

Influência da Concentração da Mistura Gasosa no Desempenho de um Laser de CO₂-Tea Compacto

W. Miyakawa, M. F. Gama Lobo, A. M. dos Santos e N. A. S. Rodrigues

*Instituto de Estudos Avançados - Centro Técnico Aeroespacial
Caixa Postal 6044, 12231-970, São José dos Campos, SP, Brasil*

Recebido em 5 de Fevereiro 1998

Using an OXYNOS 100 O₂ gas analyser and a BINOS 100 dual channel CO and CO₂ gas analyser, the concentration variation of a compact sealed CO₂-TEA laser gas mixture was monitored. From a new mixture gas fill and the laser operating at 40 pulses per second without coupling a catalytic system, in order to reconvert the carbon monoxide formed during the discharge process, it was observed a reduction of 60% in the average laser power as a consequence of the dissociation of 34% of the initial CO₂ concentration. With the catalytic system, both the average laser power and the CO₂ concentration lowered only 10% of their initial values.

Com o auxílio do analisador de concentração de O₂ OXYNOS 100 e do duplo analisador BINOS 100, para CO e CO₂, monitorou-se a variação de concentração da mistura gasosa de um laser de CO₂-TEA selado e compacto. A partir de uma carga nova de mistura e operando-se o laser a uma taxa de repetição de 40 pulsos por segundo, sem o acoplamento de um sistema de catálise para recombinar o monóxido de carbono formado no processo de descarga, observou-se uma redução de 60% na potência média do laser, devido à dissociação de 34% da concentração inicial de CO₂. Com o sistema de catálise, tanto a potência média do laser quanto a concentração de CO₂ diminuíram apenas 10% de seus valores iniciais.

Introdução

A análise de concentração de gases é um tema comum a diversos ramos de trabalho. Tanto em aplicações de caráter mais prático, como na medicina e na indústria, quanto em pesquisa científica, essa análise tem por objetivo, basicamente, melhorar o controle e a eficiência de processos.

Particularmente no caso de um laser de CO₂-TEA, que utiliza uma mistura gasosa padrão, composta de CO₂, N₂ e He, na proporção de 1:1:8, o conhecimento da concentração dos gases é importante pois:

- a correta concentração desses gases está diretamente ligada a eficiência de funcionamento do laser;
- o oxigênio formado durante o processo de descarga, devido à dissociação do CO₂, é prejudicial à descarga difusa ("glow discharge"), pois favorece a ocorrência de arcos voltaicos, que inibem a ação

laser;

- num sistema selado, desacoplado de sistemas (reatores de catálise) que recuperem a mistura através da recombinação de CO e O₂ é possível determinar os níveis de concentração a partir dos quais o laser deixa de ser eficiente;
- o desempenho dos reatores de catálise e a dinâmica da variação de concentração dos gases durante o funcionamento do laser também podem ser monitorados.

Assim, neste trabalho, é apresentada uma avaliação quantitativa da variação de concentração da mistura gasosa de um laser de CO₂-TEA compacto e selado, com e sem o acoplamento de um reator de catálise.

Para uma melhor compreensão da cinética de variação de concentração dos gases no laser de CO₂-TEA, inicialmente, será feita uma breve apresentação do processo de degradação da mistura, bem como do princípio básico do mecanismo de catálise para a oxidação de

monóxido de carbono. Posteriormente, será descrita a montagem experimental utilizada, envolvendo desde o laser, que foi construído nos laboratórios do próprio IEAV/CTA, até os analisadores de gases, adquiridos especificamente para este trabalho. Os resultados obtidos serão, então, mostrados e discutidos.

Cinética de Gases Num Laser de CO₂-TEA

Além do pulso de laser, cada descarga elétrica difusa entre os eletrodos gera, também, uma pequena quantidade de oxigênio e monóxido de carbono, provenientes da dissociação do CO₂, e mais alguns compostos de nitrogênio (NO, NO₂, N₂O, etc.). Embora a dissociação ocorra em somente 0,1% a 0,3 % da concentração total de CO₂ [1], a eletronegatividade do oxigênio é suficientemente forte para atrair elétrons, tanto de pré-ionização quanto da descarga principal. Essa concentração de carga negativa em torno das moléculas de oxigênio, dispersas em pontos diversos do volume ativo, resulta no estabelecimento de caminhos preferenciais para a descarga elétrica, que ao invés de difusa, passa a ser localizada, na forma de arco voltaico. De fato, este é um fator que restringe significativamente o número de pulsos por carga selada de mistura gasosa num laser de CO₂-TEA.

Como a troca constante dessa mistura é particularmente dispendiosa, devido à alta concentração de He em sua composição, torna-se necessária a utilização de um sistema que recupere a mistura gasosa. Esforços já foram feitos nesse sentido, por exemplo, adicionando-se CO e H₂ na mistura [2,3] e introduzindo-se um tempo de retardo entre a pré-ionização e a descarga principal [4]. Aqui, por simplicidade, optou-se pela utilização de catalisadores que induzem a oxidação de monóxido de carbono [1,5-7].

O mecanismo de catálise para a oxidação de monóxido de carbono [8] é regido, fundamentalmente, por dois processos básicos: a dissociação superficial e a difusão superficial. O primeiro está relacionado com a energia necessária para dissociar-se uma molécula. Essa energia é menor numa superfície metálica pois as espécies dissociadas podem ligar-se mais facilmente a essa superfície do que em ambientes líquidos ou gasosos. O segundo representa a mobilidade dos átomos ou moléculas ao longo da superfície, mesmo quando fortemente ligados a ela.

No caso específico da oxidação do monóxido de carbono, certos metais, como a platina, o paládio ou o ródio, são aquecidos a temperaturas apropriadas para que as moléculas de oxigênio possam extrair, da energia térmica do metal, a energia necessária para a dissociação. Os átomos de oxigênio dissociados dessa forma são, então, adsorvidos pelo próprio metal, bem como as moléculas de monóxido de carbono dissociadas na descarga. A difusão superficial, por sua vez, encarrega-se de movimentar as duas espécies ao longo do metal até que ambas colidam entre si, formando dióxido de carbono novamente. Esta recém-formada molécula escapa da superfície metálica, de sorte que possa ser reutilizada no laser.

Arranjo Experimental

Primeiramente, construiu-se um laser de CO₂-TEA convencional [9], de tamanho compacto e com capacidade de operar a taxas de até 120 pps (pulsos por segundo), em regime selado. Este laser está montado numa câmara de descarga de formato semicilíndrico, entre um ventilador tangencial e um trocador de calor. Possui 28 cm³ de volume ativo, delimitado por um par de eletrodos, um dos quais de latão e o outro, de alumínio, e ladeados por um sistema de pré-ionização por ultravioleta. Este laser apresenta, como principal característica, um alto grau de reprodutibilidade do perfil temporal do pulso de potência a alta repetição, fornecendo pulsos com 800 kW de potência de pico, 100 ns de largura e cerca de 115 mJ de energia [10].

A este laser foi acoplada uma bomba de foles metálicos para recirculação de mistura, um reator de catálise [11], um trocador de calor e um conjunto de analisadores de gás, como mostra a Figura 1. O reator utiliza um catalisador de escapamento de automóvel, fabricado pela Volkswagen alemã, e pode ser acionado ou desligado conforme a necessidade, sem interferir no funcionamento do sistema como um todo. Os analisadores de gases OXYNOS 100, que mede a concentração de O₂ e BINOS 100, que mede, simultaneamente, as concentrações de CO e CO₂, ambos fabricados pela *Leybold-Heraeus* serão descritos a seguir.

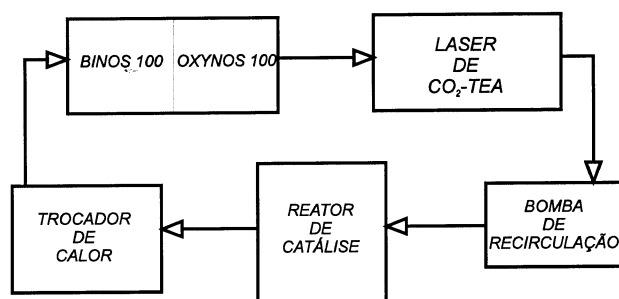


Figura 1. Diagrama esquemático do arranjo experimental.

OXYNOS 100

O OXYNOS 100 é um analisador de gás que monitora, em regime contínuo, a concentração de oxigênio numa mistura gasosa. É dotado de faixa de concentração ajustável, na região de 0-5%, 0-10%, 0-25%, 0-50% e 0-100%, e sua análise é feita a partir das propriedades paramagnéticas da molécula de oxigênio [12].

O aparelho é constituído, basicamente, de um forte ímã permanente, uma câmara de análise, um circuito elétrico de processamento e um sensor de temperatura. No interior desta câmara estão presentes: uma fonte de luz, um sistema fotodetector e uma montagem com um espelho e duas esferas de quartzo. Cada uma dessas esferas contém N_2 , que é um gás diamagnético, e está envolvida por uma espira. Um finíssimo fio de platina mantém suspensa a montagem, como mostra a Figura 2, de forma a permitir que todo o conjunto execute um movimento de rotação. Assim, quando as moléculas de oxigênio penetrarem na câmara de análise, uma resultante de forças magnéticas atuará sobre as esferas contendo N_2 , provocando uma rotação que deslocará de sua posição inicial de equilíbrio, não só o sistema espelho-esferas, mas, principalmente, a luz refletida pelo espelho. Uma corrente elétrica é, então, aplicada às espiras, de forma a retornar o conjunto à sua posição inicial. A intensidade dessa corrente elétrica é diretamente proporcional à concentração de O_2 .

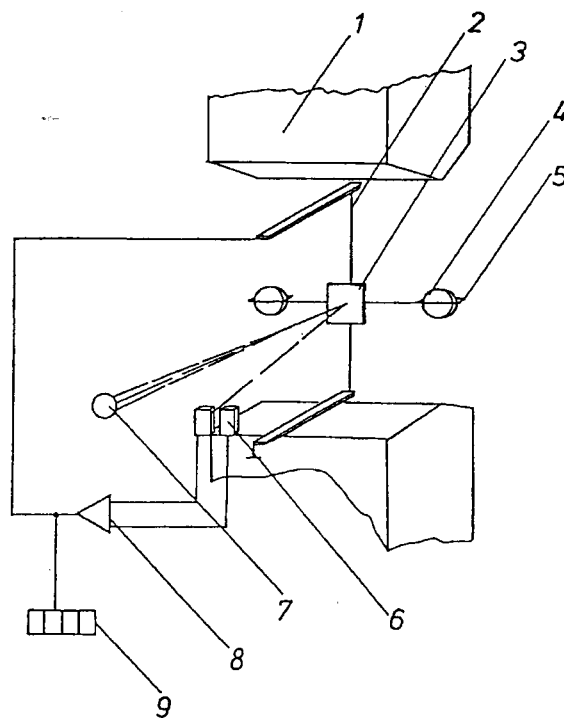


Figura 2. Diagrama esquemático do sensor do analisador OXYNOS 100, onde as partes numeradas correspondem a: 1-ímã permanente; 2-fio de platina; 3-espelho; 4-esferas de quartzo; 5-espiras; 6-fotodetector; 7-fonte de luz; 8-amplificador e 9-display.

BINOS 100

O analisador de gás BINOS 100, por sua vez, é dotado de duplo canal, o que permite o monitoramento simultâneo, também em regime contínuo, das concentrações de CO e CO_2 em uma mistura gasosa. Seu princípio de funcionamento tem por base a espectroscopia na região do infravermelho, ou seja, determinando-se o comprimento de onda da banda de absorção, caracteriza-se o tipo de gás e, medindo-se a intensidade de absorção, obtém-se a concentração desse gás [13].

Na realidade, o analisador BINOS 100 possui duas câmaras de análise, como mostra a Figura 3. Em cada câmara, um método diferente de análise é efetuado, dependendo da concentração e do tipo de gás a ser medido. Esses métodos, denominados correlação filtro-interferência e processo optopneumático, serão descritos a seguir.

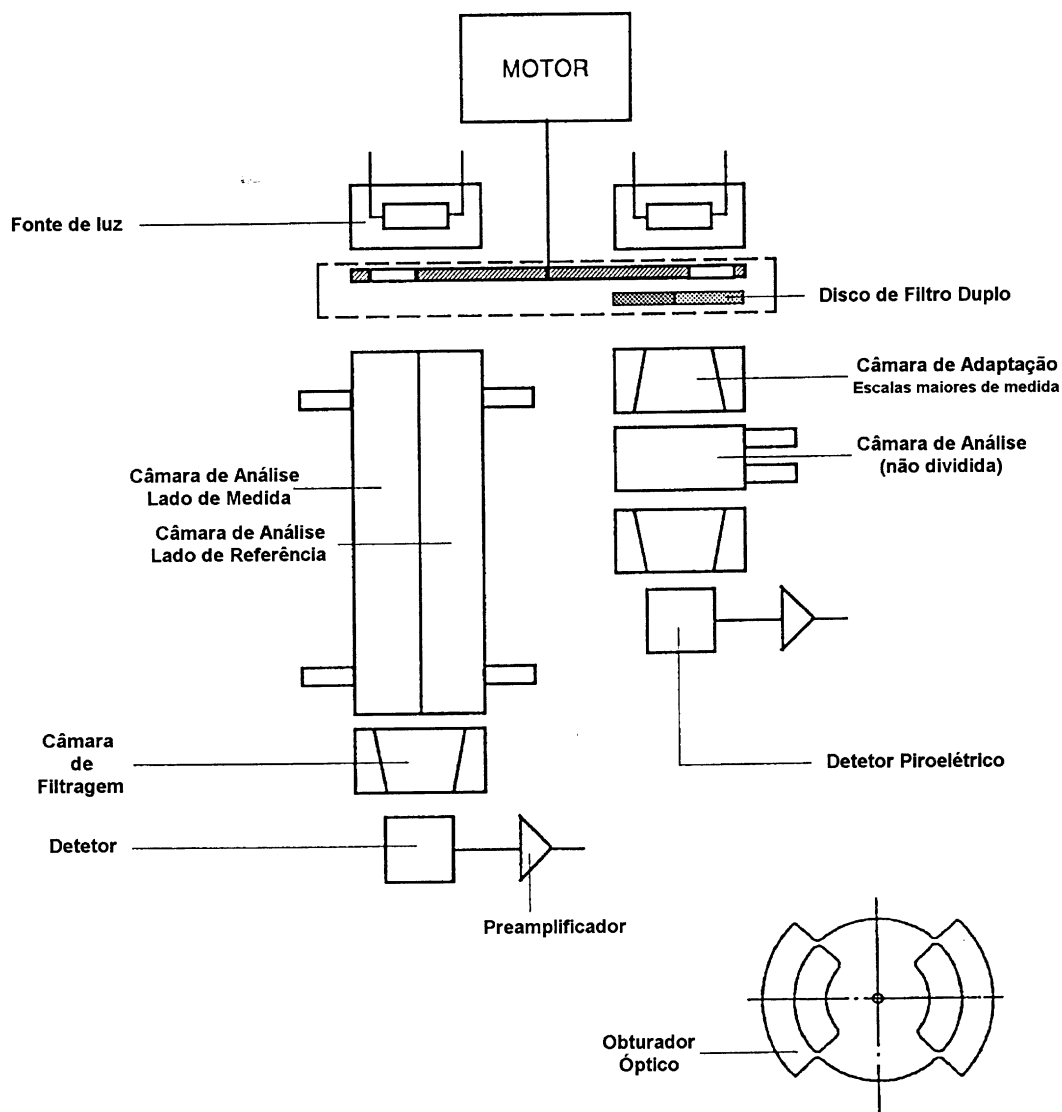


Figura 3. Diagrama esquemático do analisador de gás BINOS 100, mostrando as duas câmaras de análise.

Correlação Filtro-Interferência

Neste processo de medida, que corresponde ao lado direito da Figura 3, uma única (não dividida) câmara de análise é iluminada com luz filtrada, de modo alternado e sintonizado ou numa banda de absorção do gás ou numa banda tal que nenhum dos componentes da amostra de gás absorve.

A Figura 4, a seguir, mostra os espectros de trans-

missão do CO, do CO₂ e dos filtros utilizados no analisador BINOS 100 [13]. Note que existem filtros cujas bandas de transmissão coincidem com a banda de absorção ou do CO ou do CO₂. Além disso, um filtro adicional, utilizado como referência, possui sua banda espectral numa região em que nem CO nem CO₂ absorvem. De fato, a maioria dos gases de interesse não absorve na região espectral desse filtro de referência.

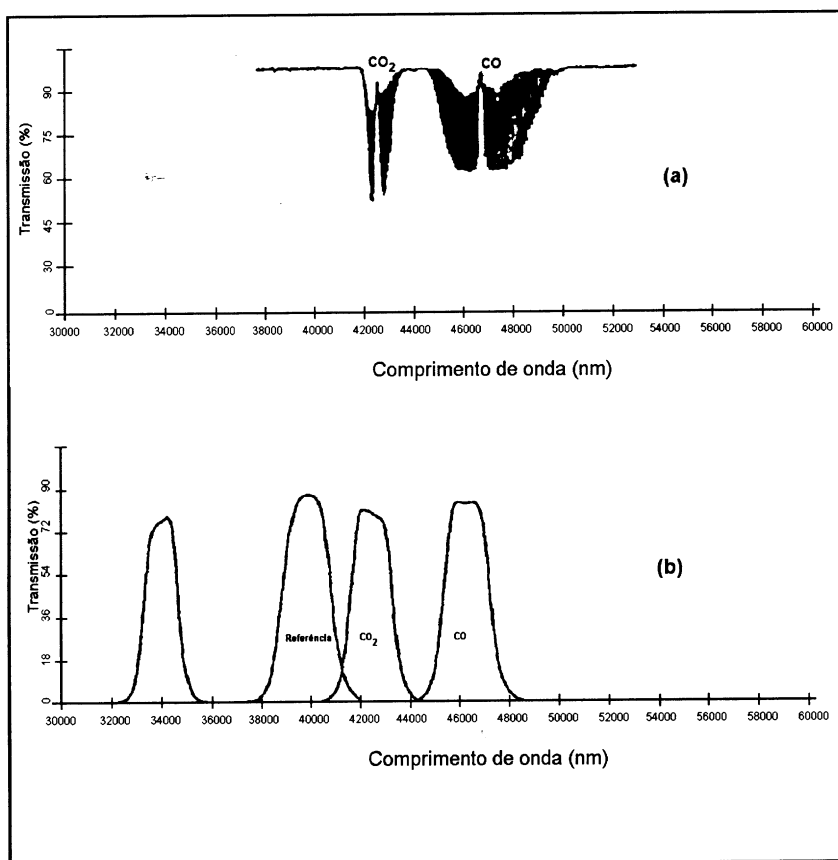


Figura 4. Espectros de transmissão do CO₂ e do CO (a) e dos filtros de interferência do analisador BINOS 100 (b). Um filtro cuja banda espectral não coincide nem com a do CO e nem com a do CO₂ é utilizado como referência pelo aparelho.

Assim, com o auxílio de um detetor piroelétrico, posicionado após a câmara de análise, é possível determinar-se o comprimento de onda absorvido pela amostra de gás.

Processo Optopneumático

No processo optopneumático, esquematizado no lado esquerdo da Figura 3, a câmara de análise é subdividida em duas partes: a parte de medida e a parte de referência. Uma fonte de radiação infravermelho ilumina, então, ambas as partes, de forma alternada, mas com a mesma intensidade.

Após a câmara de análise, a radiação passa por uma câmara de filtragem, em direção ao detetor pneumático. Esse detetor, por sua vez, possui duas câmaras conectadas entre si, uma delas de absorção, preenchida com um gás sensível à radiação infravermelho, e a outra, de compensação.

Ao incidir no detetor, a radiação infravermelho proveniente do lado de referência da câmara de análise pro-

voca uma expansão, por aquecimento, do gás contido na câmara de absorção do detetor, resultando num fluxo da câmara de absorção para a câmara de compensação. Por outro lado, a radiação proveniente do lado de medida da câmara de análise deve ter uma intensidade menor, uma vez que parte dessa radiação foi absorvida pelo gás que se deseja medir. Ocorrerá, então, uma compressão do gás contido no detetor e, consequentemente, o fluxo será no sentido contrário, isto é, da câmara de absorção para a câmara de compensação do detetor.

Dessa forma, com o auxílio de um microsensado de fluxo, estrategicamente posicionado no duto entre as duas câmaras do detetor pneumático, avalia-se a intensidade de absorção, que é proporcional à concentração do gás.

Com base no arranjo experimental esquematizado na Figura 1 e utilizando os analisadores de gás acima descritos, foram, então, feitos os ensaios de avaliação de

concentração da mistura gasosa de um laser de CO₂-TEA e cujos resultados serão apresentados a seguir.

Resultados

É interessante, inicialmente, avaliar como se comporta a variação de concentração da mistura gasosa de um laser de CO₂-TEA selado, mantendo-se desligado o

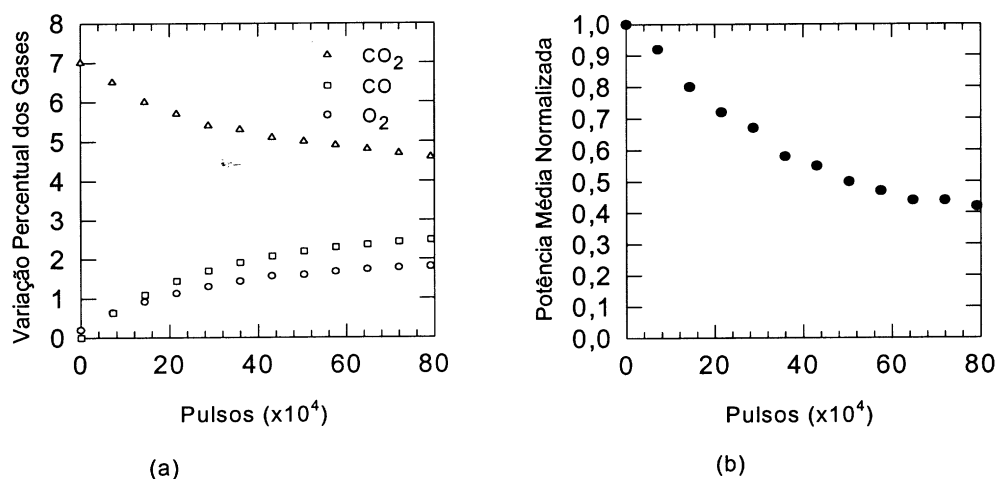


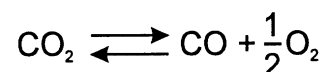
Figura 5. Variação Percentual dos Gases função do número de pulsos para uma carga nova de mistura gasosa, em um laser selado, sem catalisador e taxa de repetição de 40 pulsos por segundo.

Note que, embora a concentração inicial de CO₂ tenha sofrido uma redução de, apenas, 34%, a potência média emitida, após cerca de 800.000 pulsos, caiu para 40% de seu valor inicial. Neste momento, começaram a surgir arcos voltaicos no interior da câmara de descarga e isto se deve ao aparecimento de O₂ na mistura, conseqüente da rápida degradação do CO₂. Mesmo em pequenas quantidades, já a partir de 2% em volume, o oxigênio impede o bom funcionamento do laser de CO₂-TEA.

A Figura 6, a seguir, mostra os resultados obtidos repetindo-se o ensaio, desta vez com o reator de catálise ligado, mas mantendo-se a taxa de repetição em 40 pulsos por segundo e sempre partindo de uma carga nova de mistura gasosa. É interessante observar que tanto a concentração de CO₂ quanto a potência média emitida pelo laser sofreram uma redução de, aproximadamente, 10% em relação aos seus valores iniciais, embora essa redução tenha ocorrido após cerca de 500.000 pulsos para o gás e após 2.000.000 pulsos para a potência. Além disso, analisando-se a variação de concentração de O₂ e de CO₂, os dados indicam que, rapidamente, a

reator de catálise. Dessa forma, será possível conhecer-se a taxa de degradação da mistura e sua correlação com a potência média emitida pelo laser. Para isso, abasteceu-se o laser com uma carga nova de mistura gasosa e, operando-se a uma taxa de repetição de 40 pulsos por segundo, obtiveram-se os resultados mostrados na Figura 5.

situação de equilíbrio da reação química:



foi atingida. Pode-se, então, concluir que o reator de catálise está bem dimensionado para este laser, uma vez que o sistema consegue recombinar, praticamente, todo o oxigênio formado no processo de descarga.

Mas, se esse reator tem, de fato, capacidade de reverter todo o oxigênio, seria interessante verificar o que acontece quando introduz-se uma pequena quantidade de oxigênio na mistura inicial do laser. Para isso, primeiramente, foi feita uma “limpeza” no reator de catálise: preparou-se uma mistura contendo cerca de 300 torr de O₂ e 420 torr de mistura padrão para laser de CO₂ (1CO₂:1N₂:8He). Com o reator aquecido à temperatura de trabalho (~300°C), essa mistura circulou por todo o sistema durante, aproximadamente, 6 horas. O objetivo deste procedimento foi garantir que não haveria CO residual na superfície do catalisador. Após este processo de “limpeza”, adicionou-se 0,5% de O₂ numa carga nova de mistura gasosa do laser

e repetiu-se o experimento.

A Figura 7 ilustra os resultados obtidos. Observe que, enquanto a concentração inicial de CO_2 manteve-se, praticamente, inalterada ao longo dos 3×10^6 pulsos, as concentrações de CO e O_2 tenderam para valores finais semelhantes aos atingidos no ensaio em que não houve adição de oxigênio na mistura. A rigor, este comportamento já era esperado pois reforça o próprio conceito de catalisador, que é um agente que tem como função levar uma reação química mais rapidamente ao regime de equilíbrio.

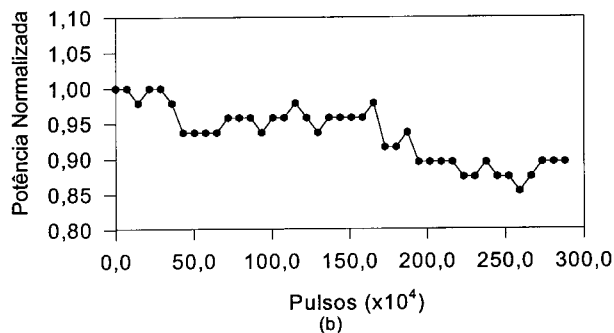
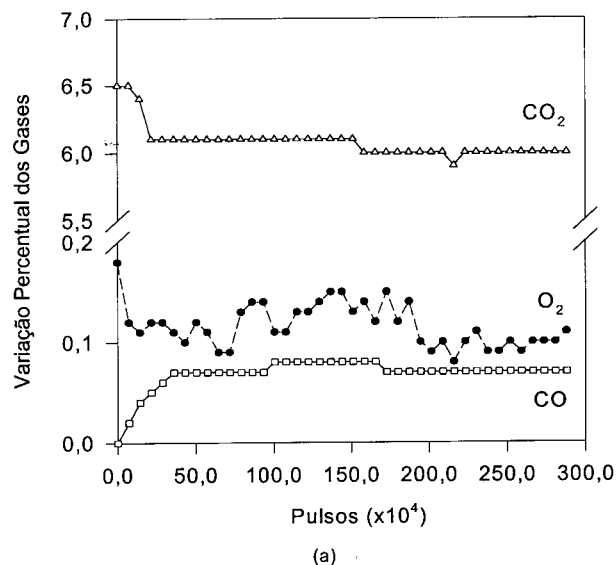


Figura 6. Variação Percentual dos Gases (a) e potência média Normalizada (b) em função do número de pulsos para uma carga nova de mistura gasosa, em um laser selado, com reator de catálise ligado e taxa de repetição de 40 pulsos por segundo.

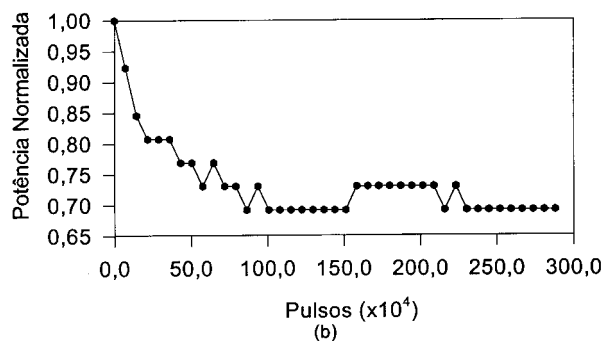
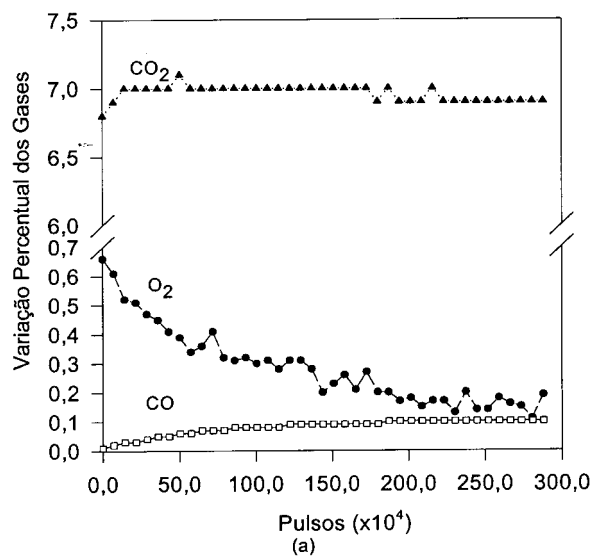


Figura 7. Variação Percentual dos Gases (a) e potência média Normalizada (b) em função do número de pulsos, adicionando-se cerca de 0,5% de O_2 em uma carga nova de mistura gasosa de um laser selado, com reator de catálise ligado e taxa de repetição de 40 pulsos por segundo.

Com relação à potência emitida, a redução foi mais rápida e intensa, estabilizando-se ao redor de 70% de seu valor inicial. Assim, para o laser propriamente dito, não houve vantagem em adicionar-se oxigênio na mistura.

Conclusão

Neste trabalho, apresentou-se uma análise da variação de concentração de O_2 , CO e CO_2 na mistura gasosa de um laser de CO_2 -TEA compacto e selado, com e sem o acoplamento de um reator de catálise. Essa análise foi feita com o auxílio de equipamentos apropriados, que permitem o monitoramento em regime contínuo, de sorte que a potência emitida pelo laser pôde ser registrada simultaneamente. Verificou-se que, para o laser selado e sem sistema de catálise, enquanto

a potência média decai, após 800.000 pulsos, para 40% de seu valor inicial, somente 34% do dióxido de carbono dissociou-se. Por outro lado, com o sistema de catálise ligado, a variação percentual tanto da concentração inicial de CO₂ quanto da potência de laser foi de apenas 10%, atingindo rapidamente a situação de equilíbrio e demonstrando que o reator de catálise está adequadamente dimensionado para o laser utilizado. Além disso, verificou-se que a adição de uma pequena quantidade de oxigênio na mistura inicial do laser não trouxe nenhuma vantagem no que se refere à operacionalidade e à potência emitida.

Referências

1. A. L. S. Smith, J. P. Sephton e G. Scott, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17**, 590 (1984).
2. A. L. S. Smith e B. Norris, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, 1949 (1978).
3. Paul W. Pace e Marc Lacombe, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14**, 263 (1978).
4. B. Norris e A. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **34**(6), 385 (1979).
5. D. S. Stark e M. R. Harris, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **11**, 316 (1978).
6. C. Willis e G. J. Purdon, *J. Appl. Phys.* **50**(4), 2534 (1979).
7. S. Sorem e G. Faulker, *Rev. Sci. Instrum.* **52**(8), 1193 (1981).
8. R. Gomer, *Sci. Am.* **247**(2), 92 (1982).
9. O. R. Wood, II, *Proceed. of the IEEE* **62**(3), 355 (1974).
10. W. Miyakawa, T. S. Lima e N. A. S. Rodrigues, *Nota Técnica IEAv-NT009/89 (Set/89)*.
11. W. Miyakawa, C. A. R. S. Walhbuhl, E. S. Albuquerque, J. B. Channes Jr., L. S. Nadir, T. S. Lima e N. A. S. Rodrigues, *Nota Técnica IEAv-NT004/91 (Jun/91)*.
12. OXYNOS 100, *Manual de Operação, Cat. No. 90 000 152, Ed. 06/91*.
13. BYNOS 100, *Manual de Operação, Cat. No. 00 064 522, Ed. 06/91*.