temperatura suficientemente baixa para garantir a total condensação de água, este *impinger* estará vazio. A caixa refrigerada deverá ser mantida a uma temperatura da ordem de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, por meio do contato com gelo seco. No interior destes *impingers* deverá ter diclorometano (DCM) como solvente para reter o alcatrão. A essência da arquitetura de coleta mostrada na Figura 7 é de condensar o alcatrão arrastado junto ao gás a temperaturas inferiores a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 40].

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foi desenvolvido e fabricado um equipamento para decomposição de tolueno e naftaleno a partir da aplicação individual e combinada de plasma estabilizado na configuração de ânodo-oco e micro-ondas. O arranjo desta estrutura visa permitir a comparação entre as eficiências de ambas abordagens em condições idênticas e controladas, o que até o presente momento, não foi identificado na literatura. Em revisões bibliográficas mencionadas na literatura, são comparados sistemas que empregaram diferentes parâmetros, tais como: composição do gás de arraste, concentração do modelo de alcatrão, temperatura de trabalho, fluxo do gás de arraste, método de decomposição (térmico, catalítico, plasma etc.), densidade de energia aplicada [5, 9, 13, 16]. Assim, com parâmetros diferentes entre os estudos, a comparação é no melhor dos casos qualitativa, pois é difícil determinar o impacto do método de decomposição uma vez que os parâmetros são diferentes [16].

Durante este trabalho, foram realizadas simulações fluidodinâmicas por meio do FloEFD V.16 (Mentor Graphics) associado ao modelo sólido desenhado no Solid Edge ST10 (SIEMENS) ambos acessados por meio de licença acadêmica. O objetivo das simulações foi o de obter informações de transferência de calor e massa em conjunto com as medições efetuadas visando identificar com maior controle a energia empregada diretamente sobre o processo de decomposição. O FloEFD realiza cálculos baseados nas equações de Navier-Stokes acoplada às equações de conservação de calor e massa [51, 52], veja ANEXO – SIMULAÇÕES COM FLOEFD.

Os métodos de decomposição assistidos por micro-ondas e plasma foram selecionados por representarem as principais tendências para este propósito, independentemente do emprego de catalisadores, conforme mencionadas na literatura [5, 9, 11- 13, 15, 16, 35]. Além disso, o nitrogênio (99,999%) foi usado como gás de arraste, em consonância com a literatura [5, 9, 11-13, 15, 16, 35].

Cada combinação avaliada durante este trabalho representa uma hipótese de condição escolhida entre todas as hipóteses estudadas. Assim, foram empregados testes estatísticos não paramétricos visando testar os grupos de dados de maneira simultânea, como forma de identificar hipóteses promissoras em termos de eficiência de decomposição com confiança

estatística de $\alpha=95\%$ [46, 47]. Esta abordagem representa uma vantagem em termos de prover comparações robustas que até o presente momento não foram encontradas na literatura. Os testes foram executados no MATLAB R2015a.

Na Figura 8 é ilustrada a disposição geral da estrutura fabricada bem como as possíveis combinações de fluxos.

Figura 8 - Disposição da estrutura fabricada visando a decomposição de naftaleno e tolueno como compostos modeladores de alcatrão por meio da aplicação individual e combinada de plasma e micro-ondas.

FONTE: Autora.

As possíveis combinações de fluxos são: entrada dos modeladores de alcatrão, passagem pela câmara de plasma, passagem pela câmara de micro-ondas e coleta dos resíduos de alcatrão; ou entrada dos modeladores de alcatrão, passagem pela câmara de plasma e coleta dos resíduos de alcatrão ou entrada dos modeladores de alcatrão, passagem pela câmara de micro-ondas e coleta dos resíduos de alcatrão.

3.1 DECOMPOSIÇÃO POR PLASMA

A decomposição por plasma foi realizada em uma configuração coaxial de ânodo-oco conforme discutido sobre a Figura 6 no tópico 2.3. Na Figura 9 é mostrada o desenho em perspectiva do sistema de plasma obtido no Solid Edge ST10.

Figura 9 – Câmara de plasma para decomposição do alcatrão em configuração de ânodo-oco.

FONTE: Autora.

Para promover ignição por meio da formação de arco-elétrico e controle da energia fornecida ao plasma foi empregada uma fonte BUDDY TIG 160 HF da fabricante ESAB, o fabricante garante 80 % de eficiência para toda faixa de corrente [49]. Com esta fonte é possível ajustar correntes fixas de até 160 A, isso é possível devido à fonte eletrônica efetuar o controle em malha fechada da corrente, garantindo assim uma compensação constante das quedas de tensão que ocorrem na bainha do ânodo e do catodo [31].

Para garantir a ignição automática promovida pela fonte, o diâmetro interno do bocal cerâmico foi replicado para o diâmetro interno da câmara em ânodo-oco (12 mm de acordo com a Figura 9), uma vez que essa distância entre o eletrodo de tungstênio e a parede interna da câmara satisfaz a condição de ignição automática da fonte, sem necessidade de contato elétrico inicial [49].

Um suporte de fixação de cobre foi usinado para que o bocal cerâmico fosse encaixado com interferência de 10 μm visando eliminar possíveis vazamentos, este suporte de cobre foi

então fixado por parafusos ao corpo em aço inoxidável 310S (AISI 310S, conhecido como aço refratário para temperaturas de trabalho de até 1.100 °C em ambientes extremamente oxidantes) da câmara em ânodo-oco. A ponta do eletrodo de tungstênio ficou a 6 mm de distância da borda externa do bocal cerâmico. Para prover grau de liberdade para diferentes configurações, a câmara em configuração ânodo-oco foi usinada com 50 mm, uma vez que a posição dos eletrodos pode ser ajustada até esse comprimento além da borda limite do bocal cerâmico.

Um visor de vidro foi posicionado na extremidade da câmara em ânodo-oco e fixado com uma peça usinada em alumínio contando com um furo central, anéis de vedação feitos no material Viton foram empregados na fixação do suporte de cobre e na montagem do visor de vidro, uma vez que o Viton suporta temperaturas de 210°C de trabalho constante e picos de 250°C [50].

Um tubo de cobre foi inserido com interferência de 10 µm na câmara em ânodo-oco visando garantir um melhor contato térmico (Figura 9). Este tubo foi inserido para prover refrigeração à câmara em ânodo-oco.

As simulações numéricas empregando o FloEFD V.16 foram realizadas visando estimar a fração da potência entregue ao plasma a partir da análise termodinâmica do sistema, ou seja, uma análise estimada do balanço energético do sistema. Os parâmetros empregados para cada simulação são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 – Parâmetros empregados nas simulações numéricas da configuração da câmara em ânodo-oco.

Parâmetro	Valor
Temperatura ambiente [°C]	20,0
Pressão ambiente [atm]	1,0
Temperatura da água, T1 (veja Figura 10) [°C]	18,0
Vazão da água no tubo do trocador, T1 e T2 (veja Figura 9 e Figura 10) [L·min ⁻¹]	20,0
Temperatura do nitrogênio [°C]	18,0
Vazão do gás [L·min ⁻¹]	10,0
Menor dimensão da malha [mm]	1,0
T2 e T3 (veja Figura 10) [°C]	Temperaturas medidas durante a operação.

FONTE: Autora.

Para maiores detalhes sobre os procedimentos de simulação, veja o ANEXO – SIMULAÇÕES COM FLOEFD.

O FloEFD V.16 foi configurado com os valores T_1 a T_3 como constantes, conforme medições, assim foi possível estimar potência entregue ao plasma. Na Figura 10 é indicado os pontos de medida da temperatura durante os processos de decomposição, as medidas foram tomadas por meio do termopar tipo K acoplado ao multímetro digital ET-1400 da MINIPA.

Figura 10 – Temperaturas medidas durante o processo de decomposição.

FONTE: Autora.

Na Figura 11 é mostrada a disposição da malha usada para simulação numérica dos elementos no interior da câmara em ânodo-oco (veja Tabela 1):

Figura 11 – Vista dos elementos da malha interna da simulação numérica da câmara ânodo-oco.

FONTE: Autora.

Assim, após as simulações obtidas em cada condição de operação, partindo das medições feitas conforme indicado na Tabela 1, a fração da potência entregue ao plasma pôde ser estimada (será discutido adiante no tópico 3.6.2), veja Figura 12:

Figura 12 – Fluxo das frações de dissipação de energia na câmara de plasma e detalhes das quedas de tensão entre ânodo e catodo.

FONTE: Adaptado [31].

A fração de potência entregue ao plasma é aquela que considera a potência de entrada subtraída da potência dissipada pela fonte e pelo trocador de água, o que resulta na fração de potência entregue ao plasma, sendo esta composta pela soma da potência da bainha do catodo e do ânodo, bem como a potência no corpo do plasma [31].

A potência de entrada " P_{entrada} " foi determinada de acordo com a Equação 6:

$$P_{\text{entrada}} = U_{\text{rede}} \cdot I_{\text{fase}} \cdot 0,63 \quad \text{Equação 6}$$

onde: " U_{rede} " e " I_{fase} " são a tensão da rede elétrica e a corrente elétrica respectivamente, sendo ambas medidas (com o multímetro) no momento da realização do processo de decomposição em cada condição. O fator de potência da fonte conforme especificado pelo fabricante é de 0,63 [49]. Na Figura 13 é mostrada a montagem da câmara fabricada conforme o projeto:

Figura 13 – Montagem da câmara de decomposição por plasma.

FONTE: Autora.

3.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

A decomposição térmica assistida por micro-ondas consiste de uma configuração onde a energia de micro-ondas é absorvida por partículas de SiC e convertida em calor na região de decomposição, conforme discutido no tópico 2.2, mais especificamente sobre a Equação 5.

É importante destacar que a vantagem do emprego de partículas de SiC como materiais absorvedores de micro-ondas consiste de prover uma região de alta temperatura, sem usar a estrutura por onde passa o modelo de alcatrão como condutor de calor e dissipador, ou seja, o emprego convencional de resistências elétricas é baseado no aquecimento de toda estrutura devido a condução térmica, o que promove o desperdício de energia devido o aquecimento das regiões fora do volume de interesse, ao passo que o uso de partículas de SiC oferece a vantagem de aquecimento localizado (apesar de uma fração do calor ser conduzido das partículas de SiC para as paredes do suporte), pois todo o gás contendo o alcatrão passa através das partículas de SiC o que oferece uma maior área de contato entre as partículas de SiC e o alcatrão [23].

O emprego de micropartículas de SiC apresenta a dificuldade de as conter em um volume bem definido, sendo comumente empregadas micro telas ou partículas maiores de materiais não absorvedores de micro-ondas como suporte, além disso, existe a possibilidade

de partículas de SiC serem arrastadas para fora do volume junto com o gás de arraste, conforme pode ser verificado na literatura [23]. Nesse trabalho foram usadas partículas de SiC com 74 μm de diâmetro (malha 200) adquiridas da Sigma-Aldrich com densidade $3,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Em cada rodada foram empregadas 25 gramas de SiC.

Visando prover uma alternativa robusta em relação ao propósito de conter as partículas de SiC no leito exposto às micro-ondas sem a necessidade de micro telas ou partículas como suporte, foi adquirido um tubo em alumina 99,99% (Al_2O_3) em perfil “U” da empresa TECNICER Tecnologia Cerâmica. Por meio de simulação fluidodinâmica foi avaliado o comportamento das partículas de SiC dispostas no leito da geometria em “U”, conforme é mostrada na Figura 14:

Figura 14 – Tubo em “U” feito em alumina para acomodação das partículas de SiC: a) dimensões da geometria (diâmetro externo = 15 mm e diâmetro interno = 11 mm); b) Posições prováveis de partículas de SiC a partir do ponto de origem na base do “U” e respectivas velocidades conforme legenda.

FONTE: Autora.

O FloEFD foi configurado com vazão de entrada de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, considerando as especificações das partículas de SiC já descritas anteriormente. A base do “U” foi considerada como posição inicial das 1000 partículas simuladas. A meta configurada para parada da simulação foi a estabilização da velocidade média global, ou seja, sistema em regime. Na Figura 14 podem ser vistas as posições prováveis das 1000 partículas simuladas,

sendo que a maior parte fica confinada próximo à origem, apesar de apresentarem um movimento de recirculação quando analisada o movimento em tempo real da simulação. Por outro lado, a 350 mm de altura a partir da origem, a presença de poucas partículas estatisticamente prováveis nas posições apresentadas possuem velocidades próximas de 0 m/s. Constatada a viabilidade de retenção das partículas de SiC durante a simulação, esta metodologia foi adotada neste trabalho. Para maiores detalhes sobre a modelagem efetuada pelo FloEFD veja ANEXO – SIMULAÇÕES COM FLOEFD.

Nas demais simulações, visando a validação da metodologia adotada, o volume ocupado pelas partículas de SiC foi considerado como um material sólido e poroso com índice de porosidade de 58% calculado a partir do volume específico do SiC sólido e do volume específico do pó, ambos especificados pelo fabricante, a ilustração da disposição é ilustrada na Figura 15:

Figura 15 – Vista em corte da disposição do SiC considerado como um sólido poroso com índice de porosidade de 58 %.

FONTE: Autora.

Foi empregado o magnétron modelo 2M300 da fabricante japonesa HOKUTO-TOSHIBA com frequência de 2465 MHz e 1000 W de consumo, sendo a potência de micro-ondas de 550 W e os outros 450 W dissipados na forma de calor no corpo dos magnétrons [55].

Durante as simulações (visando validar a metodologia) que seguem foi considerado que o sólido poroso de SiC (conforme Figura 15) apresentou 100% de absorção da energia das micro-ondas, assim, este foi considerado como fonte de calor localizada de 550 W, enquanto que os magnétrons foram considerados como fontes de calor de 450 W. Foram avaliadas

algumas configurações de cavidades ressonantes e discutidas no APÊNDICE A – CAVIDADES RESSONANTES antes de ser proposta a configuração mostrada na Figura 16:

Figura 16 – Configuração da câmara de decomposição de alcatrão por micro-ondas: a) Detalhe do trocador de calor acoplado ao magnétron; b) vista geral (sem tampa) da câmara e principais componentes; c) Detalhe da fibra cerâmica e dos transformadores e d) Vista da montagem com tampa.

FONTE: Autora.

Uma vez identificada a necessidade de utilizar uma cavidade maior, visando isolar termicamente a base do tubo em "U" que contém o SiC, foram empregados três magnétrons para auxiliar no processo de aquecimento inicial da estrutura para levar o SiC a atingir 1.000 °C. Para auxiliar na refrigeração dos magnétrons foram instalados trocadores de calor usinados sob medida para as laterais dos magnétrons (por segurança, a partir de 120 °C o termistor do magnétron abre o circuito de alimentação e desliga o magnétron), veja Figura 16a, estes trocadores consistem de um retângulo de alumínio de 80 mm de comprimento por 58 mm de largura e espessura de 8 mm, neste retângulo foi usinado um canal em formato de "S" e um tubo de 1/4" de cobre, previamente dobrado e foi inserido sob pressão no canal.

Na Figura 16b é mostrado o circuito de água que conecta os magnétrons, onde foi aplicada uma vazão de água de 20 L·min⁻¹ com temperatura inicial de 18 °C. Existe uma carenagem feita em alumínio que possui o propósito de evitar a propagação de micro-ondas para o ambiente, o que compromete a refrigeração por convecção forçada dos magnétrons, isso justifica o duplo sistema de refrigeração, ou seja, ar e água (veja comentários no

APÊNDICE A – CAVIDADES RESSONANTES). Para exaustão de ar, foram usados dois sopradores/exaustores GAMMA DELTA 2000 com vazão de $1100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ cada. Nas regiões de entrada e saída de ar foram feitos furos de 1,2 mm de diâmetro com espaço entre centros de 1,8 mm visando atenuar o vazamento de micro-ondas nessas regiões de acordo com a literatura [56].

Visando minimizar o número de furos feitos na carenagem para evitar a propagação de micro-ondas para o ambiente, os transformadores de alta tensão e capacitores foram instalados abaixo da cavidade (veja Figura 16c), assim, apenas um furo foi feito para entrada do cabo de alimentação para cada magnétron. Um termopar tipo K foi instalado de forma a garantir que sua ponta esteja em contato com a base do “U” (veja Figura 16c). Foi adquirida uma manta de fibra cerâmica com condutividade térmica de $0,40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do fabricante NOVA REFRAATIL REFRAATARIOS LTDA ME e inserida na cavidade, (destacada nas Figura 16b e Figura 16c em vermelho transparente).

Visando validar a metodologia proposta antes da execução prática, foi realizada a simulação da geometria considerando os parâmetros apresentados anteriormente ao longo deste tópico, para melhor avaliação dos dados a carenagem externa e o isolante de fibra cerâmica foram ocultados, a Tabela 2 mostram os principais parâmetros usados nas simulações:

Tabela 2 – Parâmetros empregados nas simulações.

Parâmetro	Valor
Temperatura no SiC [°C]	1000,0
Calor produzido no SiC [W] (adotado)	550,0
Potência total dissipada pelos magnétrons [W]	1350,0
Potência total dissipada pelos transformadores [W]	240,0
Temperatura de entrada da água [°C]	18,0
Vazão de água [L·min ⁻¹]	20,0
Temperatura do ar na entrada [°C]	20,0
Pressão do ar [atm]	1,0
Vazão total de promovida pelos exaustores [L·min ⁻¹]	2200,0
Vazão do nitrogênio [L·min ⁻¹]	10,0
Temperatura inicial do nitrogênio [°C]	80,0
Condutividade térmica da fibra cerâmica [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,40
Menor dimensão da malha simulada [mm]	1,0
Condição de parada	Temperaturas e pressões médias durante 100 iterações consecutivas com variação máxima de 5% considerando todo o domínio.

FONTE: Autora.

Na Figura 17 pode ser analisada a distribuição de temperaturas do fluxo de nitrogênio no interior da tubulação de alumina e da parede da cavidade, conforme segue:

Figura 17 – Vista da simulação fluidodinâmica e termodinâmica da câmara de decomposição de alcatrão: fluxo de nitrogênio no interior do tubo de alumina e vista da distribuição de temperaturas na parede da cavidade.

FONTE: Autora.

Pode ser verificado na Figura 17 que houve um aquecimento localizado do gás na região do SiC e resfriamento por convecção e condução do nitrogênio ao longo do lado de saída do tubo em “U” de alumina, atingindo na ponta uma temperatura de 282,5 °C. No tubo de alumina, a temperatura da superfície externa no ponto de saída, considerando convecção natural com o ambiente, ficou em 198,1 °C. Já na parede da cavidade (onde existe a preocupação em manter a temperatura abaixo de 120 °C, pois nesta temperatura o termistor do magnétron abre o circuito de alimentação) a temperatura média foi de 93,51 °C, o fluxo de água foi responsável por 725,75 W de resfriamento e houve uma elevação de temperatura de 0,52 K observada na saída da água. Essa metodologia de refrigeração à água nos magnétrons pôde assim ser validada e empregada para etapa final de construção.

Na Figura 18 é mostrada a simulação do fluxo de ar promovido pelos exaustores (de acordo com Figura 16b). Existem linhas de fluxo de ar que aquecem a 117,3 °C, próximo à região dos transformadores, porém, o ar na saída atinge uma média de 60,0 °C, devido à mistura das massas de ar, 566,08 W são dissipados pelo fluxo de ar. As paredes externas da carenagem apresentaram em torno de 56,0 °C, o que é uma temperatura segura para o ambiente de pesquisa, além de contribuir com a contenção da propagação de micro-ondas,

298,17 W foram dissipados pelas paredes da carenagem por meio de condução e convecção natural.

Figura 18 - Vista da simulação fluidodinâmica e termodinâmica da câmara de decomposição de alcatrão: temperatura das linhas de fluxo de ar no processo de refrigeração da câmara.

FONTE: Autora.

Assim, esta geometria foi fabricada para viabilizar o estudo da decomposição térmica dos compostos modeladores de alcatrão assistidos por micro-ondas e partículas de SiC.

Dois segmentos de mangueiras de 0,5 metros cada, feitas com tecido de fibra de vidro recoberto com camada especial resistente as altas temperatura foram empregadas para conexão com o tubo de alumina, com temperatura de trabalho de -20°C a 400°C.

Na Figura 19 pode ser vista a imagem da montagem da câmara de decomposição de alcatrão assistida por micro-ondas e SiC.

Figura 19 – Vista da câmara de decomposição térmica assistida por micro-ondas: a) vista interna, b) vista externa e c) Vista em detalhe dos furos de entrada de ar.

FONTE: Autora.

A câmara de decomposição (Figura 19) recebeu em cada um de seus vértices, cantoneiras laterais, superiores e inferiores, proporcionando um acento para a tampa de cada um dos seis lados com 20,00 mm de largura para cada lado da tampa. Esse detalhe é importante para eliminação da propagação das micro-ondas para o ambiente externo.

Por meio de um detector de vazamento de micro-ondas, modelo MW-2020 da fabricante ICEL, após a montagem, pode ser verificado que a 1,0 m de distância da câmara de decomposição a intensidade de propagação estava abaixo de $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (conforme estabelecido na Portaria n.º 499, de 29 de dezembro de 2011 - INMETRO). Assim, durante a operação essa distância foi respeitada.

3.3 COLETA DOS RESÍDUOS DE ALCATRÃO

De acordo com o discutido no tópico 2.4, mais especificamente, sobre a Figura 7, foi empregado dois recipientes de aço inox AISI 316, onde cada recipiente recebeu 4 impingers, sendo estes conectados por mangueira de silicone para temperaturas de $-55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ da empresa 3R Plásticos. Durante os testes, o gelo seco foi adicionado no interior dos recipientes e posteriormente adicionou-se etanol para garantir o contato térmico com as paredes dos impingers. Veja disposição geral na Figura 20:

Figura 20 – Frascos tipo impingers para resfriamento e coleta do alcatrão.

FONTE: Autora.

No interior dos dois últimos *impingers* posicionados no segundo recipiente de aço inox AISI 316 foi adicionado em cada *impinger* 100 mL de DCM (99,9%) disponibilizado gentilmente pelo Centro de Biotecnologia/IPEN, com volume suficiente para cobrir o orifício do tubo de inserção interno. Os primeiros seis *impingers* ficaram vazios, e foram empregados para refrigeração do gás visando manter a baixa temperatura de forma a satisfazer o critério descrito no tópico 2.4.

Durante o teste inicial, foi mantido apenas o fluxo de nitrogênio a $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e com o reator de decomposição térmica assistido por micro-ondas com o SiC a aproximadamente $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, indicado pelo termopar tipo K em contato com o tubo de alumina (Figura 16c) por meio de um indicador de processo modelo I304 da fabricante CONTEMP.

A temperatura da saída do primeiro conjunto de seis *impingers* foi de aproximadamente $26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o que é conveniente por estar abaixo da temperatura de ebulição do DCM ($39,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) que é tóxico se inalado [1, 57]. Para essa temperatura ser medida, a mangueira de saída do último dos seis *impingers* foi retirada e o fluxo de nitrogênio foi direcionado de maneira manual para um termopar tipo K (que acompanha o próprio multímetro, ou seja, outro além do indicado na Figura 16c) a uma distância de aproximadamente 1 cm. O termopar tipo K foi acoplado ao multímetro digital ET-1400 da MINIPA (resolução de $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

No segundo *impinger* do primeiro recipiente foi adicionado papel filtro com 8,0 μm de retenção, $95\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, temperatura de trabalho de 110 °C, 40,0 mm de diâmetro, 210 μm de espessura, livre de cinzas, capacidade de até 40 ciclos, da marca Whatman, fornecido gentilmente pelo laboratório do Centro de Biotecnologia/IPEN. O segundo *impinger* da primeira caixa foi escolhido devido o nitrogênio sair a uma temperatura aproximada de 94 °C, do primeiro *impinger*, o que é compatível com o papel filtro.

Para determinação da quantidade de cinzas produzida durante o processo de decomposição, após o filtro ser retirado no final do processo, ele foi previamente aquecido a 105 °C por 30 minutos em uma estufa e sua massa foi medida por uma balança analítica com precisão de 0,1 mg [1], Shimadzu ATX224, disponibilizada gentilmente pelo laboratório do Centro de Biotecnologia/IPEN. A diferença entre a massa inicial do filtro (tipicamente de 540 mg conforme indicado pelo fabricante, porém, medida e registrada a cada início de teste) e a final indica o total de cinzas coletadas. Além disso, o tubo de alumina foi esvaziado a cada rodada, e a quantidade do pó coletado foi medida. O incremento da massa observada, ou seja, além das 25 g de SiC, foi considerado como cinzas.

3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

Em função da disponibilidade de todos os equipamentos, reagentes e condições necessárias, tais como capela e equipamentos de segurança para manuseio, o preparo das amostras foi realizado no Centro de Biotecnologia /IPEN.

O naftaleno (C_{10}H_8) e o tolueno (C_7H_8) são componentes do alcatrão, aqui denominados modelos representativos do alcatrão bruto proveniente da biomassa, uma vez que o naftaleno é um hidrocarboneto poliaromático leve com dois anéis classificado como alcatrão classe 3 e 4, enquanto o tolueno é um hidrocarboneto aromático com um único anel classificado como alcatrão classe 3 [58, 59].

3.4.1 Amostras de referência para ESI-IMS

O propósito das amostras de referência foi o de viabilizar a calibração da medição feita pelo ESI-IMS (do inglês: *electrospray ionization - ion mobility spectrometry*), veja

APÊNDICE C – BREVE APRESENTAÇÃO SOBRE ESPECTRÔMETROS DE MOBILIDADE IÔNICA.

Partindo de experimentos prévios, que consistiram de analisar resíduos coletados (conforme tópico 3.3) a partir de testes do sistema de decomposição dos compostos modeladores de alcatrão construído durante este trabalho, foram preparadas soluções de referência visando alcançar resultados (alturas de picos das mobilidades iônicas esperadas) compatíveis com o observado a partir dos resíduos coletados. Assim, foram determinadas as concentrações das soluções de referência discutidas na sequência.

As soluções de referência foram 100, 500 e 1000 ppm de naftaleno (99,8 %), diluídos em DCM (99,9%) e, 100, 500 e 1000 ppm de tolueno (99,9 %), também foram diluídos em DCM (99,9%). Foi preparado uma solução de 100 ppm de naftaleno e 100 ppm de tolueno em DCM (99,9%) para avaliação de possíveis interferências entre os íons no ESI-IMS (veja Figura 40). Um volume de 20 mL de cada solução foi armazenado em frascos de vidro esterilizados e vedados. Todas as frações apresentadas estão em massa.

3.4.2 Inserção do tolueno e naftaleno para decomposição

Foram empregados dois *impingers* para a inserção dos compostos modeladores de alcatrão (tolueno ou naftaleno), sendo que no primeiro *impinger* foi instalada externamente uma resistência tipo coleira em mica de 2.000 W e 220 V. Foi usado um termopar tipo K acoplado ao multímetro digital ET-1400 da MINIPA para medir a temperatura e foi fixado externamente no orifício de saída de gás do *impinger*. A potência foi controlada manualmente com um regulador tipo *dimmer* para 4.000 W e 220 V. Este primeiro *impinger* foi empregado para aquecimento do nitrogênio para que este chegue aquecido no segundo *impinger*.

No segundo *impinger* foi inserido 100 gramas, separadamente, de cada modelo de alcatrão, este *impinger* foi posicionado sobre uma balança com resolução de 0,01 g, modelo MS1602TS/00 da fabricante METTLER gentilmente emprestada pelo CIETEC. Foi necessário dividir essa etapa em dois *impingers*, pois a massa do *impinger* somada da massa da resistência tipo coleira e do modelo de alcatrão excederia o limite 1.620 g especificado para a balança empregada.

Durante todos os testes o fluxo do nitrogênio foi mantido em $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ajustado através de um rotâmetro.

O objetivo foi ajustar o *dimmer* visando obter a temperatura ótima, para que as variações de massa de cada modelo de alcatrão observadas na balança ao longo de um minuto, bem como as concentrações transportadas, correspondessem aos valores expressos na Tabela 3 (veja APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO):

Tabela 3 –Temperaturas ajustadas no primeiro impinger e parâmetros de transporte ajustados no segundo impinger: fluxo de $10,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Parâmetros de transporte		Temperaturas ajustadas [°C]	
Vazão mássica [$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$]	Concentração [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	Naftaleno	Tolueno
0,03	3,0	225	114
0,05	5,0	251	133

FONTE: Autora.

As vazões mássicas expressas na Tabela 3 foram determinadas experimentalmente a partir de testes prévios, os quais consistiram de ir aumentando gradativamente a concentração até encontrar o limite da capacidade de decomposição do sistema considerando que ambas as câmaras de plasma e micro-ondas estavam acionadas em máxima potência. Assim, foi determinada a máxima concentração possível de compostos modeladores de alcatrão que o sistema é capaz de decompor inteiramente observada na segunda linha da Tabela 3.

Os valores de temperatura expressos na Tabela 3 estão acima das temperaturas de evaporação de ambos os compostos modeladores de alcatrão, ou seja, naftaleno e tolueno, contudo deve ser observado que a temperatura foi medida externamente ao frasco do *impinger*, além disso, a distribuição de nitrogênio nas dependências do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) ocorre em tubulações metálicas, na maior parte entre teto e forro, o que implicou em diferentes temperaturas de entrada, de 16 a 21 °C ao longo dos dias de trabalho, assim, o parâmetro mais robusto para controle foi a variação da massa dos compostos modeladores de alcatrão. Cada rodada de testes durou 5 minutos, visando prover uma base média de variação da massa dos compostos modeladores de alcatrão mais robusta.

Os dois modelos foram inseridos separadamente devido às diferentes taxas de evaporação na mesma temperatura.

3.4.3 Procedimento de limpeza entre análises

Após cada etapa de testes, o conteúdo do segundo *impinger* de entrada (veja tópico 3.4.2) foi esvaziado e inserido 50 mL de DCM, o *impinger* foi agitado manualmente visando limpar e reduzir resíduos da parede, em seguida, após o DCM ser descartado a resistência tipo coleira foi instada e regulada a uma temperatura de aproximadamente 110 °C por 5 minutos [1]. Esse procedimento foi executado três vezes.

3.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Após a coleta de resíduos discutida previamente no tópico 3.3, o conteúdo do sétimo *impinger* (primeiro com DCM) foi transferido para o oitavo *impinger* (segundo com DCM), visando a homogeneização dos resíduos coletados. Deste oitavo *impinger*, uma amostra de aproximadamente 20 mL foi retirada para execução da quantificação e análise dos resíduos da decomposição.

3.5.1 Amostras analisadas em ESI-IMS

A análise em ESI-IMS (veja APÊNDICE C – BREVE APRESENTAÇÃO SOBRE ESPECTRÔMETROS DE MOBILIDADE IÔNICA) foi realizada por meio do equipamento desenvolvido pela SONATA SOLUTIONS LTDA. (<https://www.sonata.solutions/>), atualmente incubada no Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia (USP/IPEN-Cietec). O emprego de dispositivos tipo IMS na detecção de naftaleno e tolueno são bem conhecidos na literatura [60]. A imagem apresentada na Figura 21a é mostrada a simulação fluidodinâmica do equipamento em condição de fluxo laminar e, na Figura 21b é observada a separação entre íons de naftaleno e tolueno inseridos no dispositivo ESI-IMS simulados por meio do simulador SIMION [45]. Essa complementação de simulações entre FloEFD e SIMION se deve ao fato de que o FloEFD permite a simulação do fluxo gasoso, cantos vivos e camada limite para determinar a velocidade típica do gás de arraste, ao passo que o SIMION é um simulador que trata exclusivamente da simulação da trajetória do enxame de íons submetidos a campos elétricos e magnéticos. Os parâmetros empregados durante a operação do ESI-IMS seguem na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros empregados durante a realização da análise por ESI-IMS.

Parâmetro	Valor
Tensão aplicada na fonte ESI [kV]	12,8
Tensão no contra-eletrodo [kV]	10,0
Comprimento da região de dessolvatação [cm]	5,8
Campo na região de dessolvatação [$V \cdot cm^{-1}$]	240
Comprimento da região de deriva [cm]	21,0
Campo na região de deriva [$V \cdot cm^{-1}$]	430
Diâmetro interno da região de dessolvatação [cm]	3,5
Diâmetro interno da região de deriva [cm]	5,0
Velocidade do gás na região de deriva [$cm \cdot s^{-1}$]	1,2
Fluxo de entrada da amostra [$\mu L \cdot min^{-1}$]	0,8
Temperatura no tubo de deriva [$^{\circ}C$]	120,0

FONTE: Autora.

Figura 21 – Vista esquemática do dispositivo ESI-IMS empregado durante as análises: a) Simulação fluidodinâmica e disposição dos equipamentos; b) simulação dos íons de naftaleno e tolueno inseridos por meio do simulador SIMION.

FONTE: Concedido por SONATA SOLUTIONS LTDA.

Foi preparada uma solução contendo 1 mL de cada solução coletada, seja das amostras de referência, seja das amostras coletadas do processo de decomposição (conforme discutido no início do tópico 3.5) e adicionada à uma solução de 9 mL composta por: água deionizada (90%), metanol (10%) e ácido fórmico ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), materiais disponibilizados gentilmente pelo Centro de Biotecnologia/IPEN. Essa solução final foi inserida na microseringa, conforme indicado na Figura 21a.

3.5.2 Taxa de retenção durante o transporte

A fim de verificar a taxa de retenção dos compostos modeladores de alcatrão durante o transporte em cada uma das câmaras, 0,25 g de cada modelo de alcatrão foram inseridos (veja Tabela 13 do APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO).

No caso da câmara de decomposição por plasma, inicialmente, esta foi aquecida por meio do direcionamento do fluxo de ar quente a 500 °C a uma vazão de 8 L·min⁻¹ usando uma estação de retrabalho de solda AFR 850-A, visando direcionar às paredes da câmara uma temperatura de aproximadamente 220 °C medida por meio do termopar (para evitar condensação dos compostos modeladores de alcatrão no interior da câmara), após atingida esta temperatura o modelo de alcatrão foi inserido, nas condições mostradas na Tabela 3.

Analogamente, em outro teste, a câmara de decomposição térmica assistida por micro-ondas foi aquecida, por meio do acionamento dos magnétrons até ser atingida a temperatura de 220 °C.

O resíduo coletado ao final do transporte do naftaleno foi de 924 ppm, representando uma taxa de retenção de 1,7 %, enquanto que para o tolueno o resíduo coletado foi de 929 ppm, ou seja, uma retenção de 1,1 % de retenção.

3.6 POTÊNCIAS APLICADAS

Neste tópico é discutida a metodologia de cálculo e definição das potências aplicadas durante o processo. A fonte empregada na câmara de decomposição por plasma em configuração coaxial de ânodo-oco previamente discutida no tópico 3.1 permite fácil ajuste da energia entregue ao processo, por outro lado, é necessário determinar a fração da potência emitida pelos magnétrons que efetivamente foi absorvida pelo SiC no interior do tubo de alumina, conforme discutido no tópico 3.2.

3.6.1 Determinação da potência absorvida pelo SiC

Durante todo início de processo, os três magnétrons foram ligados para promover aquecimento rápido do SiC. Partindo da temperatura ambiente até que o SiC superasse os

1000 °C, o que ocorreu em aproximadamente 14 minutos. Após esse processo, foi mantido o número de magnétrons necessários para cada etapa.

As micro-ondas são refletidas no interior da cavidade até que seja totalmente absorvida pelos materiais (veja Figura 16) e somente uma fração da potência inserida na cavidade será absorvida pelo alvo [61], no presente caso o SiC.

Assim, a partir de medidas, as simulações no FloEFD foram configuradas de modo a considerar como temperaturas constantes aquelas fornecidas ao simulador a partir das medições e, então foi feita a simulação visando determinar a potência necessária, considerando o SiC como fonte, cada magnétron dissipando 450 W na forma de calor e os transformadores dissipando 80 W, conforme já discutido no tópico 3.2.

De posse desses dados, ao final das simulações foram obtidas as potências absorvidas pelo SiC para um, dois e três magnétrons ligados. Na Tabela 5 os valores realçados representam valores que foram medidos a partir da operação do sistema para cada quantidade de magnétrons acionados e usados como condições de contorno para as simulações, na última linha da Tabela 5 são apresentados os valores estimados de potência absorvida pelo SiC em cada condição.

Tabela 5 – Parâmetros de operação da câmara de decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC.

Parâmetro	Total de magnétrons		
	1	2	3
Temperatura no SiC [°C]	845	960	1.016
Potência dissipada por magnétron [W]	450,0		
Potência dissipada por transformador [W]	80,0		
Temperatura de entrada da água [°C]	18,0		
Temperatura de saída da água [°C]	18,45	18,74	19,10
Vazão de água [L·min ⁻¹]	20,0		
Temperatura do ar na entrada [°C]	20,0		
Pressão do ar [atm]	1,0		
Vazão total de ar [L·min ⁻¹]	2200,0		
Temperatura do ar na saída [°C]	55,0	66,0	72,0
Vazão do nitrogênio [L·min ⁻¹]	10,0		
Temperatura inicial do nitrogênio [°C]	18,0		
Temperatura de saída do nitrogênio após estabilização da temperatura [°C]	231,0	336,0	377,0
Temperatura média da parede externa da carenagem: média da temperatura tomada em cada uma das seis paredes. [°C]	46,0	55,0	61,0
Condição de parada	Fluxo de calor do SiC, temperaturas e pressões estáveis durante 100 iterações consecutivas com variação máxima de 5%.		
Potência absorvida pelo SiC estimada após a simulação [W]	438	734	1190

FONTE: Autora.

Assim, este método foi adotado para determinar a potência absorvida pelo SiC em cada condição. Considerando 1190 W como 100 % da potência absorvida, 734 W representa 62 % e 438 W representa 37 %.

Na Figura 22 é mostrada a imagem do SiC aquecido após o processo de 10 minutos de operação com os três magnétrons ligados, ou seja, 1190 W. As mangueiras de alta temperatura foram retiradas para registro da imagem, a temperatura atingiu 1.016 °C. Para melhor interpretação da imagem, confronte a vista da Figura 22 com a Figura 19b.

Figura 22 – Foto do interior do tubo de alumina: a) entrada e b) saída do gás.

FONTE: Autora.

3.6.2 Potência entregue ao gás na etapa de decomposição por plasma

Conforme previamente discutido no tópico 3.1, a fração da potência entregue ao plasma também foi estimada a partir do ajuste entre medições e simulações. A potência de entrada, P_{entrada} (mostrada na Equação 6), foi ajustada inicialmente dividindo as potências de referência (438 W, 734 W e 1190 W) por 0,8, visando superar a dissipação de calor na fonte (veja Figura 12). A corrente foi ajustada por meio do painel da fonte, o ajuste desta corrente que corresponde à corrente do plasma, é diretamente proporcional à corrente I_{fase} da Equação 6. Após as medidas de temperaturas T1, T2 e T3 de acordo com a discussão sobre a Figura 10, por meio da simulação pode ser determinado o fluxo de calor dissipado no trocador a água, assim, a potência de entrada, P_{entrada} , foi corrigida para ser usada durante os experimentos.

Na Tabela 6 os parâmetros simulados e medidos são apresentados, o objetivo foi de encontrar a potência de entrada, P_{entrada} , que resultasse nas potências de referência já estabelecidas para aplicação na decomposição de alcatrão assistida por micro-ondas, discutida no tópico 3.6.1.

Tabela 6 – Parâmetros medidos e simulações fluidodinâmica e termodinâmica visando determinar a potência de entrada da fonte da câmara em ânodo-oco.

Parâmetro	Potência entregue ao plasma, conforme Figura 12. [W]		
	438	734	1190
Vazão de água [L·min ⁻¹]	20,0		
T1 (veja Figura 10), [°C]	18,0		
T2 (veja Figura 10), [°C]	18,10	18,16	18,24
T3 (veja Figura 10), [°C]	89,0	114,0	138,2
Vazão do nitrogênio [L·min ⁻¹]	10,0		
Pressão do ar [atm]	1,0		
Temperatura ambiente [°C]	20,0		
Potência dissipada no trocador [W]	131	223	335
P _{entrada} ajustada [W]	678	1140	1823

FONTE: Autora.

Na Figura 23 é mostrada a distribuição de temperaturas na câmara em configuração de ânodo-oco para P_{entrada} igual a 1823 W. A simulação indicou uma temperatura no eletrodo de 3712,31 °C, o que é corroborado com o indicado na literatura [31], a temperatura média do corpo em aço inox AISI 310S foi de 56 °C, o que correspondeu aproximadamente ao observado experimentalmente. O eletrodo foi considerado como fonte de calor, o que explica a maior temperatura indicada na imagem.

Figura 23 – Vista da distribuição de temperatura simulada a partir dos parâmetros medidos da Tabela 6: a) vista lateral em corte, b) vista superior em corte e c) vista tridimensional.

FONTE: Autora.

3.7 CRITÉRIOS ANALISADOS

A eficiência de decomposição “ η ” expressa em porcentagem é calculada conforme Equação 7 [1, 16, 23]:

$$\eta = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad \text{Equação 7}$$

onde: “ C_{inicial} ” e “ C_{final} ” são as concentrações iniciais e finais, respectivamente.

A taxa de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas “ X ” é expressa conforme a Equação 8 [1, 16, 23]:

$$X = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}(C_{\text{final}})} \cdot 100\% \quad \text{Equação 8}$$

onde: “ m_{cinzas} ” é a massa de cinzas coletada conforme descrito no tópico 3.3, “ m_{inicial} ” será 0,15 g ou 0,25 g de acordo com a concentração testada (veja Tabela 13 do APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO) e “ m_{final} ” é calculada a partir da concentração final “ C_{final} ” conforme Equação 12 do APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO.

A densidade de energia “ DE ” expressa em $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ é mostrada na Equação 9 [1, 16, 23]:

$$DE = \frac{P}{Q_{\text{gas}}} \quad \text{Equação 9}$$

onde: “ P ” é a potência expressa em kW aplicada durante o processo de decomposição e “ Q_{gas} ” é a vazão volumétrica do gás expressa em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Na Tabela 7 são apresentados os rótulos que serão empregados para as condições de densidade de energia aplicadas e os parâmetros considerados:

Tabela 7 – Rótulo das densidades de energia aplicadas e seus parâmetros.

Rótulo	Potência		Vazão volumétrica		Densidade de energia
	[W]	[kW]	[L·min ⁻¹]	[m ³ ·h ⁻¹]	[kWh·m ⁻³]
DE1	438,0	0,438	10,0	0,6	0,73
DE2	734,0	0,734			1,22
DE3	1190,0	1,190			1,98

FONTE: Autora.

Será empregado o rótulo DE0 para expressar que uma dada fonte de energia não fez parte do processo de decomposição, ou seja, conforme setas ilustrativas mostradas na Figura 8, a necessidade ficará esclarecida ao ser observada a Tabela 8.

Conforme introduzido no início do tópico 3, foram realizadas comparações estatísticas conforme será mostrado a seguir visando identificar diferenças entre as condições de decomposição. Os sufixos “PL” e “MO” referem-se a plasma e micro-ondas, respectivamente. A Tabela 8 mostra a divisão de grupos por potência total aplicada durante o processo de decomposição, assim, serão realizados estudos estatísticos em cada grupo visando identificar as diferenças entre as condições considerando uma mesma potência total aplicada. Os grupos (G1 até G6) representam os níveis de densidade de energia aplicada, enquanto que as condições (A até D) representam as combinações de densidades possíveis para cada nível de densidade de energia aplicada.

Tabela 8 – Organização de grupos por potência total aplicada.

Grupos	Condição A		Condição B		Condição C		Condição D	
	PL	MO	PL	MO	PL	MO	PL	MO
G1	DE0	DE1	DE1	DE0	-	-	-	-
G2	DE0	DE2	DE2	DE0	DE1	DE1	-	-
G3	DE0	DE3	DE3	DE0	DE1	DE2	DE2	DE1
G4	DE1	DE3	DE3	DE1	DE2	DE2	-	-
G5	DE2	DE3	DE3	DE2	-	-	-	-
G6	DE3	DE3	-	-	-	-	-	-

FONTE: Autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados analíticos das amostras de referência foram apresentados no APÊNDICE D – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA PARA ESI-IMS e os resultados analíticos obtidos a partir dos resíduos coletados provenientes dos processos de decomposição foram apresentados no APÊNDICE E - RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS POR ESI-IMS. Como resultado do presente trabalho um pedido de patente foi depositado [62].

Na Figura 24 são ilustradas as eficiências η (calculadas de acordo com a Equação 7) para o naftaleno na concentração de $3,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ para os três níveis de potência aplicados e, permite a comparação entre o processo de decomposição por plasma contra o processo de decomposição térmica assistida por micro-ondas.

Figura 24 – Eficiências de decomposição " η " obtidas para o naftaleno na concentração de $3,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

FONTE: Autora.

Na Figura 25, os mesmos parâmetros foram selecionados, porém, para a concentração de $5,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Figura 25 – Eficiências de decomposição "η" obtidas para o naftaleno na concentração de $5,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

FONTE: Autora.

Considerando somente o naftaleno, é possível identificar um claro aumento na eficiência de decomposição da densidade de energia aplicada. Além disso, o processo de decomposição por plasma alcançou em todos os pontos uma eficiência maior em relação à decomposição térmica assistida por micro-ondas.

Analogamente, na Figura 26 e na Figura 27 são ilustrados os resultados obtidos para as concentrações de $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $5,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ de tolueno:

Figura 26 – Eficiências de decomposição "η" obtidas para o tolueno na concentração de $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

FONTE: Autora.

Figura 27 – Eficiências de decomposição "η" obtidas para o tolueno na concentração de $5,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

FONTE: Autora.

No caso do tolueno, semelhantemente ao caso do naftaleno, houve um aumento da eficiência da densidade de energia aplicada, bem como o processo de decomposição a plasma demonstrou ser mais eficiente do que o processo de decomposição térmica assistida por micro-ondas.

O aumento da eficiência de decomposição em função de uma maior densidade de energia aplicada está de acordo com o reportado pela literatura [5, 11-16, 23], além disso, o naftaleno é descrito como um modelo de alcatrão mais difícil de decompor do que o tolueno, o que tem justificado a predominância de sua aplicação como modelo de alcatrão [23, 38], isso explica as maiores eficiências observadas para a decomposição do tolueno.

As eficiências mostradas entre a Figura 24 até a Figura 27 foram organizados na Tabela 9:

Tabela 9 – Comparação de eficiências obtidas entre decomposição por plasma e térmica assistida por micro-ondas.

Modelo de alcatrão	Concentração [g·m⁻³]	Densidade de energia [kWh·m⁻³]	Eficiência “η” a Plasma [%]	Eficiência “η” a Micro-ondas [%]
Naftaleno	3,0	0,73	48,3	46,2
Tolueno	3,0	0,73	52,2	49,3
Naftaleno	5,0	0,73	31,5	26,6
Tolueno	5,0	0,73	33,8	30,1
Naftaleno	3,0	1,22	59,6	57,9
Tolueno	3,0	1,22	69,9	66,8
Naftaleno	5,0	1,22	45,9	44,3
Tolueno	5,0	1,22	60,7	54,1
Naftaleno	3,0	1,98	72,2	68,2
Tolueno	3,0	1,98	84,5	79,9
Naftaleno	5,0	1,98	64,8	56,8
Tolueno	5,0	1,98	80,7	72,9

FONTE: Autora.

A partir da Tabela 9, conforme mencionado na introdução do tópico 3 foi realizado o teste não paramétrico de Wilcoxon para comparação pareada com confiança estatística de 95% ($\alpha=0,05$). Este teste permite a comparação entre duas hipóteses para um mesmo problema em distintas condições [46, 47]. No presente caso, o problema a ser resolvido é a maximização da eficiência de decomposição dos compostos modeladores de alcatrão considerando as condições apresentadas na primeira, segunda e terceira colunas da Tabela 9.

A execução do teste de Wilcoxon retornou um valor para “ $z_{\text{crítico}}$ ” = 3,0594 o qual junto com o número total de 12 condições, permite obter a partir de uma função de distribuição normal o valor de “ p_{valor} ” = 0,0022, que é a probabilidade de observar um valor maior ou igual do que o valor observado sob a hipótese nula (quando os dois conjuntos não apresentam diferenças), assim como $\alpha > p_{\text{valor}}$, pode ser afirmado com evidência estatística

suficiente a 95% de certeza de que existe diferença entre os dois modos de decomposição e, a decomposição por plasma foi mais eficiente do que a decomposição térmica assistida por micro-ondas.

Entre os possíveis motivos desta melhor eficiência para o caso da decomposição a plasma, pode ser destacado que neste trabalho, a decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC não empregou materiais catalíticos como dolomitas e zeólitos, que em geral melhoram a eficiência da decomposição térmica [9, 10, 13, 20, 23, 34], além disso, na literatura é reportada que as partículas que constituem o plasma são altamente energéticas, chegando a temperaturas da ordem de 5000 K, e a alta concentração de radicais favorecem a maior decomposição dos compostos modeladores de alcatrão [16, 31, 36, 38, 63].

As taxas de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas são apresentadas a partir da Tabela 21 até a Tabela 26 do APÊNDICE E - RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS POR ESI-IMS, conforme processo de coleta, anteriormente descrito no tópico 3.3. Considerando a Equação 8 do tópico 3.7 a média de conversão para o naftaleno, considerando todas as condições testadas, foi de 68,8 %, com mínimo de 60,4 % e máximo de 83,4 %. Por outro lado, para o tolueno a média foi de 15,8 %, com mínimo de 13,5 % e máximo de 18,7%. Na Figura 28 os valores são ilustrados:

Figura 28 – Taxa de conversão “X” dos compostos modeladores de alcatrão ($3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) em cinzas.

FONTE: Autora.

A abscissa da Figura 28 deriva da organização apresentada na Tabela 8.

Conforme pode ser verificado, há um aumento progressivo da conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas em função da densidade de energia aplicada, seja em um ou dois estágios, o que encontra respaldo na literatura [23, 63].

Na Figura 29 são ilustrados os caminhos de decomposição dos dois modelos, de acordo com o modelo básico mostrado na Equação 1 até a Equação 4:

Figura 29 – Modelo cinético de decomposição dos compostos modeladores de alcatrão.

FONTE: Adaptado [63].

Conforme pode ser observado no modelo cinético de degradação dos dois “compostos modeladores de alcatrão”, o naftaleno possui uma rota direta para conversão em cinzas (carbono), ao passo que o tolueno primeiro é convertido em benzeno e metano, sua conversão em carbono é estabelecida pela Equação 2 [23]. As frações residuais de água (umidade) e oxigênio, arrastados (devido ao efeito Venturi, onde o ar externo é succionado) junto ao aerossol na inserção dos modelos (conforme 3.4.2) podem explicar as reações indicadas na Figura 29.

É importante observar que a fração “1-X” é convertida em gases como H₂, CH₄, CO e CO₂, observe os valores da Figura 28 em relação à Equação 8 do tópico 3.7. Na literatura é reportado modelos cinéticos completos para todas essas conversões [63].

Na literatura é reportada a validade deste modelo (Figura 29), mesmo em condições onde o ar e a umidade estão abaixo do ponto estequiométrico, ou seja, menor do que 2% do que a quantidade necessária para atingir a reação estequiométrica [63], o que corrobora com as condições deste trabalho onde foi empregado o nitrogênio como gás de arraste, contudo, conforme mencionado acima, as vedações dos *impingers* de entrada não foram totalmente estancadas, visando facilitar a etapa de troca entre os modelos, nesse caso, não houve quantificação da fração de água e umidade transportadas durante o experimento. Observa-se também que a maior quantidade de cinzas formada para o naftaleno é consistente com a menor quantidade de água, isto é, como a quantidade de água é baixa, a porcentagem de cinzas é maior (veja Figura 28) o que significa que a rota do naftaleno para cinzas é facilitada (veja Figura 29). Na Figura 30 são ilustradas as eficiências de decomposição para ambos os compostos modeladores de alcatrão em todas as condições testadas:

Figura 30 – Eficiência de decomposição “ η ” dos compostos modeladores de alcatrão na concentração de $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

FONTE: Autora.

A abscissa da Figura 30 foi organizada de acordo com a Tabela 8. Em concordância com a literatura, a eficiência de decomposição para ambos os compostos modeladores de

alcatrão foram proporcionais à densidade de energia aplicada [23, 63]. Uma observação relevante se deve ao fato de que em geral, a potência total aplicada por dois estágios não resultou em uma eficiência maior do que o mesmo valor aproximado de densidade de energia aplicada em um estágio, isso pode ser verificado Figura 30. Por exemplo, no quarto segmento da abscissa da Figura 30, a densidade total aplicada na câmara de plasma foi de $1,22 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$, enquanto que no quinto segmento foi aplicada a densidade de $0,73 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ para plasma e para a decomposição térmica assistida por micro-ondas, é interessante notar que a eficiência de decomposição em dois estágios, mesmo que o total de energia foi ligeiramente maior ($1,46 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$), não foi suficiente para resultar em uma maior eficiência do que a aplicação individual de plasma. Uma hipótese para este efeito é que a densidade de energia aplicada tem maior impacto na eficiência de decomposição do que um total de energia aplicada com frações de densidade distribuídas em múltiplos estágios, possivelmente devido ao resfriamento que a aerossol foi submetido no trajeto entre estágios. Isso precisa ser investigado considerando trajetórias isentálpicas (melhores isolantes térmicos, paredes sem curvas, sem rugosidades e etc.) entre estágios consecutivos visando isolar as possíveis causas da perda de eficiência em múltiplos estágios.

A equação de Arrhenius para a constante de velocidade da reação “ $k_{\text{reação}}$ ”, é escrita conforme Equação 10:

$$k_{\text{reação}} = A_{\text{ff}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Equação 10}$$

onde: “ A_{ff} ” é o fator de frequência, “ E_a ” é a energia de ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), “ R ” é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e “ T ” é a temperatura (K).

Os parâmetros mostrados na Tabela 10 foram extraídos da literatura [63] visando facilitar a compreensão da maior taxa de decomposição do tolueno em relação ao naftaleno.

Tabela 10 – Parâmetros da equação de Arrhenius para as principais reações do modelo cinético de decomposição dos compostos modeladores de alcatrão (veja Figura 29).

Reação conforme Figura 29	Fator de frequência, “A _{ff} ”	Energia de ativação, “E _a ”
1	$5,56 \times 10^{15}$	$3,6 \times 10^5$
2	$1,58 \times 10^{12}$	$3,24 \times 10^5$
3	$1,04 \times 10^{12}$	$2,47 \times 10^5$
4	$4,4 \times 10^8$	$2,2 \times 10^5$
5	$3,6 \times 10^{12}$	$3,1 \times 10^5$
6	$3,101 \times 10^3$	$1,247 \times 10^5$

FONTE: Autora.

A energia de ativação da primeira reação é $3,6 \times 10^5$ que corresponde à reação de formação de carbono do naftaleno, por outro lado, a energia de ativação da segunda reação é $3,24 \times 10^5$ a qual corresponde a decomposição do naftaleno em benzeno, estes dois fatores, considerados frente a Equação 10 permite compreender a menor taxa de decomposição do naftaleno em relação ao tolueno, conforme observado na Figura 30. Nesse sentido, a menor quantidade de água deve estar facilitando ainda mais a conversão do naftaleno direto para cinzas como discutido anteriormente.

Além disso, a maior densidade de energia resulta no aumento da temperatura (veja, por exemplo, a primeira linha da Tabela 5), o que corrobora tanto com a as discussões feitas em relação a Figura 2 e em relação a Figura 3.

Na Tabela 11 é mostrada a síntese dos parâmetros empregados e valores coletados durante a execução deste trabalho.

Tabela 11 – Resumo geral dos principais parâmetros e valores coletados ao longo do trabalho.

Parâmetros	Valores coletados			
Um estágio				
Modelo de alcatrão	Naftaleno	tolueno	naftaleno	Tolueno
Tipo de decomposição	Plasma		Térmica assistida por micro-ondas e partículas de SiC	
Concentração [g·m ⁻³]	3,0 – 5,0			
Gás de arraste	Nitrogênio			
Fluxo do gás [L·min ⁻¹]	10,0			
Eficiência “η” [%] (um estágio)	31,5 – 72,2	33,8 – 84,5	26,6 – 68,2	30,1 – 79,9
Densidade de potência aplicada [kWh·m ⁻³] (um estágio)	0,73 – 1,98			
Dois estágios				
Modelo de alcatrão	Naftaleno		Tolueno	
Tipo de decomposição	Em dois estágios: decomposição na câmara de plasma seguido de decomposição térmica assistida por micro-ondas e partículas de SiC.			
Eficiência “η” [%] (dois estágios)	58,8 – 100,0		68,3 – 100,0	
Densidade de potência aplicada [kWh·m ⁻³] (dois estágios)	(2 x) 0,73 – (2 x) 1,98			

FONTE: Autora.

A concentração mínima de compostos modeladores de alcatrão (3,0 g·m⁻³) empregada neste trabalho é maior do que a grande maioria das concentrações adotadas em trabalhos anteriores [5, 13, 15, 16, 20, 38, 63], a concentração máxima de compostos modeladores de alcatrão (5,0 g·m⁻³) empregada neste trabalho se equipara a pelo menos um trabalho que empregou 5,0 g·m⁻³ [63] e é menor do que trabalhos que empregam materiais catalíticos como forma de beneficiar a eficiência do processo [23].

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões em relação aos objetivos propostos e serão apresentadas as perspectivas futuras para este trabalho.

5.1 CONCLUSÕES A PARTIR DOS OBJETIVOS PROPOSTOS

Um sistema de decomposição para alcatrões foi caracterizado a partir de naftaleno e tolueno como compostos modeladores de alcatrão.

De acordo com o primeiro objetivo do presente trabalho, câmaras de decomposição por plasma e por decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC, como absorvedor de micro-ondas, para os compostos modeladores de alcatrão foram projetadas, simuladas e fabricadas. Os principais parâmetros visando garantir a correta comparação entre ambas as abordagens foram simulados e confrontados com o experimento físico.

Os processos de coleta de resíduos dos compostos modeladores de alcatrão, seja das cinzas, seja da fração não decomposta dos compostos modeladores de alcatrão foram construídos de acordo com os procedimentos estabelecidos.

As densidades de energia empregadas ao longo deste trabalho foram 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, essas densidades foram aplicadas sob uma vazão constante de 10 L·min⁻¹ de gás de arraste (predominantemente nitrogênio) para concentrações de 3,0 e 5,0 g·m⁻³ de naftaleno (C₁₀H₈) e tolueno (C₇H₈). As temperaturas obtidas na decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC foram de 845, 960 e 1.016 °C, nas densidades de energia de 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, respectivamente. Durante os experimentos não foram empregados materiais catalisadores.

Considerando a concentração de 3,0 g·m⁻³ de naftaleno, as eficiências de decomposição “ η ” foram de 48,3, 59,6 e 72,2 % empregando a câmara de plasma e 46,2, 57,9 e 68,2 % empregando decomposição térmica assistida por micro-ondas, nas densidades de energia de 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, respectivamente. Por outro lado, considerando a concentração de 5,0 g·m⁻³, as eficiências foram 31,5, 45,9 e 64,8 % empregando plasma e

26,6, 44,3 e 56,8 % empregando a decomposição térmica assistida por micro-ondas, nas densidades de energia de 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, respectivamente.

No caso do tolueno na concentração de 3,0 g·m⁻³ as eficiências de decomposição “ η ” foram de 52,2, 69,9 e 84,5 % empregando a câmara de plasma e 49,3, 66,8 e 79,9 % empregando decomposição térmica assistida por micro-ondas, nas densidades de energia de 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, respectivamente. Finalmente, considerando a concentração de 5,0 g·m⁻³, as eficiências foram 33,8, 60,7 e 80,7 % empregando plasma e 30,1, 54,1 e 72,9 % empregando a decomposição térmica assistida por micro-ondas, nas densidades de energia de 0,73, 1,22 e 1,98 kWh·m⁻³, respectivamente. Por meio do teste pareado de Wilcoxon, pôde ser afirmado com evidência estatística suficiente a 95% de certeza de que decomposição por plasma foi mais eficiente do que a decomposição térmica assistida por micro-ondas. O aumento da concentração do modelo de alcatrão na mesma vazão volumétrica promove a queda da eficiência da decomposição, o que está de acordo com outros trabalhos reportados na literatura.

Da fração decomposta de cada modelo de alcatrão em cada condição, a média de conversão do naftaleno em cinzas, foi de 68,8 %, com mínimo de 60,4 % e máximo de 83,4 %, por outro lado, para o tolueno a média foi de 15,8 %, com mínimo de 13,5 % e máximo de 18,7%, estas proporções de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas são compatíveis com o reportado em trabalhos anteriores na literatura.

É interessante explorar em trabalhos futuros a otimização paramétrica das geometrias em comparação com a análise estatísticas de resultados, por exemplo, empregando algoritmos genéticos ou algoritmos de enxame, visando simular evolução biológica a partir de uma população inicial de diferentes geometrias, colocando-as para competir até atingir a máxima eficiência energética no processo de decomposição dos modeladores de alcatrão. Naturalmente, novas geometrias podem impactar positivamente para otimizar o processo.

Finalmente, um resultado tecnológico obtido de grande importância foi o rendimento de decomposição de 100% atingido tanto para tolueno como para naftaleno. Nesse caso, apesar de ser necessário maior potência, a separação em dois estágios para decomposição dos compostos modeladores de alcatrão permitirá no futuro racionalizar a energia empregada na troca de calor durante o processo de refrigeração utilizando maiores áreas de troca de calor e menores volumes de equipamento de decomposição.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para o trabalho aqui apresentado, seguem linhas de trabalho que devem ser consideradas:

- Empregar simulação multifísica (por exemplo o simulador ANSYS ou COMSOL) para projetos de câmaras de decomposição por meio de plasma, visando aumentar a eficiência de decomposição e menor necessidade de resfriamento;
- Analogamente, projetar e simular uma geometria para uma cavidade de micro-ondas que maximize a concentração de energia na região onde se encontra o material absorvedor;
- Desenvolver uma geometria compacta e de simples fabricação para o tubo de alumina, por exemplo, um tubo reto, de forma a garantir que as partículas de SiC fiquem retidas na região de interesse sem a necessidade de telas adicionais;
- Verificar a eficiência de magnétrons fabricados em outras frequências de micro-ondas;
- Aplicar seja a câmara de plasma ou a câmara por decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC na destruição de resíduos hospitalares, com especial atenção a resíduos de manipulação de fármacos.
- Aplicar de maneira apropriada seja a câmara de plasma ou a câmara por decomposição térmica assistida por micro-ondas e SiC na esterilização de instrumentos médicos.

PUBLICAÇÕES

MOREIRA, R. G. ; HIGA MOREIRA, L. H. ; dos Santos Filho, S. G. . **Fabrication and characterization of an ion mobility spectrometer device for volatile organic compounds detection**. In: 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017, Fortaleza. 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017. v. 1. p. 1.

HIGA MOREIRA, L. H. ; MOREIRA, R. G. ; dos Santos Filho, S. G. . **Reactor design for thermal decomposition of hydrocarbons and tar by means of silicon carbide as microwave absorber**. In: 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017, Fortaleza. 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017. v. 1. p. 1.

MOREIRA, Raphael G.; HIGA MOREIRA, Lucia H.; DEL-MORAL-HERNANDEZ, Emílio; DOS SANTOS FILHO, Sebastião G.; **A new particle swarm optimization algorithm using local restart of entrapped individuals to achieve low computational costs**. Submetido na APPLIED SOFT COMPUTING – ELSEVIER

HIGA MOREIRA, Lucia Hiromi; S. G. dos Santos Filho; MOREIRA, Raphael G.. Número do registro: BR1020170045501, título: "**SISTEMA E MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÕES**", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/03/2017. Instituição financiadora: Universidade de São Paulo.(NOTIFICAÇÃO DE DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE).

MOREIRA, Raphael G; HIGA MOREIRA, Lucia Hiromi; S. G. dos Santos Filho. **“ESPECTRÔMETRO DE MOBILIDADE IÔNICA PARA DETECÇÃO DE ÍONS DE DIFERENTES ESPÉCIES, SISTEMA PARA DETECÇÃO DE ÍONS DE DIFERENTES ESPÉCIES E MÉTODO DE DETECÇÃO DE ÍONS DE DIFERENTES ESPÉCIES EM UM ESPECTRÔMETRO DE MOBILIDADE IÔNICA”**. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 03/10/2017. Instituição financiadora: Universidade de São Paulo.(NOTIFICAÇÃO DE DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABATZOGLOU, Nick et al. The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, v. 18, n. 1, p. 5-17, 2000.
2. FAAIJ, A. Potential contribution of bioenergy to the world's future energy demand. sl: IEA Bioenergy; 2007. 2007.
3. MANIATIS, K. Progress in biomass gasification: an overview. *Progress in thermochemical biomass conversion*, p. 1, 2008.
4. WANG, Jiang-Jiang et al. Energy and exergy analyses of an integrated CCHP system with biomass air gasification. *Applied Energy*, v. 142, p. 317-327, 2015.
5. HAN, Jun; KIM, Heejoon. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 12, n. 2, p. 397-416, 2008.
6. MANYÀ, Joan J.; ARAUZO, Jesús. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 139, n. 3, p. 549-561, 2008.
7. SUN, Liangfeng et al. Kinetics modeling of dynamic pyrolysis of bagasse fibers. *Bioresource technology*, v. 102, n. 2, p. 1951-1958, 2011.
8. LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. *Energy*, v. 71, p. 456-467, 2014.
9. YUNG, Matthew M.; JABLONSKI, Whitney S.; MAGRINI-BAIR, Kimberly A. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 4, p. 1874-1887, 2009.
10. ENGVALL, Klas et al. Upgrading of raw gas from biomass and waste gasification: Challenges and opportunities. *Topics in catalysis*, v. 54, n. 13-15, p. 949, 2011.
11. MANDL, Christoph; OBERNBERGER, Ingwald; BIEDERMANN, Friedrich. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. *Fuel*, v. 89, n. 12, p. 3795-3806, 2010.
12. BAKER, E. G. et al. Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers. Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), 1988.

13. ANIS, Samsudin; ZAINAL, Z. A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 5, p. 2355-2377, 2011.
14. MILNE, Thomas A.; EVANS, Robert J.; ABATZAGLOU, N. Biomass gasifier "Tars": their nature, formation, and conversion. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (US), 1998.
15. LI, Chunshan; SUZUKI, Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 3, p. 594-604, 2009.
16. TIPPAYAWONG, Nakorn; INTHASAN, Passakorn. Investigation of light tar cracking in a gliding arc plasma system. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 8, n. 1, 2010.
17. MANIATIS, K. et al. Tar protocols. IEA Bioenergy Gasification Task. *Biomass and Bioenergy*, v. 18, n. 1, p. 1-4, 2000.
18. KIRUBAKARAN, V. et al. A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 1, p. 179-186, 2009.
19. JORDAN, C. Andrea; AKAY, Galip. Occurrence, composition and dew point of tars produced during gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier. *Biomass and bioenergy*, v. 42, p. 51-58, 2012.
20. VIRGINIE, Mirella; COURSON, Claire; KIENNEMANN, Alain. Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst. *Comptes Rendus Chimie*, v. 13, n. 10, p. 1319-1325, 2010.
21. BRIDGWATER, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, v. 74, n. 5, p. 631-653, 1995.
22. MILNE, T. A.; ABATZOGLOU, N.; EVANS, R. J. Biomass gasifier" tars": Their nature, formation, and conversion. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 1998.
23. ANIS, S.; ZAINAL, Z.; BAKAR, M. Thermocatalytic treatment of biomass tar model compounds via radio frequency. *Bioresource technology*, v. 136, p. 117-125, 2013.
24. THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.

25. SADIKU, Matthew NO. Numerical techniques in electromagnetics with MATLAB. Taylor et Francis Inc, p. 465-534, 2009.
26. KUMAR, Abhishek; AGARWALA, Vijaya; SINGH, Dharmendra. Effect of milling on dielectric and microwave absorption properties of SiC based composites. *Ceramics International*, v. 40, n. 1, p. 1797-1806, 2014.
27. PENG, Cheng-Hsiung; CHEN, Pang Shiu; CHANG, Ching-Chih. High-temperature microwave bilayer absorber based on lithium aluminum silicate/lithium aluminum silicate-SiC composite. *Ceramics International*, v. 40, n. 1, p. 47-55, 2014.
28. YANG, Hui-Jing et al. NiO hierarchical nanorings on SiC: enhancing relaxation to tune microwave absorption at elevated temperature. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 13, p. 7073-7077, 2015.
29. SUTTON, Willard H. Microwave processing of ceramics-an overview. *MRS Online Proceedings Library Archive*, v. 269, 1992.
30. WARSITA, Aris; AL-ATTAB, K. A.; ZAINAL, Z. A. Effect of water addition in a microwave assisted thermal cracking of biomass tar models. *Applied Thermal Engineering*, v. 113, p. 722-730, 2017.
31. ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering Volume 1 Principles*. Bristol and Philadelphia. 1995.
32. DOMINGUEZ, A. et al. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 79, n. 1, p. 128-135, 2007.
33. ZHANG, J. et al. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study. *Bioresource technology*, v. 132, p. 57-63, 2013.
34. XIE, Q. et al. Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal. *Bioresource technology*, v. 156, p. 291-296, 2014.
35. MOTASEMI, F.; AFZAL, M. T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 317-330, 2013.
36. FRIDMAN, A. et al. Gliding arc gas discharge. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 25, n. 2, p. 211-231, 1999.
37. GHERARDI, N.; MASSINES, F. Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, v. 29, n. 3, p. 536-544, 2001.

38. YANG, Y. C.; CHUN, Y. N. Naphthalene destruction performance from tar model compound using a gliding arc plasma reformer. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 2, p. 539-543, 2011.
39. Processo de Soldagem - TIG (GTAW), ESAB. Disponível em: http://www.esab.com.br/br/pt/education/blog/processo_soldagem_tig_gtaw.cfm. Acesso em 12 Out. 2018.
40. MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource technology*, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002.
41. EICEMAN, Gary Alan; KARPAS, Zeev; HILL JR, Herbert H. Ion mobility spectrometry. CRC press, 2013.
42. ARMENTA, Sergio; ALCALA, Manel; BLANCO, Marcelo. A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS). *Analytica chimica acta*, v. 703, n. 2, p. 114-123, 2011.
43. JÜNGER, Melanie et al. Ion mobility spectrometry for microbial volatile organic compounds: a new identification tool for human pathogenic bacteria. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 93, n. 6, p. 2603-2614, 2012.
44. WILKINS, Charles L.; TRIMPIN, Sarah. Ion mobility spectrometry-mass spectrometry: theory and applications. CRC press, 2010.
45. MOREIRA, Raphael Garcia. Fabricação e modelagem de uma nova geometria para espectrometria de mobilidade iônica de tolueno, propanol e água com elevada relação sinal-ruído. 2018. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/T.3.2018.tde-18072018-135559. Acesso em: 2018-10-14.
46. CAMPOS, G. M. Estatística prática para docentes e pós-graduandos. São Paulo: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, 2001. Disponível em: <http://143.107.206.201/restauradora/gmc/gmc_livro/gmc_livro.html>. Acesso em: 07 de fev. 2018.
47. SHESKIN, David J. Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures. crc Press, 2003.
48. WU, C. S.; USHIO, M.; TANAKA, M. Analysis of the TIG welding arc behavior. *Computational Materials Science*, v. 7, n. 3, p. 308-314, 1997.

49. Buddy™ Tig 160 HF, ESAB. Disponível em: <https://www.esab.com.br/br/pt/products/index.cfm?fuseaction=home.product&productCode=9055>. Acesso em 12 Out. 2018.
50. Viton™ Extreme™ ETP-S base-resistant polymer for improved performance in harsh chemical environments, Chemours. Disponível em: https://www.chemours.com/Viton/en_US/products/Viton_Extreme.html. Acesso em 12 Out. 2018.
51. CHAKRAVARTHII, MK Dheepan; MUTHARASU, D.; SHANMUGAN, S. Experimental and numerical investigation of pressure drop and heat transfer coefficient in converging–diverging microchannel heat sink. *Heat and Mass Transfer*, v. 53, n. 7, p. 2265-2277, 2017.
52. FloEFD for Solid Edge, MENTOR. Disponível em: <https://www.mentor.com/products/mechanical/floefd/floefd-solid-edge/> Acesso em 12 Out. 2018.
53. WANG, Zhi et al. Experimental study of microwave resonance plasma ignition of methane–air mixture in a constant volume cylinder. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 6, p. 2561-2568, 2015.
54. LI, Xiang; JIANG, Yan. Design of a Cylindrical Cavity Resonator for Measurements of Electrical Properties of Dielectric Materials. 2010.
55. Magnetron 2M300 Series, Absolute Maximum Rating, HOKUTO-TOSHIBA. Disponível em: <http://www.hokuto.co.jp/products/magnetron/pdf/brochure.pdf>. Acesso em 12 Out. 2018.
56. OTOSHI, T. Y. A Study of Microwave Leakage through Perforated Flat Plates (Short Papers). *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 20, n. 3, p. 235-236, 1972.
57. Dichloromethane, National Institute of Standards and Technology – NIST. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75092&Type=TBOIL>. Acesso em 12 Out. 2018.
58. Naphthalene: Melting point standard 79-81C, analytical standard, PubChem. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/329747268#section=Top>. Acesso em 12 Out. 2018.
59. Toluene, National Institute of Standards and Technology – NIST. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=108-88-3>. Acesso em 12 Out. 2018.

60. KUKLYA, Andriy et al. Effect of the humidity on analysis of aromatic compounds with planar differential ion mobility spectrometry. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, v. 18, n. 1-2, p. 67-75, 2015.
61. PITCHAI, Krishnamoorthy et al. Modeling microwave heating of frozen mashed potato in a domestic oven incorporating electromagnetic frequency spectrum. *Journal of Food Engineering*, v. 173, p. 124-131, 2016.
62. S. G. dos Santos Filho; MOREIRA, Raphael G.; HIGA MOREIRA, Lucia Hiromi. Número do registro: BR1020170045501, título: "SISTEMA E MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÕES", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/03/2017. Instituição financiadora: Universidade de São Paulo.
63. FOURCAULT, A.; MARIAS, F.; MICHON, U. Modelling of thermal removal of tars in a high temperature stage fed by a plasma torch. *Biomass and bioenergy*, v. 34, n. 9, p. 1363-1374, 2010.
64. CHUN, Young Nam; KIM, Seong Cheon; YOSHIKAWA, Kunio. Decomposition of benzene as a surrogate tar in a gliding Arc plasma. *Environmental progress & sustainable energy*, v. 32, n. 3, p. 837-845, 2013.
65. Osciloscópio Digital, manual de instruções – MINIPA. Disponível em: <http://www.minipa.com.br/images/Manual/MVB-DSO-1100-BR.pdf>. Acesso em 22 Jan. 2019.
66. IVANOV, A. V. et al. Numerical modeling software package for computing aerodynamic characteristics of air cyclones. *Chemical and petroleum engineering*, v. 49, n. 3-4, p. 188-196, 2013.

APÊNDICE A – CAVIDADES RESSONANTES

Cavidades ressonantes podem ser empregadas para formação de plasmas em baixa pressão [53]. Neste trabalho foi avaliada a configuração de cavidade ressonante cilíndrica, visando concentrar a energia de micro-ondas para otimizar a conversão de energia de micro-ondas em calor por meio das partículas de SiC dispostas em uma região delimitada no interior da cavidade. Como o processo de decomposição nesse caso é térmico, é uma condição necessária que o aerossol de alcatrão arrastado pelo nitrogênio atinja a região onde as partículas de SiC estão dispostas, tipicamente na temperatura de 1000 °C, conforme discussões sobre a Figura 2 e a Figura 3 do tópico 2.1. Na Figura 31 é ilustrada a disposição convencional de uma cavidade ressonante cilíndrica:

Figura 31 – Cavidade ressonante cilíndrica.

FONTE: Adaptado [54].

A frequência de ressonância “ f_0 ” da energia emitida pela antena é calculada de acordo com a Equação 11 [53, 54]:

$$f_0 = \frac{c}{2\pi\sqrt{\mu_{ar}\epsilon_{ar}}} \sqrt{\left(\frac{\pi}{\text{altura}}\right)^2 + \left(\frac{J_1'(x)}{\text{raio}}\right)^2} \quad \text{Equação 11}$$

onde: “ c ” é a velocidade da luz ($299.792.458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), “ μ_{ar} ” é a permeabilidade magnética do ar ($4\cdot\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$), “ ϵ_{ar} ” é a permissividade elétrica do ar ($8,84 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), “altura” e “raio” são dados em metros e “ $J_1(x)$ ” é o primeiro zero da função diferencial de Bessel de ordem zero (valor de 1,8412).

Na Figura 32 é mostrada duas alternativas de cavidades ressonantes simuladas do ponto de vista termodinâmico por meio do FloEFD (Mentor Graphics). Em ambas as

geometrias, a potência total absorvida pelo SiC foi de 550 W (conforme discutido no tópico 3.2, Figura 15 em diante).

Na Figura 32b, foi simulada uma vazão de água de $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ com entrada de 18°C como forma de prover maior eficiência na refrigeração das paredes. No interior de ambas as geometrias a) e b) foi considerada a fibra cerâmica como isolante térmico. Contudo a energia emanada do SiC na temperatura de 1000°C produzindo calor de 550 W foi conduzido com facilidade para as paredes das estruturas, especialmente no caso da Figura 32a. Além disso, foi verificada a possibilidade de guias de onda para a frequência de micro-ondas empregada, contudo, comprimentos dos guias da ordem de 380 mm seriam necessários para que a temperatura atingisse aproximadamente 120°C no magnétron, sendo que a partir de 120°C o termistor do magnétron abre o circuito de alimentação.

Figura 32 – Geometrias de cavidade ressonantes simuladas: a) Vista em corte da configuração com 72,9 mm de altura por 131,8 mm de diâmetro, temperatura externa da parede de $326,19^\circ\text{C}$; b) Vista da temperatura das paredes da geometria com 63,12 mm de altura por 266 mm de diâmetro com temperatura de $291,32^\circ\text{C}$ na parede externa, considerando somente um magnétron operando e resfriamento a água.

FONTE: Autora.

Após essas análises prévias, a geometria apresentada no tópico 3.2 (Figura 16b) demonstrou ser termodinamicamente compatível com a aplicação utilizando câmara hexagonal de blindagem da micro-ondas.

APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO

Conversões para determinação das concentrações apresentadas na Tabela 3, segue Tabela 12:

Tabela 12 – Conversão das vazões mássicas e volumétricas:

Vazão mássica:	
0,01 g·min ⁻¹	0,6 g·h ⁻¹
Vazão volumétrica:	
10 L·min ⁻¹	0,6 m ³ ·h ⁻¹

FONTE: Autora.

Assim, a razão entre g·h⁻¹ e m³·h⁻¹ resulta nas concentrações calculadas em g·m⁻³ apresentadas na Tabela 3.

A previsão da concentração dos compostos modeladores de alcatrão coletados nos tubos dos *impingers* contendo o DCM é mostrada na Tabela 13:

Tabela 13 – Cálculo da concentração máxima esperada na saída.

Vazão mássica [g·min ⁻¹] (Veja Tabela 3)	Total em 5 minutos [g]	Massa total de DCM nos impingers de coleta (200 mL) [g]	Concentração máxima esperada na saída [ppm]
0,03	0,15	266	564
0,05	0,25		940

FONTE: Autora.

A partir da obtenção da concentração final “C_{final}” em ppm é possível determinar a massa final “m_{final}” coletada na saída, conforme Equação 12:

$$m_{\text{final}} = C_{\text{final}} \cdot 2,6596 \times 10^{-4} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: 2,6596x10⁻⁴ é um fator de conversão em g·ppm⁻¹ obtido por ajuste de equação linear para os valores da Tabela 13.

APÊNDICE C – BREVE APRESENTAÇÃO SOBRE ESPECTRÔMETROS DE MOBILIDADE IÔNICA

Em geral, são empregadas técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*, HPLC) e cromatografia gasosa (*gas chromatography*, GC) para análise das espécies retidas durante a coleta dos resíduos de alcatrão, visando determinar a eficiência do processo de decomposição [1, 5, 11-13, 16, 20, 40].

Por outro lado, existe a técnica de espectrometria de mobilidade iônica (*ion mobility spectrometry*, IMS) que tem sido empregada com sucesso como ferramenta analítica em diversas aplicações, tais como: análise biomolecular [41], detecção de explosivos [42], compostos orgânicos voláteis provenientes do corpo humano como forma de prover diagnóstico de enfermidades [43] entre outras aplicações [44]. Durante as revisões para realização deste trabalho, não foram encontradas na literatura aplicações de IMS para análise dos voláteis provenientes da decomposição de alcatrão.

Um dispositivo IMS convencional, conforme a Figura 33, opera em pressão igual ou aproximada à atmosférica. Para ionização de amostras líquidas, tipicamente é empregada a ionização por electrospray (*electrospray ionization*, ESI) [41, 44]. Os íons são acelerados em direção ao detector por meio do gradiente do campo elétrico “E” estabelecido ao longo das lentes iônicas dispostas conforme ilustrado na Figura 33, no sentido oposto é estabelecido um fluxo de gás de arraste neutro. Nos extremos do dispositivo existem malhas iônicas, a malha que fica na câmara de entrada dos íons é conhecida como chave iônica e tem a finalidade de permitir ou bloquear a passagem de íons para a região de separação de comprimento “ Δx ”, isso é feito periodicamente em um ciclo de trabalho bem definido conhecido como *duty cycle*. Quando a chave permite a passagem dos íons, estes entram na região de separação e sofrem colisões contra as partículas do gás de arraste, é o balanço entre aceleração pelo campo elétrico “E” contra as colisões provenientes do gás de arraste que define a velocidade de deriva de cada íon “ v_d ”, considerando, sobretudo a estrutura dos íons, portanto, diferentes velocidades de deriva “ v_d ” resultam em separação temporal entre os “enxames” de íons de diferentes espécies. Os “enxames” de íons de diferentes espécies atingem a segunda malha ou detector em tempos de deriva “ t_d ” diferentes, conforme ilustrado na Figura 33, assim, picos

distintos serão apresentados e, baseados na mobilidade iônica de cada espécie é possível determinar a espécie detectada [41, 44, 45].

Figura 33 - Esquema de funcionamento de um dispositivo IMS convencional.

FONTE: Adaptado [44, 45].

Na Equação 13 é mostrada a relação entre os parâmetros descritos anteriormente [41, 44]:

$$v_d = \frac{\Delta x}{t_d} \quad \text{Equação 13}$$

A partir da medição da velocidade de deriva “ v_d ” conforme Equação 13 e considerando o campo elétrico “ E ” estabelecido, é possível calcular a mobilidade iônica “ K ” da espécie que atinge o detector do dispositivo IMS, de acordo com a Equação 14 [41, 44]:

$$K = \frac{v_d}{E} \quad \text{Equação 14}$$

Em uma abordagem mais abrangente, considerando as correções da pressão e temperatura envolvida durante a medição, a mobilidade iônica pode ser definida como mostrado na Equação 15:

$$K = \frac{3 \cdot e}{16 \cdot N} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi}{\mu \cdot k \cdot T}} \cdot \frac{1}{\Omega} \quad \text{Equação 15}$$

onde: “ μ ” é a massa relativa do par íon (massa “ m ”) e molécula neutra (massa “ M ”) definida como $\mu = m \cdot M / (m + M)$, “ T ” é a temperatura efetiva dos íons, “ N ” é densidade de moléculas por volume na condição real ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), “ e ” é a carga elétrica do elétron, “ k ” é a constante de Boltzmann, e “ Ω ” é a seção de choque de colisão do par íon e molécula neutra.

APÊNDICE D – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA PARA ESI-IMS

De acordo com a Figura 21a, a leitura do sinal amplificado foi realizada por meio de um osciloscópio. No presente caso, foi utilizado o osciloscópio MVB-DSO da fabricante MINIPA com conexão USB para computador. A MINIPA disponibiliza o programa de leitura DSO Monitor&Controller para medidas e análise digital do sinal recebido [65].

As amostras de referência tiveram o propósito de permitir estabelecer uma relação de calibração, conforme discutido nos tópicos 3.4.1 e 3.5.1. Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos durante as análises iniciais que permitiram estabelecer os limites de leitura e calibração para viabilizar a relação entre nível de sinal em Volts com concentração em ppm.

Além disso, em todas as figuras foram adicionadas manualmente as linhas tracejadas de referência:

- Linha tracejada em amarelo posicionada aos 16,8 ms indica a presença de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$;
- Linha tracejada em verde posicionada aos 22,35 ms indica a presença de íons de tolueno, C_7H_8^+ ;
- Linha tracejada em laranja posicionada aos 25,56 ms indica a presença de íons de naftaleno, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$;
- Linha horizontal tracejada em vermelho indica que abaixo desta, o nível de ruído não permite realizar a leitura dos sinais coletados, portanto, representa o patamar zero.

Os sinais coletados, considerando a Equação 14 do APÊNDICE C e os dados de campo da Tabela 4 estão em consonância com o reportado pela literatura em termos de mobilidades iônicas dos íons identificados considerando o nitrogênio como gás de arraste, além disso, a literatura prevê a diferença de mobilidades de mesmos íons nas mesmas condições de ionização para variações de temperatura, pressão e geometria do dispositivo IMS [41]:

Tabela 14 – Comparação de mobilidades iônicas obtidas em relação ao reportado pela literatura.

Íon	Mobilidade iônica [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	
	Neste trabalho	Literatura [41]
$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$	2,70	2,79
C_7H_8^+	2,05	2,13
$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$	1,80	1,87

FONTE: Autora.

Os valores obtidos em Volts foram obtidos pelo tratamento de sinal coletado, ou seja, por meio de médias (média de 128 quadros), conforme recursos do osciloscópio MVB-DSO, assim, os ruídos puderam ser atenuados. Por outro lado, as figuras indicam o sinal coletado de uma janela de leitura sem nenhum tipo de filtragem. Na Figura 34 é mostrada o sinal de 0,8 Volts obtido para o íon C_7H_8^+ do tolueno a 100 ppm:

Figura 34 – Amostra de referência de tolueno: concentração de 100 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 35 é ilustrado o sinal de 4,0 Volts obtido para o íon C_7H_8^+ do tolueno a 500 ppm:

Figura 35 – Amostra de referência de tolueno: concentração de 500 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 36 é ilustrado o sinal de 8,0 Volts obtido para o íon $C_7H_8^+$ do tolueno a 1000 ppm:

Figura 36 – Amostra de referência de tolueno: concentração de 1000 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 37 é ilustrado o sinal de 0,8 Volts obtido para o íon $C_{10}H_8^+$ do naftaleno a 100 ppm:

Figura 37 – Amostra de referência de naftaleno: concentração de 100 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 38 é ilustrado o sinal de 4,0 Volts obtido para o o íon $C_{10}H_8^+$ do naftaleno a 500 ppm:

Figura 38 – Amostra de referência de naftaleno: concentração de 500 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 39 é ilustrado o sinal de 8,0 Volts obtido para o o íon $C_{10}H_8^+$ do naftaleno a 1000 ppm:

Figura 39 – Amostra de referência de naftaleno: concentração de 1000 ppm.

FONTE: Autora.

Na Figura 40 é ilustrado o sinal de 0,8 Volts para os íons $C_7H_8^+$ e $C_{10}H_8^+$ do tolueno e naftaleno, respectivamente, ambos a 100 ppm, o que caracteriza a não competição entre os íons, considerando a Figura 34 e a Figura 37:

Figura 40 – Amostra de referência de tolueno e naftaleno contendo 100 ppm de cada um.

FONTE: Autora.

APÊNDICE E - RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS POR ESI-IMS

A nomenclatura empregada nos títulos das figuras deste apêndice relacionam os resultados com as condições de operação apresentadas na Tabela 8 do tópico 3.7.

As condições de aquisição dos sinais, bem como rótulos e linhas informativas presentes nas figuras foram previamente apresentados na introdução do APÊNDICE D – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA PARA ESI-IMS.

A eficiência “ η ” apresentada na Equação 7 é função de “ C_{inicial} ” (564 ppm ou 940 ppm conforme Tabela 13 do APÊNDICE B – VAZÃO E CONCENTRAÇÃO) e “ C_{final} ” obtido a partir das medições que serão apresentadas.

Partindo da Figura 41 até a Figura 55 são mostrados os resultados das quantidades residuais de naftaleno após os processos de decomposição, considerando a concentração inicial de 564 ppm:

Figura 41 – Naftaleno: Grupo G1 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564$ ppm - $C_{\text{final}} = 303$ ppm.

FONTE: Autora.

Figura 42 – Naftaleno: Grupo G1 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 292 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 43 – Naftaleno: Grupo G2 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 237 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 44 – Naftaleno: Grupo G2 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 228 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 45 – Naftaleno: Grupo G2 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 232 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 46 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 179 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 47 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 157 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 48 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 160 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 49 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição D - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 172 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 50 – Naftaleno: Grupo G4 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 95 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 51 – Naftaleno: Grupo G4 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 103 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 52 – Naftaleno: Grupo G4 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 117 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 53 – Naftaleno: Grupo G5 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 25 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 54 – Naftaleno: Grupo G5 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 25 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 55 – Naftaleno: Grupo G6 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 0 \text{ ppm}$ (menor do que 2 ppm).

FONTE: Autora.

Partindo da Figura 56 até a Figura 70 são ilustrados os resultados das quantidades residuais de tolueno após os processos de decomposição, considerando a concentração inicial de 564 ppm:

Figura 56 – Tolueno: Grupo G1 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 286 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 57 – Tolueno: Grupo G1 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 270 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 58 – Tolueno: Grupo G2 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 187 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 59 – Tolueno: Grupo G2 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 170 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 60 – Tolueno: Grupo G2 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 179 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 61 – Tolueno: Grupo G3 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 113 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 62 – Tolueno: Grupo G3 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 87 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 63 – Tolueno: Grupo G3 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 94 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 64 – Tolueno: Grupo G3 - Condição D - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 95 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 65 – Tolueno: Grupo G4 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 55 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 66 – Tolueno: Grupo G4 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 54 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 67 – Tolueno: Grupo G4 - Condição C - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 49 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 68 – Tolueno: Grupo G5 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 20 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 69 – Tolueno: Grupo G5 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 23 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 70 – Tolueno: Grupo G6 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 564 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 0 \text{ ppm}$ (menor do que 2 ppm).

FONTE: Autora.

Partindo da Figura 71 até a Figura 76, são ilustrados os resultados das quantidades residuais de naftaleno após os processos de decomposição, considerando a concentração inicial de 940 ppm:

Figura 71 – Naftaleno: Grupo G1 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 690 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 72 – Naftaleno: Grupo G1 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 644 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 73 – Naftaleno: Grupo G2 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 524 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 74 – Naftaleno: Grupo G2 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 509 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 75 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 406 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 76 – Naftaleno: Grupo G3 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 331 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Partindo da Figura 77 até a Figura 82, são ilustrados os resultados das quantidades residuais de tolueno após os processos de decomposição, considerando a concentração inicial de 940 ppm:

Figura 77 – Tolueno: Grupo G1 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 657 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 78 – Tolueno: Grupo G1 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 622 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 79 – Tolueno: Grupo G2 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 431 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 80 – Tolueno: Grupo G2 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 368 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 81 – Tolueno: Grupo G3 - Condição A - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 255 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Figura 82 – Tolueno: Grupo G3 - Condição B - $C_{\text{inicial}} = 940 \text{ ppm}$ - $C_{\text{final}} = 181 \text{ ppm}$.

FONTE: Autora.

Ao longo das análises, partindo da Figura 41 até a Figura 82, foi constatada a oscilação de amplitude de um pico na posição 27,36 ms, que pode representar a presença de um contaminante ou subproduto da decomposição, na Figura 79 este pico está bem

desenvolvido. Outros dois picos que ocorrem com menor frequência e amplitude são encontrados nas posições de 40,5 ms e 43,2 ms, respectivamente, na Figura 66 estes picos estão bem desenvolvidos.

Os resultados obtidos desde a Figura 41 até a Figura 82 foram organizados em tabelas, partindo da Tabela 15 até a Tabela 20 conforme seguem:

Tabela 15 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 1 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]	
		Condição	
		A	B
Naftaleno	564	46,2	48,3
Tolueno		49,3	52,2
Naftaleno	940	26,6	31,5
Tolueno		30,1	33,8

FONTE: Autora.

Tabela 16 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 2 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]		
		Condição		
		A	B	C
Naftaleno	564	57,9	59,6	58,8
Tolueno		66,8	69,9	68,3
Naftaleno	940	44,3	45,9	-
Tolueno		54,1	60,7	-

FONTE: Autora.

Tabela 17 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 3 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]			
		Condição			
		A	B	C	D
Naftaleno	564	68,2	72,2	71,6	69,5
Tolueno		79,9	84,5	83,4	83,2
Naftaleno	940	56,8	64,8	-	-
Tolueno		72,9	80,7	-	-

FONTE: Autora.

Tabela 18 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 4 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]		
		Condição		
		A	B	C
Naftaleno	564	83,2	81,8	79,2
Tolueno		90,2	90,4	91,4

FONTE: Autora.

Tabela 19 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 5 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]	
		Condição	
		A	B
Naftaleno	564	95,5	95,5
Tolueno		96,4	96,0

FONTE: Autora.

Tabela 20 – Eficiências obtidas para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 6 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	Eficiência “ η ” [%]
		Condição A
Naftaleno	564	100,0
Tolueno		100,0

FONTE: Autora.

A apresentação da fração convertida em cinzas, de acordo com a Equação 8 do tópico 3.7 é apresentada a partir da Tabela 21 até a Tabela 26, e estão relacionadas com a sequência de tabelas partindo da Tabela 15 até a Tabela 20, respectivamente.

A caracterização das cinzas foi feita visualmente, ou seja, a identificação de pó de cor preta. Além do material coletado no papel filtro, o conteúdo do tubo de alumina foi esvaziado e a massa do pó foi registrada e a massa inicial de 25 g de SiC foi subtraída (veja tópico 3.2 e comentários sobre a Figura 14).

Tabela 21 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 1 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	m _{cinzas} (X, veja Equação 8)	
		A	B
Naftaleno	564	0,046 g (67,0 %)	0,044 g (60,4 %)
Tolueno		0,010 g (13,5 %)	0,012 g (14,9 %)
Naftaleno	940	0,044 g (66,0 %)	0,052 g (66,4 %)
Tolueno		0,011 g (14,0 %)	0,013 g (15,0 %)

FONTE: Autora.

Tabela 22 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 2 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	m _{cinzas} (X, veja Equação 8)		
		A	B	C
Naftaleno	564	0,054 g (62,1 %)	0,061 g (68,6 %)	0,056 g (63,5 %)
Tolueno		0,014 g (14,3 %)	0,017 g (15,9 %)	0,015 g (14,6 %)
Naftaleno	940	0,070 g (63,3 %)	0,075 g (65,4 %)	-
Tolueno		0,021 g (15,5 %)	0,024 g (15,8 %)	-

FONTE: Autora.

Tabela 23 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 3 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	m _{cinzas} (X, veja Equação 8)			
		A	B	C	D
Naftaleno	564	0,070 g (68,2 %)	0,074 g (68,4 %)	0,075 g (69,9 %)	0,071 g (67,7 %)
Tolueno		0,018 g (15,0 %)	0,021 g (16,8 %)	0,019 g (15,4 %)	0,021 g (17,0 %)
Naftaleno	940	0,101 g (70,9 %)	0,115 g (71,3 %)	-	-
Tolueno		0,029 g (15,8 %)	0,033 g (16,5 %)	-	-

FONTE: Autora.

Tabela 24 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 4 da Tabela 8.

Modelo	C _{inicial} [ppm]	m _{cinzas} (X, veja Equação 8)		
		A	B	C
Naftaleno	564	0,094 g (75,1 %)	0,089 g (72,6 %)	0,084 g (70,6 %)
Tolueno		0,023 g (16,9 %)	0,021 g (15,5 %)	0,024 g (17,3 %)

FONTE: Autora.

Tabela 25 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 5 da Tabela 8.

Modelo	C_{inicial} [ppm]	m_{cinzas} (X, veja Equação 8)	
		A	B
Naftaleno	564	0,105 g (73,3 %)	0,101 g (70,5 %)
Tolueno		0,025 g (17,4 %)	0,023 g (16,0 %)

FONTE: Autora.

Tabela 26 – Cálculo da fração de conversão dos compostos modeladores de alcatrão em cinzas, para o nível de potência total aplicada conforme Grupo 6 da Tabela 8.

Modelo	C_{inicial} [ppm]	m_{cinzas} (X, veja Equação 8)
		A
Naftaleno	564	0,125 g (83,4 %)
Tolueno		0,028 g (18,7 %)

FONTE: Autora.

ANEXO – SIMULAÇÕES COM FLOEFD

As simulações com FloEFD V.16 (Mentor Graphics) associado aos modelos sólidos desenhados no Solid Edge ST10 (SIEMENS) foram realizadas usando o assistente de simulação (*Project > Wizard*).

É importante destacar que a versão empregada do FloEFD não realiza simulação dos efeitos eletromagnéticos ou simulações de plasma, portanto, conforme já descrito ao longo do trabalho, foram realizadas simulações a partir de medidas reais visando determinar as potências envolvidas nas diferentes etapas.

Durante a realização das simulações, o modo automático de dimensionamento das malhas foi avaliado. Os dimensionamentos automáticos resultaram em tamanhos de malhas entre 1,8 e 3,5 mm. Contudo, visando prover maior qualidade aos resultados da simulação considerando os recursos computacionais disponíveis (Microcomputador Portatil Dell Vostro 5471, Core i7-8550U, RAM 8GB, HDD 1TB) todas as malhas foram configuradas manualmente em 1,0 mm, ou seja, o que permitiu obter resultados da simulação com maior precisão.

O FloEFD emprega o modelo de turbulência modificado κ - ϵ para análises das interações entre partículas e fluxo gasoso [66]. Do ponto de vista prático, em relação ao uso do FloEFD, é necessário apenas configurar: tipo de gás, vazão volumétrica, material da partícula, diâmetro da partícula, tipo de reflexão durante a colisão com as paredes e rugosidade da superfície da parede. Essas parametrizações permitiram efetuar a simulação indicada na Figura 14.

Na Figura 83 é ilustrada a tela inicial para o assistente de simulação:

Figura 83 – Primeira tela do assistente de simulação (Wizard) do FloEFD V.16.

FONTE: Autora.

O passo-a-passo para configuração das simulações é detalhadamente descrito no tutorial e nos documentos [52] de apoio ao uso do FloEFD², o qual foi desenvolvido para ser usado em conjunto com o Solid Edge de forma orientada a objetos por meio de uma interface intuitiva e fácil de usar, visando aumentar a eficiência da execução de simulações na academia e na indústria.

As seguintes tabelas: Tabela 1, Tabela 2, Tabela 5 e Tabela 6 mostram os principais parâmetros configurados em cada simulação.

O próprio assistente de simulação do FloEFD define o domínio computacional apropriado para simulação visando simular o menor volume possível que englobe toda geometria simulada. Após a apresentação do domínio, este pode ser manualmente ajustado pelo usuário por meio de arrastar e soltar as setas de cada face do domínio. Durante todas as simulações deste projeto, as definições de domínios computacionais definidas pelo assistente de simulação foram mantidas. Veja Figura 84:

² <https://www.mentor.com/products/mechanical/floefd/floefd-solid-edge/>

Figura 84 – Detecção do domínio computacional pelo assistente de simulação.

FONTE: Autora.

O domínio dos fluidos é definido por meio de clicar com o *mouse* nas faces de entrada e saída da geometria por onde deve ser estudado o fluxo, veja Figura 85:

Figura 85 – Exemplo de seleção da face de entrada de fluxo no tubo de alumina, por meio do assistente de simulação.

FONTE: Autora.

Por padrão, o assistente já define a dimensão do menor elemento de malha, após o sistema analisar os efeitos de cantos, raios de curvas etc. sobre o resultado da simulação [52]. Por outro lado, neste trabalho, a dimensão mínima do menor elemento de malha foi sistematicamente alterada para 1,00 mm em todas as simulações. A justificativa desta alteração é que apesar de esta modificação resultar em maior custo computacional durante a simulação (tempo e memória), os estudos das transições de temperaturas, pressões e vazões observadas pelas variações de cores puderam ser analisados com maiores detalhes. Veja Figura 86:

Figura 86 – Configuração da malha (mesh) por meio do assistente de simulação.

FONTE: Autora.

A partir da definição das faces de entrada e saída dos fluídos, e parâmetros acima descritos, os critérios de convergência (*goals*) foram definidos, visando convergir para pressões e temperaturas médias. Os critérios de convergência são definidos, apenas por meio de seleção de quais parâmetros devem ser monitorados pelo simulador visando parada da simulação após detectada a convergência, conforme descrito previamente em PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS. Veja Figura 87:

Figura 87 – Selecionamento dos critérios de convergência.

FONTE: Autora.

A porosidade do SiC (conforme discutido sobre a Figura 15) foi definida por meio da seleção do volume ocupado pelo SiC e por meio da definição do material e suas propriedades, conforme disponível na lista de materiais do FloEFD. Veja Figura 88:

Figura 88 – Definição da porosidade do SiC.

FONTE: Autora.

De maneira análoga, a câmara de decomposição assistida por plasma foi simulada usando o assistente de simulação. Exceto o aço inox 310S que não estava disponível para simulação acadêmica e, portanto, foi simulado como aço inox 302 (que não apresenta diferenças significativas em termos de condutividade térmica), os demais materiais todos foram encontrados na base de materiais do FloEFD. Veja Figura 89:

Figura 89 – Vista do domínio computacional e vazão de gás configurada na câmara de plasma.

FONTE: Autora.

Todos os parâmetros listados nas tabelas: Tabela 1, Tabela 2, Tabela 5 e Tabela 6 foram inseridos nas simulações por meio do assistente de simulações (*Wizard*) durante a sequência de tópicos da árvore de projetos.

Durante este trabalho, foi realizado o uso do assistente de simulação do FloEFD e os resultados obtidos foram confrontados com resultados experimentais, o que demonstrou suficiente concordância para os propósitos deste trabalho. A discussão detalhada dos modelos baseados em Navier-Stokes acoplada às equações de conservação de calor e massa, foge do escopo do presente trabalho.