



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1007375-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1007375-2

(22) Data do Depósito: 06/01/2010

(43) Data da Publicação do Pedido: 15/07/2010

(51) Classificação Internacional: B01J 19/00.

(30) Prioridade Unionista: GB 0900083.7 de 06/01/2009.

(54) Título: APARELHO DE GÁS PARA A PRODUÇÃO E SEPARAÇÃO DE UM GÁS PRODUTO E UNIDADE DE ESTERILIZAÇÃO DE ÁGUA

(73) Titular: PERLEMAX LIMITED. Endereço: 40 LEAVYGREAVE ROAD, S3 7RD, SHEFFIELD, REINO UNIDO(GB)

(72) Inventor: WILLIAM BAUER JAY ZIMMERMAN; JAIME HUMBERTO LOZANO PARADA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 06/01/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 05/02/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**APARELHO DE GÁS PARA A PRODUÇÃO E SEPARAÇÃO DE UM GÁS PRODUTO E UNIDADE DE ESTERILIZAÇÃO DE ÁGUA**".

[001] A presente invenção refere-se ao desempenho de reações químicas em uma microescala usando plasmas. Em particular, ela se refere à geração de ozônio para diversas aplicações, incluindo uma em uma macroescala, para limpeza e a esterilização de água, por exemplo, em aplicações de tratamento de esgoto e outra em uma microescala, para análise química, entre outras aplicações. A presente invenção em outro aspecto também se refere, particularmente, à produção de hidrogênio a partir de água e sua separação subsequente de seu oxigênio coproduto.

[002] Em termos mais gerais, a presente invenção se refere à otimização de reatores de plasma em microescala, pelo que certas vantagens do ambiente da microescala podem ser exploradas e de modo que, apesar de estar na microescala, a produção em grande escala de alguns produtos pode ser obtida.

ANTECEDENTES

[003] A microescala não é definida, especificamente, mais, aqui usada, significa o emprego de dimensões entre 1 e 1000 microns. A microescala é de interesse em muitos ambientes, particularmente no campo analítico, onde possivelmente apenas pequenas quantidades de reagentes estão disponíveis.

[004] Plasmas são gases aos quais um campo elétrico é aplicado, dissociando moléculas do gás em íons carregados. Os íons podem ser empregados para um número de finalidades, embora seja uma propriedade bem-reconhecida dos plasmas que os íons são extintos, uma vez que eles colidem com superfícies, por exemplo, as superfícies do recipiente em que o plasma é formado, ou as placas dos eletrodos. Em consequência, os recipientes tendem a ser grandes e as

placas separadas por uma distância tão grande quanto possível, de modo que a energia colocada para criar íons não é perdida por uma extinção de íons.

[005] Essas grandes distâncias têm o efeito corolário que tensões elétricas aplicadas pelas placas têm que ser substanciais a fim de criar um campo elétrico suficientemente concentrado para formar o plasma desejado. Na verdade, a alta tensão requerida é, frequentemente, a razão pela qual plasmas não são empregados em muitas situações. Por exemplo, ozônio é produzido no plasma, mas o custo de produção usando essa técnica a torna não econômica para muitas finalidades, particularmente, tratamento de esgoto e esterilização de água, que é operação de valor relativamente baixo.

[006] O ozônio é conhecido para ser útil em duas aplicações, pelo menos. Uma primeira aplicação está na esterilização de água para ser bebida. Na verdade, ozônio é o material preferido para esterilização de água em muitos países, mas não no Reino Unido, onde considerações econômicas têm precedência. Desse modo, o processo de cloração, menos oneroso, é usado no Reino Unido para obter água potável. Contudo, o gosto aperfeiçoado da água esterilizada com ozônio poderia ser obtido, se um método efetivo em custo de produção de ozônio estivesse disponível. Isso poderia ser especificamente verdadeiro, se um mecanismo eficiente para distribuição do ozônio dentro da água também estivesse disponível.

[007] Uma segunda aplicação é em um reator. O ozônio é empregado para romper ligações de hidrocarbonetos de carbono-carbono não saturadas. Isso divide as moléculas grandes em menores. As moléculas menores podem ser identificadas e quantificadas por outras técnicas (tais como espectrometria de massa e cromatografia) e isso é identificando, potencialmente, da molécula maior original.

[008] Há, também, muitos usos de ozônio que são econômicos.

Por exemplo, o ozônio é usado no campo dos esterilizadores médicos e "limpadores" atmosféricos de fase gasosa (este último removendo bactérias, poeira, ácaros da poeira). Essas aplicações usam câmaras grandes de reator de plasma, que consomem energia.

[009] Um método de geração de ozônio com menos exigências de energia seria desejável. No campo do tratamento da água, se um método econômico de produção de ozônio pudesse ser desenvolvido, também seria desejável ter um método efetivo de distribuição para o ozônio na água que está sendo tratada.

[0010] O hidrogênio também é um gás útil. Ele pode ser produzido pela plasmólise de vapor. Contudo, a energia empregada em sua produção não deve ser tão alta que uma boa proporção dela não seja recuperável mais tarde em uma célula de combustível de hidrogênio, por exemplo. Na verdade, é bem-reconhecido que a produção de hidrogênio usando eletricidade gerada a partir da energia solar ou de outras fontes "livres" é um meio de "armazenar" a eletricidade para uso posterior, por exemplo, quando for necessário, mas quando a energia solar ou eólica tiver diminuído, temporariamente. Seria desejável ter um método de produção eficiente para o hidrogênio, bem como um mecanismo simples de separação para separá-lo do oxigênio, seu coproduto da plasmólise de vapor.

[0011] Reatores de microplasma são conhecidos [1,2]. Agiral *et al.* [1] se refere a reatores para decompor CO₂ e se refere à incorporação de nanotubos e nanofios como eletrodos. Lindner *et al.* [2] emprega microplasmas como um meio de reformar hidrocarbonetos, em particular, combustível de jato JP-8, para produzir hidrogênio para células de combustível de óxido sólido. Contudo, nenhum desses papéis discute realmente a economia das propostas.

BREVE SUMÁRIO DA DESCRIÇÃO

[0012] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção

é proporcionado um aparelho de ozônio para a produção de ozônio compreendendo:

um suprimento de um primeiro gás compreendendo oxigênio;

eletrodos com um espaço entre eles de menos do que 1 mm;

um conduto para levar o oxigênio da fonte através do espaço entre os eletrodos;

uma fonte de energia para aplicar uma tensão através dos eletrodos para dissociar o oxigênio e formar um segundo gás compreendendo ozônio; e

um conduto para suprimento do ozônio a uma saída.

[0013] De preferência, o dito aparelho de ozônio faz parte de uma unidade de esterilização para tratamento de água e ainda compreende um oscilador fluídico para oscilar o fluxo do dito primeiro e/ ou segundo gás e em que a dita saída compreende uma pluralidade de orifícios a serem submersos na dita água e com a finalidade de formar microbolhas de ozônio.

[0014] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, é proporcionado aparelho de hidrogênio para a produção de hidrogênio, compreendendo:

um suprimento de um terceiro gás compreendendo vapor; eletrodos com um espaço entre eles de menos do que 1 mm;

um conduto para levar o vapor da fonte através do espaço entre os eletrodos;

uma fonte de energia para aplicar uma tensão através dos eletrodos para dissociar o vapor para formar um quarto gás compreendendo uma mistura de oxigênio e hidrogênio; e

um conduto para fornecer o hidrogênio e o oxigênio para

uma saída.

[0015] De preferência, o dito aparelho de hidrogênio ainda compreende uma unidade de separação na forma de um oscilador fluídico para oscilar o fluxo dos ditos terceiro e/ou quarto gás e em que a dita saída compreende uma pluralidade de orifícios a serem submersos na água e para fins de formação de microbolhas dos ditos oxigênio e hidrogênio, pelo que a dita água se torna, de preferência, enriquecida com hidrogênio dissolvido.

[0016] Por exemplo, as disposições descritas no WO-A-2008/0/053174, cujos conteúdos são aqui incorporados através de referência, poderiam ser empregadas em associação com o aparelho de hidrogênio e ozônio aqui descrito.

[0017] Desse modo, de preferência, um desviador fluídico é disposto no segundo ou quarto fluxo de gás, conforme possa ser o caso, após a passagem entre os eletrodos, o desviador sendo dotado de um fluxo constante do dito gás e tendo duas passagens divergentes de um jato que o dito suprimento, pelo que o jato pode sair através da passagem, uma abertura de porta de controle em cada passagem, a qual, quando um fluxo sai da dita porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

[0018] De modo alternativo, um desviador fluídico é disposto no primeiro ou terceiro fluxo de gás, conforme possa ser o caso, antes da passagem entre os eletrodos, o desviador sendo dotado de um fluxo constante do dito gás e tendo duas passagens divergentes de um jato que o dito suprimento, pelo que o jato pode sair através da passagem, uma abertura de porta de controle em cada passagem, a qual, quando um fluxo sai da dita porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

[0019] De preferência, em qualquer caso, cada porta de controle é dotada de uma alça de retroalimentação da passagem em que a porta de controle se abre, pelo que o fluxo para cada passagem oscila.

[0020] De preferência, o dito suprimento de oxigênio é um suprimento de ar. De preferência, o dito ozônio é uma mistura de ozônio e oxigênio não convertido e quaisquer outras inclusões no suprimento de oxigênio.

[0021] Onde o desviador está antes dos eletrodos, de preferência, cada passagem divergente tem um dito par de eletrodos com ela associados, cada um convertendo o fluxo de pulsação em cada passagem no plasma.

[0022] De preferência, cada passagem divergente termina por uma roseta, compreendendo um primeiro condutor redondo, tendo uma abertura central em que a dita passagem divergente se abre, um aro fendido, um segundo condutor redondo espaçado do dito primeiro condutor e definindo com ele uma câmara em torno da dita abertura e ligado pelo dito aro, as fendas no dito aro definindo canais pelos quais gás que passa através da dita câmara sai da câmara.

[0023] De preferência, o dito aro é definido na borda de uma primeira cobertura de isolamento circular, em que é disposto o dito primeiro condutor, uma segunda cobertura de isolamento circular sendo proporcionada, em que está disposto o dito segundo condutor, a borda da dita segunda cobertura de isolamento circular se apoiando contra o dito aro para fechar as ditas fendas circunferencialmente e definir os ditos canais.

[0024] Uma unidade de esterilização a água pode compreender uma ou, de preferência, pelo menos duas e mais provavelmente, uma pluralidade maior das ditas rosetas dispostas em uma profundidade na água tal que a pressão do gás na câmara é sempre suficiente para impedir o ingresso de água na câmara e tal que microbolhas de ozônio saem do fluxo de pulsação dos ditos canais.

[0025] O hidrogênio é vinte e cinco vezes mais solúvel em água do que o oxigênio. Portanto, o emprego de microbolhas de uma mistura

de oxigênio e hidrogênio na água, onde a taxa de dissolução de um gás na bolha é dependente do quadrado do diâmetro da bolha pode resultar em uma concentração relativa de oxigênio e hidrogênio na bolha, quando ela alcança a superfície de, aproximadamente, 25:1. Isso significa que o hidrogênio está relativamente concentrado em solução na água para extração e uso subsequentes.

[0026] Contudo, em um terceiro aspecto, a presente invenção proporciona um aparelho generalizado para a produção de um gás produzido por meio de plasmólise de um gás reagente em um íon intermediário e reação subsequente do dito íon para dar o dito gás produto, o aparelho compreendendo:

um suprimento do dito gás reagente;

eletrodos com um espaço entre eles de entre 10 e 1000 microns;

um primeiro conduto para levar o gás da fonte através do espaço entre os eletrodos;

uma fonte de energia para aplicar uma tensão V através dos eletrodos para dissociar o gás reagente para um plasma compreendendo um íon intermediário; e

um segundo conduto para fornecer gás produto resultando de recombinação de íons intermediários para uma saída; em que

o tempo de reação T para alcançar 95%, de preferência, 99%, da conversão de equilíbrio do dito íon intermediário para o dito gás produto é menor do que o tempo de difusão ambipolar D_t para o volume dos íons para atravessar a distância de um eletrodo para o outro, estimada pela relação

$$D_t = d^2/D_a$$

[0027] onde d é distância de folga entre os eletrodos, ou o conduto na região dos eletrodos, qualquer que seja o menor e D_a é a difusividade ambipolar do plasma.

[0028] A difusividade ambipolar é uma qualidade bem-compreendida de um plasma, cujo valor é dependente de diversos parâmetros do plasma dados pela expressão

$$D_a = D_i (1 + T_e/T_i)$$

onde D_i é difusividade dos íons e a relação T_e/T_i é a relação de temperaturas de elétrons para íons. Basicamente, é a velocidade de difusão dos íons em um campo neutro, mas multiplicado por um fator devido à consequência do campo elétrico gerado pelo movimento dos elétrons do plasma.

[0029] De preferência, a tensão V é uma tensão alternada cuja frequência f de oscilação está entre $10/T$ e $1/(10T)$.

[0030] De preferência, a frequência f está entre $2/T$ e $1/(2T)$. A frequência de $1/T$ parece igualar, aproximadamente, o período de reação do sistema com os pulsos de tensão de energização. A frequência da tensão alternada pode estar entre 10 e 1000 Hz para um sistema típico, convenientemente, cerca de 100 Hz.

[0031] A vantagem da presente invenção em relação à produção de ozônio e hidrogênio é baseada na compreensão de que a velocidade de reação entre íons de oxigênio para formar ozônio (e prótons, para formar hidrogênio) é muito mais rápida do que a taxa de extinção dos íons de oxigênio e prótons pela colisão com as paredes do conduto e/ou os eletrodos. Em consequência, apesar da proximidade dos eletrodos com relação um ao outro (ou às paredes do conduto, se aquelas estiverem entre os eletrodos), a produção de ozônio ou hidrogênio, conforme possa ser o caso é grandemente não afetada. Além disso, dada a proximidade dos eletrodos na microescala, a tensão necessária para proporcionar resistência de campo elétrico adequada suficiente para dissociar oxigênio ou água é muito reduzida, significando que a despesa de gerar e confinar altas tensões de energia pode ser evitada.

[0032] Na verdade, de preferência, o aparelho opera na ou próximo da pressão atmosférica, o que também é tornado possível pela proximidade dos eletrodos. É uma qualidade conhecida dos plasmas que a tensão mínima em que um gás se dissociará é uma função de (Pd) , onde P é a pressão e d é a separação dos eletrodos. No estudo da plasmólise, essa relação é conhecida como curva de Paschen. Contudo, em geral as placas de eletrodos são separadas por dezenas de centímetros e assim, a fim de restringir a tensão a um nível gerenciável, na ordem de milhares de volts, a pressão empregada na plasmólise está perto do vácuo. Ainda, isso restringe gravemente o número de espécies ativas presentes, restringindo o rendimento desses sistemas, embora proporcione densidade de elétrons necessária com relação às moléculas a serem ionizadas. Contudo, os presentes inventores descobriram que, nas circunstâncias aqui definidas, não há exigência de condições perto da pressão do vácuo, nem tensões substanciais. Em consequência, dois elementos de custo significativo da plasmólise podem ser evitados, quer dizer, a necessidade de equipamento de geração de vácuo, por um lado, e a necessidade de equipamento de geração de vácuo, por outro.

[0033] Além do custo do primeiro, evitá-lo também resulta em uma concentração muito maior de gás reagente estando presente entre os eletrodos. Também, com relação ao último, a prevenção da alta tensão tem o efeito de redução do consumo de energia, assim, tornando o processo efetivo em custo de energia. A densidade de elétrons necessária é mantida simplesmente porque a densidade do campo elétrico pode ser aumentada relativamente em virtude da pequena separação dos eletrodos e mesmo em tensões relativamente baixas.

[0034] A presente invenção sugere que o uso de energia pode ser cortado por um fator de dez para a geração de ozônio. Na verdade, uma descarga de capacitância induzida em 170 V é suficiente para

manter um brilho constante em um plasma alimentado com oxigênio, operando em 60 Hz. Desse modo, muitos usos do ozônio para tratamentos químicos de mercadorias (dado que o ozônio é um poderoso agente de oxidação) onde, economicamente, ele não tem sido viável até agora, doravante pode se tornar econômico. De preferência, a tensão está entre 100 e 1000 V. Mais preferivelmente, está entre 150 e 450 V.

[0035] Em consequência, longe das grandes câmaras de plasmólise, a presente invenção propõe câmaras de plasmólise em microescala, pelo menos para reações que ocorrem com rapidez suficiente para evitar os problemas associados com a extinção de íons na colisão com eletrodos ou paredes do recipiente.

[0036] Além disso apesar da operação em microescala, a presente invenção propõe multiplicar o aparelho de modo que o volume do gás produto produzido pode ser significativo. Desse modo, no tratamento de água, a produção de ozônio usando aparelho de acordo com a presente invenção pode ser substancial o bastante para esterilizar as exigências de água da população em geral. Em termos de produção de hidrogênio, hidrogênio suficiente pode ser produzido usando aparelho múltiplo de plasmólise de acordo com a presente invenção, para "armazenar" a eletricidade que poderia ser produzida, por exemplo, através de turbinas eólicas, geradores solares, geradores de onda e semelhantes e quando estão produzindo mais eletricidade do que uma demanda corrente existente para o tempo de geração.

[0037] Colocado mais geralmente, em outro aspecto, a presente invenção proporciona aparelho de gás para a produção e a separação do gás produto, compreendendo:

um suprimento de gás reagente plasmolisável;

eletrodos, com um espaço entre eles de menos do que 1

mm;

um primeiro conduto para levar o gás reagente da fonte através do espaço entre os eletrodos;

uma fonte de energia para aplicar uma tensão através dos eletrodos para dissociar o gás reagente em um íon intermediário;

um segundo conduto para fornecer gás produto resultante da recombinação de íons intermediários em uma saída, em que o

o tempo de reação T para alcançar 95%, de preferência, 99% da conversão de equilíbrio do dito íon intermediário para o dito gás produto é menor do que o tempo de difusão ambipolar D_t para o volume dos íons para atravessar a distância de um eletrodo para o outro, estimada pela relação

$$D_t = d^2/D_a$$

onde d é distância de folga entre os eletrodos ou o conduto na região dos eletrodos, qualquer que seja menor, e D_a é a difusividade ambipolar do plasma;

um oscilador fluídico em um dos ditos primeiro e segundo condutos para oscilar pelo menos o fluxo de gás produto da dita saída;

uma fonte de líquido em que a dita saída se abre, pelo que microbolhas do dito gás produto são formadas no dito líquido, em que o dito gás produto é solúvel no dito líquido e é disposto de modo que a maioria do gás produto se dissolve no líquido antes que a dita bolha alcance a superfície do dito líquido.

[0038] O dito gás reagente pode ser oxigênio ou vapor, em cujo caso o dito gás produto é ozônio e hidrogênio, respectivamente. Em ambos os casos, o dito líquido, de preferência, é água.

[0039] De preferência, um circuito de acionamento cria um campo elétrico através dos eletrodos que gera o plasma, o circuito de acionamento compreendendo:

um primeiro estágio, para proporcionar uma tensão de CC selecionável v entre 1 e 50 volts;

um segundo estágio, para proporcionar um sinal de tempo na dita frequência f ; e

um terceiro estágio, compreendendo um transformador alimentado com a dita tensão selecionável v via um comutador que é comutado na dita frequência f e produzindo através dos ditos eletrodos uma tensão alternada na dita tensão V e frequência f .

[0040] De preferência, o circuito ainda compreende um quarto estágio, compreendendo uma rede de correspondência de impedâncias entre os ditos primeiro, segundo e terceiro estágios e os ditos eletrodos.

[0041] O dito circuito de correspondência de impedâncias permite que energia máxima seja distribuída para os eletrodos na tensão selecionada.

[0042] De preferência, o dito circuito de correspondência de impedâncias é uma ponte capacitiva/indutiva/resistiva através dos eletrodos.

[0043] De preferência, o primeiro estágio é acionado por alimentação de CA e compreende um transformador de queda de tensão e ponte de retificação proporcionando um regulador de tensão cuja saída é a dita tensão selecionável v .

[0044] Em outra aplicação, onde o tamanho também é um fator significativo, o dito aparelho compreende parte de um analisador, pelo que um suprimento de gás a ser analisado é misturado com ozônio gerado pelo aparelho para romper moléculas orgânicas complexas, envolvendo ligações de carbono-carbono não saturadas e detectando quantitativamente e identificando moléculas de carbono mais simples e/ou o nível de ozônio gerado e usado, para identificar as moléculas orgânicas complexas originais.

[0045] Esse analisador poderia ser empregado para detectar gases tóxicos. Os analisadores de gás, correntemente, são empregados

para segurança de instalações químicas. A presente invenção adiciona moléculas orgânicas complexas à relação de moléculas detectáveis de um sistema de sensores integrados. Sensores de plasma já existem que rompem moléculas, quase indiscriminadamente, mas a espectrografia (da espectrometria de fibras ópticas) pode ter dados extraídos para assinaturas/impressões digitais de moléculas orgânicas complexas. Contudo, a probabilidade de muitos falsos positivos limita a aplicação, uma vez que a faixa de moléculas orgânicas que têm os mesmos grupos funcionais redistribuídos de modo diferente é grande. A ozonólise, por outro lado, proporciona uma "pegada" mais clara da molécula original em virtude de suas moléculas se romperem apenas em pontos particulares. A contagem das partes na pegada, então, proporciona um conjunto de informações diferente. Como mais conjuntos de informações diferentes são obtidos, isso leva a menos falsos positivos, que são o maior problema com os detectores/alarmes de gás correntes.

[0046] O analisador pode incluir meios para detectar a quantidade de ozônio gerada pelo aparelho e restante não reagido.

[0047] De preferência, o sistema inclui um alarme quando moléculas complexas de um caráter particular são detectadas. Essas moléculas podem compreender elementos de explosivos e/ou elementos de materiais ilícitos, tais como fármacos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0048] Modalidades da invenção são ainda descritas aqui depois, a guisa de exemplo, com referência aos desenhos anexos, em que:

a figura 1 é uma ilustração esquemática de uma unidade de esterilização de água de acordo com a presente invenção;

a figura 2 é uma ilustração esquemática de um analisador de acordo com a presente invenção;

a figura 3 é uma ilustração de uma roseta para uso em um

unidade de esterilização similar àquela mostrada na figura 1;

as figuras 4a,b, 5a,b, 6a,b e 7a,b são vistas de plano e laterais, respectivamente, de componentes da roseta da figura 3;

a figura 8a é um diagrama de circuito de uma rede de correspondência de impedância para uso na energização dos eletrodos do sistema mostrado nas figuras 1 e 2 e a figura 8b é o detalhe B na figura 8a; e

a figura 9 é um esquema de reações de ozonólise típicas com um alqueno.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0049] Na figura 1, uma unidade de esterilização de água 10 compreende um gerador de bolhas de ozônio debaixo d'água 12 alimentado com gás de uma fonte 14 localizada acima do nível d'água 16. Uma bomba 18 pressuriza o gás, que é oxigênio puro ou, de preferência, ar, incluindo oxigênio. Um conduto 20 leva o ar contendo oxigênio-oxigênio para o gerador de ozônio 12, onde ele entra em qualquer uma das três portas 22, antes de passar através de uma câmara 28 entre dois eletrodos 24. Os eletrodos 24 estão contidos dentro da unidade 12, que é vedada para impedir o ingresso de água. Os eletrodos 24 são alimentados da superfície por uma rede de correspondência de impedâncias 26 descrita mais abaixo. O gás entre em uma câmara 28 aproximadamente na pressão atmosférica entre os eletrodos 24 e é ionizada para produzir para plasma. Um brilho distinto é produzido tendo o espectro de absorção de ozônio, mostrando que o plasma, na verdade, converte o oxigênio no suprimento de gás 14 em ozônio.

[0050] Em qualquer caso, a saída da câmara 24 é um suprimento de gás e sai em um jato 30, que é uma porta de suprimento de desviador fluídico 32. O jato de saída de gás 30 adere a uma de duas paredes 34 pelo efeito Coanda. Contudo, após um fluxo de momento preso à parede, uma derivação 36 retroalimenta algum do fluxo para a rele-

vante de um par de portas de controle 38. O fluxo da porta 38, que separa o fluxo da parede 34 em que a porta 38 sai e desvia aquele fluxo para a outra parede 34 contra a qual a seguir adere.

[0051] Em consequência, de cada saída 40 do desviador 32 há um fluxo de pulsação de gás que é dirigido para um gerador de bolhas 41. As saídas 40 alimentam, cada uma delas, uma série separada de aberturas 42 nos geradores de bolhas 41, protegidas por câmaras *plenum* de grande volume 44, de modo que as bolhas 46 saem por todas as aberturas 42 lado a lado. Em virtude do fluxo de pulsação, as bolhas se rompem em um volume muito menor do que de outro modo seria o caso. Detalhes adicionais do aspecto de geração de bolhas da presente invenção poderiam ser encontrados no WO-A-2008/053174, conforme mencionado acima.

[0052] Voltando agora à figura 2, um analisador 100 compreende um suprimento 14' de oxigênio ou gás contendo oxigênio 10 alimentado por uma bomba 18', aproximadamente, na pressão atmosférica em uma câmara 28' entre eletrodos 24'. Os eletrodos 24' são alimentados por uma rede de correspondência de impedâncias 26'. A saída contendo ozônio é misturada com gás para ser analisada, derivada de uma fonte 60 e alimentada por uma bomba 68. A mistura é fornecida por um conduto 70 para uma câmara de reação 72 e daí para uma ventilação de saída 74. Dentro da câmara de reação 72, várias análises são realizadas na mistura de reação via sondas 76. Os resultados dessas análises são alimentados a um processador 80 que, em tempo real, detecta, identifica e quantifica moléculas simples de carbono e compara as quantidades relativas daquelas detectadas contra quantidades relativas conhecidas, derivadas de moléculas complexas particulares, de modo a identificar, potencialmente, uma molécula complexa contida na amostra de gás 60. A figura 9 ilustra uma sequência de um alqueno com ozônio e os resultados potenciais dependendo da na-

tureza dos grupos R e R' na molécula inicial.

[0053] Uma das sondas 76 pode compreender luz laranja (em cerca de 600 nanômetros) emitida de LEDs integrados e um detector. Essa luz é absorvida pelo ozônio e, portanto, é indicativa do ozônio deixado não reagido na câmara de reação 72. Isso também é indicativo da concentração de compostos reativos na amostra 60. Na verdade, uma segunda sonda detectora de ozônio 76' pode ser proporcionada na saída da câmara de plasma 28' de modo que a quantidade de entrada de ozônio é conhecida.

[0054] A espectrometria de fibra óptica proporciona um meio seguro de quantificação dos fragmentos da molécula-alvo rompida por ozonólise, como espectrometria de massa. Potencialmente, as partes poderiam ser caracterizadas na fase gasosa por uma cromatografia de mobilidade de íons ou cromatografia de gás. Os fotodetectores podem prontamente ser embutidos em sensores integrados portáteis e cromatografia de gás em microchips tem sido relatada por pesquisadores no Imperial College London [3,4].

[0055] Contudo, uma disposição particularmente simples (não mostrada) emprega a mesma fonte 14' de gás para geração de ozônio que a do gás de amostragem a ser analisado. Por exemplo, o analisador 100 pode ser colocado em uma zona de segurança de um aeroporto ou outra área a ser monitorada. Moléculas de, ou associadas com, explosivos ou outros materiais ilícitos (tais como drogas e similares) podem evoluir de passageiros de seus pertences para a atmosfera e podem, portanto, ser detectadas.

[0056] Neste caso, o processador 80 nota uma quantidade média de linha de base de ozônio produzido pela câmara de plasma 28' e supõe que qualquer variação da mesma detectada pela sonda 76 é causada pela reação com moléculas complexas na amostra de ar. Em consequência, o analisador se torna autocalibrável com o tempo.

[0057] Nas modalidades antes mencionadas, os eletrodos podem ter cerca de 800 microns de afastamento e cerca de 1 centímetro de comprimento. Na verdade, eles podem ser parte de um microchip sob medida e ser microfabricado por eletrodeposição de cobre nas paredes laterais do centro do microcanal através de um comprimento de 1 cm, O mascaramento impede a deposição em outros lugares nas superfícies dos microcanais, particularmente o piso do microcanal. A fabricação foi a modificação de um chip Micronit de base padrão, produzido por MICRONIT MICROFLUIDICS BV, da Holanda.

[0058] Voltando à figura 3, uma disposição preferida alternativa para o gerador de ozônio 12 é onde os eletrodos 24 estão embutidos no gerador de bolhas 41', na forma de uma roseta. Aqui, uma cobertura redonda 90 é construída de material isolante e é dotada de um aro fendido 92, em que há numerosas fendas 94 dispostas em torno da periferia do aro 92. Dentro do aro 92 é disposto um condutor anular, fino, semelhante a disco, 96 que forma um dos eletrodos 24'. Uma segunda cobertura circular 100 tem um aro plano 102, mas contém um segundo disco condutor anular 106. A cobertura 100 é dotada de uma abertura central 110 para receber um suprimento de oxigênio de pulsação ou ar contendo oxigênio de uma de duas derivações 40' de um desviador fluídico (não mostrado).

[0059] Em uso, as coberturas 90, 100 são apoiadas uma na outra, com o aro fendido 92 se apoiando no aro plano 102 e, assim, circunscrevendo uma pluralidade de canais que irradiam para fora 94. A altura dos dentes 93 define a largura das fendas/canais 94 e é tal que a separação dos condutores 96, 106 é menor do que 1 milímetro. Conexões elétricas (não mostradas) conectam a rede de impedâncias correspondidas (não mostrada) com os condutores 96, 106 de modo que um plasma se desenvolve no espaço entre eles. Por causa do grande *plenum* definido pela câmara de plasma 28 entre os eletrodos 96, 106

a pressão atrás de cada um dos canais definidos pelas fendas 94 é igual. Isso assegura que a geração de bolhas é mesmo em torno da periferia da roseta 41'.

[0060] Conforme mostrado nas figuras 4a,b, 5a,b, 6a,b e 7a,b, as coberturas 90, 100 têm um diâmetro externo de cerca de 36 milímetros, com o aro tendo um diâmetro interno de 30 milímetros. Desse modo, o comprimento dos canais produzidos pelas fendas 92 é cerca de 3 milímetros de comprimento. A altura dos dentes 93 é cerca de 0,8 milímetro, assim, isso representa a separação entre os eletrodos 96, 106. Na verdade, a cobertura 100 tem uma cova rasa 101 de cerca de 0,2 milímetro de profundidade, a qual é a mesma que a espessura dos eletrodos 96, 106.

[0061] Essas dimensões são puramente exemplificativas e não são destinadas a limitar a invenção.

[0062] Uma fonte de plasma adequada 200 e seu circuito são mostrados na figura 8 e podem ser separados em três estágios maiores.

[0063] Um primeiro estágio 201 é um estágio de conversor de CC em que a energia principal é convertida em CC. A energia principal 203 é diminuída de 220 VAC até cerca de 18 VAC pelo transformador TX1 e, então, retificada por um retificador de ponte de onda completa 205 formado pela disposição de diodos de energia 1N4148 de trabalhos pesados, para fins gerais (D1, D2, D3 e D4). O trem de pulsos semelhantes a CC do retificador de ponte é filtrado por um grande capacitor eletrolítico C1 e alimentado para um regulador de tensão U1 (por exemplo, do tipo LM338T) através de seu pino "In". A escolha de um grande capacitor faz uma tensão de baixa ondulação bem-retificada. A saída do regulador (em seu pino "Out") é ajustada de 1,2 para 28 VDC via um potenciômetro R1 de 4,7 K Ω , conectado ao pino "Adj" do regulador U1. À medida que R1 aumenta em resistência, a

tensão de saída aumenta e, assim, a tensão intereletrodos de descarga de plasma pode ser controlada, conforme explicado mais abaixo.

[0064] O capacitor C2 é colocado perto do regulador de tensão exatamente como uma medida de precaução. Ele filtra ruído transiente que poderia ser induzido por campos magnéticos dispersos. O capacitor C4 aperfeiçoa a resposta transiente em altas frequências.

[0065] Um segundo estágio 207 é um estágio oscilador, em que a tensão de saída do estágio 201 de CC é alimentada para um regulador de tensão U2 de 12 VDC (do tipo LM7812) via resistor R3. Os capacitores C5 e C6 são colocados perto do chip U2, conforme recomendado na folha de dados do fabricante. O regulador U2 fornece um cronômetro T 555, para sua entrada (pino 8) com um 12 VDC constante (independente da saída do estágio 200). A disposição em torno do cronômetro 555 é realizada de acordo com a topologia recomendada pela folha de dados de fabricante e os valores dos resistores R4 e R5 e do capacitor C7 são calculados para uma frequência de trabalho em torno de 30 KHz e ciclo de trabalho de 50%.

[0066] Um terceiro estágio 209 é um estágio de elevação, em que a saída de sinal do pino 3 do cronômetro T é dividida por um divisor de tensão 211 formado pelos resistores R6 e R7, para proporcionar o sinal de porta para um MOSFET M1 de energia (do tipo IRFZ34), que comuta a corrente para um transformador elevador TX2. Quando o MOSFET M1 liga e desliga a corrente através do enrolamento primário de TX2 induz uma tensão no lado secundário no nível, especificado pela relação de voltas do transformador e a saída de tensão do estágio 201 e essa é aplicada através das placas de eletrodos 24.

[0067] Finalmente, o sinal de saída da fonte 200 é correspondido em impedância com o reator de plasma pelo circuito 213, mostrado em mais detalhes na figura 8b. Aquele compreende uma resistência R_i , uma indutância L_i e uma capacitância C_i e a disposição corresponde à

impedância dos eletrodos 24 com aquela do circuito 200, pelo que eficiência máxima e transferência de energia são obtidas. A tensão de saída pode ser elevada de 28 VDC até 1,5 KVAC com uma frequência de oscilação entre 1 e 1000 Hertz e a saída de corrente é em torno de 10 mA.

[0068] Os eletrodos 24 são separados por uma distância d , a qual, obviamente, é relevante com relação à resistência de campo entre eles e, portanto, ao desenvolvimento do plasma. Contudo, se o conduto conduzindo o gás reagente e o plasma for disposto entre as placas, conforme mostrado nas figuras 1 e 2, então, a dimensão d a ser usada na relação $D_t = d^2/D_a$ não é a distância entre os eletrodos, mas antes a dimensão interna do conduto. A razão para isso é que os íons se extinguirão nas paredes do condutor, de modo que o tempo de reação T , para alcançar a conversão de equilíbrio dos íons intermediários para o gás produto precisa ser menor do que o tempo de difusão ambipolar D_t , dado pela relação acima, usando a dimensão do condutor não os eletrodos. D_t é o tempo de difusão ambipolar para o volume dos íons para atravessar a distância de um eletrodo para o outro. D_a é a difusividade ambipolar do plasma. Incidentalmente, para fins práticos, 95% ou, de preferência, 99%, conversão de equilíbrio é empregada como o limite-alvo, uma vez que 100% de equilíbrio, provavelmente, nunca é alcançado.

[0069] Por toda a descrição e reivindicações desta especificação, as palavras "compreendem" e "contêm" e variações das palavras, por exemplo, "compreendendo" e "compreende" significam "incluindo, mas não limitado a" e não são destinadas a (e não o fazem) excluir outras porções, aditivos, componentes, inteiros ou etapas.

[0070] Por toda a descrição e reivindicações desta especificação, o singular envolve o plural, a menos que o contexto o requeira de outro modo. Em particular, onde o artigo indefinido é usado, a especificação

deve ser compreendida como considerando a pluralidade bem como a singularidade, a menos que o contexto o requeira de outro modo.

[0071] Aspectos, inteiros, características, compostos, porções químicas ou grupos descritos em conjunção com um aspecto particular, modalidade ou exemplo da invenção devem ser compreendidos como sendo aplicáveis a qualquer outro aspecto, modalidade ou exemplo aqui descritos, a menos que seja incompatível.

[0072] A atenção do leitor é dirigida a todos os papéis e documentos que sejam depositados simultaneamente com ou antes desta especificação em conexão com o presente pedido e que sejam abertos à inspeção pública com esta especificação e os conteúdos de todos esses papéis e documentos são aqui incorporados através de referência.

[0073] Todos os aspectos descritos nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) e/ou todas as etapas de qualquer método ou processo assim descritos, podem ser combinados em qualquer combinação, exceto combinações onde pelo menos alguns desses aspectos e/ou todas as etapas são mutuamente exclusivos.

[0074] Cada aspecto descrito nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) pode ser substituído por aspectos alternativos que sirvam à mesma finalidade, equivalentes ou similares, a menos que expressamente mencionado de outra forma. Desse modo, a menos que expressamente mencionado de outro modo, cada aspecto descrito é um exemplo apenas de uma série genérica de aspectos equivalentes ou similares.

[0075] A invenção não está restrita aos detalhes de quaisquer modalidades precedentes. A invenção se estende a qualquer um novo, ou a qualquer combinação nova, dos aspectos descritos nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) ou qualquer um novo, ou a qualquer combinação nova, das etapas de

qualquer método ou processo assim descrito.

Referências

1. Anil Agiral, K. Seshan, Leon Lefferts, J.G.E. (Han) Gardeniers "Microplasma Reactors with Integrated Carbon Nanofibers and Tungsten Oxide Nanowire Electrodes" - **The American Institute of Chemical Engineers**, Topical 5: IMRET-10: 10th International Conference on Microreaction Technology, April 9, 2008

2. Peter J. Lindner, Ronald S. Besser "Reforming of J.P.-8 in Microplasmas for Compact SOFC Power" - **The American Institute of Chemical Engineers**, Topical 5: IMRET-10: 10th International Conference on Microreaction Technology, April 7, 2008

3. de Mello,A.J., *On-chip chromatography: the last twenty years*, Lab on A Chip, 2002, Vol: 2, Pages: 48N - 54N, ISSN: 1473-0197.

4. Leandro Lorenzella, Antonella Benvenuto, Andrea Adamia,Vittorio Guarniera,Benno Margesina, Viviana Mullonia, Donato Vincenzi, "Development of a gas chromatography silicon-based microsystem in clinical diagnostics" Biosensors and Bioelectronics 20 (2005) 1968-1976.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho de gás para a produção e separação de um gás produto compreendendo:

um suprimento (14) de um gás reagente plasmolisável;

eletrodos (24) com um espaço entre eles;

um primeiro conduto (20) para levar o gás reagente da fonte através do espaço entre os eletrodos;

uma fonte de energia (26) para aplicar uma tensão através dos eletrodos para dissociar o gás reagente em um íon intermediário;

um segundo conduto (28) para fornecer gás produto resultante da recombinação dos íons intermediários para uma saída (42),

uma fonte de líquido (16) em que a saída se abre, pelo que bolhas (46) do gás produto são formadas no líquido; em que

o gás produto é solúvel no líquido e é disposto de modo que uma parte maior do gás produto se dissolve no líquido antes de as bolhas alcançarem a superfície do líquido;

caracterizado pelo fato de que:

o espaço entre os eletrodos (24) é menor do que 1 mm;

as bolhas são microbolhas;

o aparelho compreende ainda um oscilador fluídico (32) em um dos primeiro e segundo condutor (20, 28) para oscilar pelo menos o fluxo do gás produto da saída; e

o tempo de reação T para alcançar 95%, de preferência, 99%, da conversão de equilíbrio do íon intermediário para o gás produto é menor do que o tempo de difusão ambipolar D_t para o volume dos íons atravessar a distância de um eletrodo até o outro, estimada pela relação:

$$D_t = d^2/D_a$$

onde d é a distância de folga entre os eletrodos, ou o conduto na região dos eletrodos, o que for menor, e D_a é a difusividade

ambipolar do plasma.

2. Aparelho de gás, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás reagente é oxigênio ou vapor e o gás produto é, respectivamente, ozônio ou hidrogênio.

3. Aparelho de gás, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o líquido é água

4. Aparelho de gás, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é para a produção de ozônio, em que:

o suprimento (14) de um gás reagente plasmolisável é um suprimento de um primeiro gás compreendendo oxigênio;

o gás produto é um segundo gás compreendendo ozônio.

5. Aparelho de gás, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é para a produção de hidrogênio, e em que:

o suprimento (14) de um gás reagente plasmolisável é um suprimento de um terceiro gás compreendendo vapor;

o gás produto é um quarto gás compreendendo uma mistura de oxigênio e hidrogênio

6. Aparelho, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o aparelho de gás ainda compreende uma unidade de separação compreendendo a fonte de líquido sendo água e em que a saída compreende uma pluralidade de orifícios a serem submergidos na água e com a finalidade de formar microbolhas do oxigênio e hidrogênio, pelo que a água se torna, de preferência, enriquecida com hidrogênio dissolvido.

7. Aparelho, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o oscilador fluídico (32) é um desviador fluídico disposto no segundo fluxo de gás após a passagem entre os eletrodos, o desviador sendo alimentado com um fluxo constante do gás e tendo duas passagens divergentes (34) de um jato (38) que recebe o suprimento, pelo que o jato pode sair através de uma passagem, uma porta

de controle abrindo em cada passagem, que, quando um fluxo sai da porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

8. Aparelho, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o oscilador fluídico (32) é um desviador fluídico disposto no quarto fluxo de gás após a passagem entre os eletrodos, o desviador sendo suprido por um fluxo constante do gás e tendo duas passagens divergentes (34) de um jato (38) que recebe o suprimento, pelo que o jato pode sair através da passagem, uma porta de controle abrindo em casa passagem, que, quando um fluxo sai da porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

9. Aparelho, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que cada passagem divergente (34) tem um par de eletrodos com ela associados, cada uma convertendo o fluxo pulsante em cada passagem em plasma.

10. Aparelho, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que uma ou mais das passagens divergentes termina por uma roseta compreendendo um primeiro eletrodo condutor redondo tendo uma abertura central em que a passagem divergente se abre, um aro fendido, um segundo eletrodo condutor redondo espaçado do primeiro condutor e definindo uma câmara em torno da abertura e limitada pelo aro, as fendas no aro definindo canais pelos quais o gás que passa através da câmara sai da câmara, plasma sendo formado nos canais.

11. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o aro é definido na borda de uma primeira cobertura isolante circular na qual é disposto o primeiro condutor, uma segunda cobertura isolante circular sendo proporcionada em que é disposto o segundo condutor, a borda da segunda cobertura de isolamento circular se apoiando contra o aro para fechar as fendas circunferencialmente e definir os canais.

12. Aparelho, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que um desviador fluídico é disposto no primeiro fluxo de gás antes da passagem entre os eletrodos, o desviador sendo alimentado com um fluxo constante do gás e tendo duas passagens divergentes de um jato que recebe o suprimento, pelo que o jato pode sair através de uma passagem, uma abertura de orifício de controle em cada passagem, que, quando um fluxo sai da porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

13. Aparelho, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que um desviador fluídico é disposto no terceiro fluxo de gás antes da passagem entre os eletrodos, o desviador sendo alimentado com um fluxo constante do gás e tendo duas passagens divergentes de um jato que recebe o suprimento, pelo que o jato pode sair através de ambas as passagens, uma porta de controle se abrindo em cada passagem, que quando um fluxo sai da porta, desvia o fluxo para a outra passagem.

14. Aparelho, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que cada porta de controle é alimentada com uma alça de retroalimentação (36) da passagem no qual o orifício de controle se abre, pelo que o fluxo para cada passagem oscila.

15. Aparelho, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o suprimento de oxigênio é um suprimento de ar.

16. Aparelho, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o ozônio é uma mistura de ozônio e oxigênio não convertido e quaisquer outras inclusões na superfície de oxigênio.

17. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que um circuito de acionamento cria o campo elétrico através dos eletrodos que gera o plasma, o circuito de acionamento compreendendo:

um primeiro estágio (201), para proporcionar uma tensão

de CC selecionável v entre 1 e 50 volts;

um segundo estágio (207), para proporcionar um sinal de tempo na frequência f_1 ; e

um terceiro estágio (209), compreendendo um transformador (TX2) alimentado com a tensão selecionável v via um comutador (M1), que é comutado na frequência f_1 e produzindo através dos eletrodos (24) uma tensão alternada em tensão V_1 e frequência f_1

18. Aparelho, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a tensão V_1 é a tensão V .

19. Aparelho, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a tensão V é uma tensão alternada, cuja frequência f de oscilação fica entre $10/T$ e $1/(10T)$, em que a frequência f_1 é a frequência f .

20. Aparelho, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o circuito ainda compreende um quarto estágio, compreendendo uma rede de correspondência de impedância entre os primeiro, segundo e terceiro estágios e os eletrodos.

21. Aparelho, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o circuito de correspondência de impedância é uma ponte capacitiva/indutiva/ resistiva através dos eletrodos.

22. Aparelho, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o primeiro estágio é uma rede de CA acionada e compreende um transformador de queda de tensão e ponte de retificação alimentando um regulador de tensão cuja saída é a tensão selecionável v .

23. Unidade de esterilização de água caracterizada pelo fato de que compreende um aparelho como definido na reivindicação 7, onde a saída do aparelho é disposta para fazer bolhas através da água a ser esterilizada para formar microbolhas

24. Unidade de esterilização de água, de acordo com a rei-

vindicação 23, caracterizada pelo fato de que uma ou mais das passagens divergentes termina por uma roseta compreendendo um primeiro eletrodo condutor redondo tendo uma abertura central na qual a passagem divergente se abre, um aro fendido, um segundo eletrodo condutor redondo espaçado do primeiro condutor e definindo com ele uma câmara em torno da abertura e limitada pelo aro, as fendas no aro definindo canais pelos quais o gás que passa através da câmara sai da câmara, o plasma sendo formado nos canais, a unidade compreendendo uma pluralidade das rosetas dispostas em uma profundidade na água de modo que a pressão do gás na câmara é suficiente sempre para impedir o ingresso da água na câmara e de modo que microbolhas de ozônio saem do fluxo pulsante dos canais.

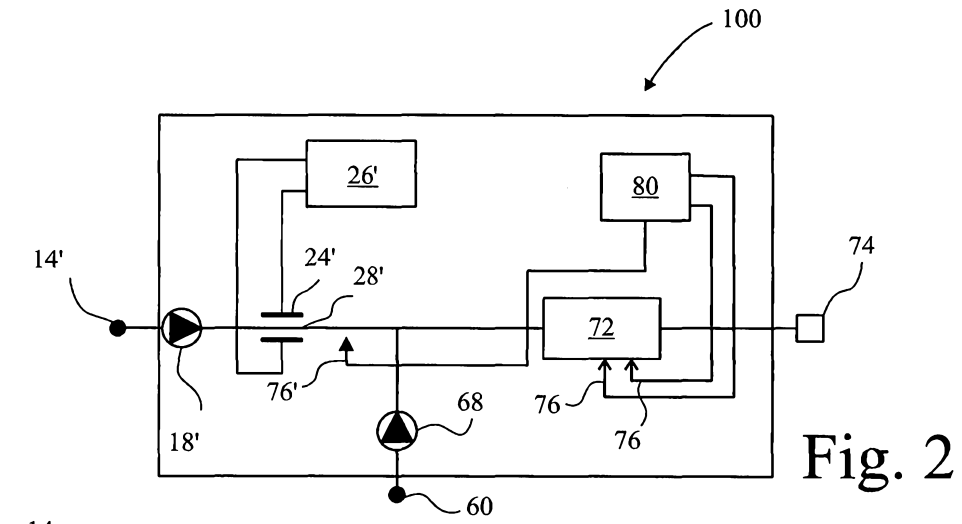


Fig. 2

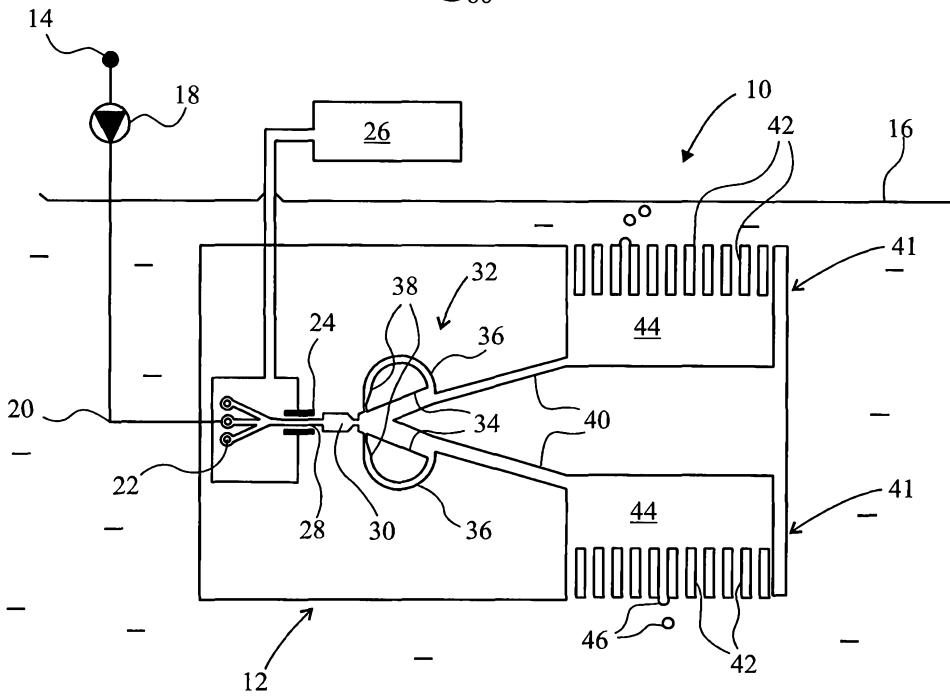


Fig. 1

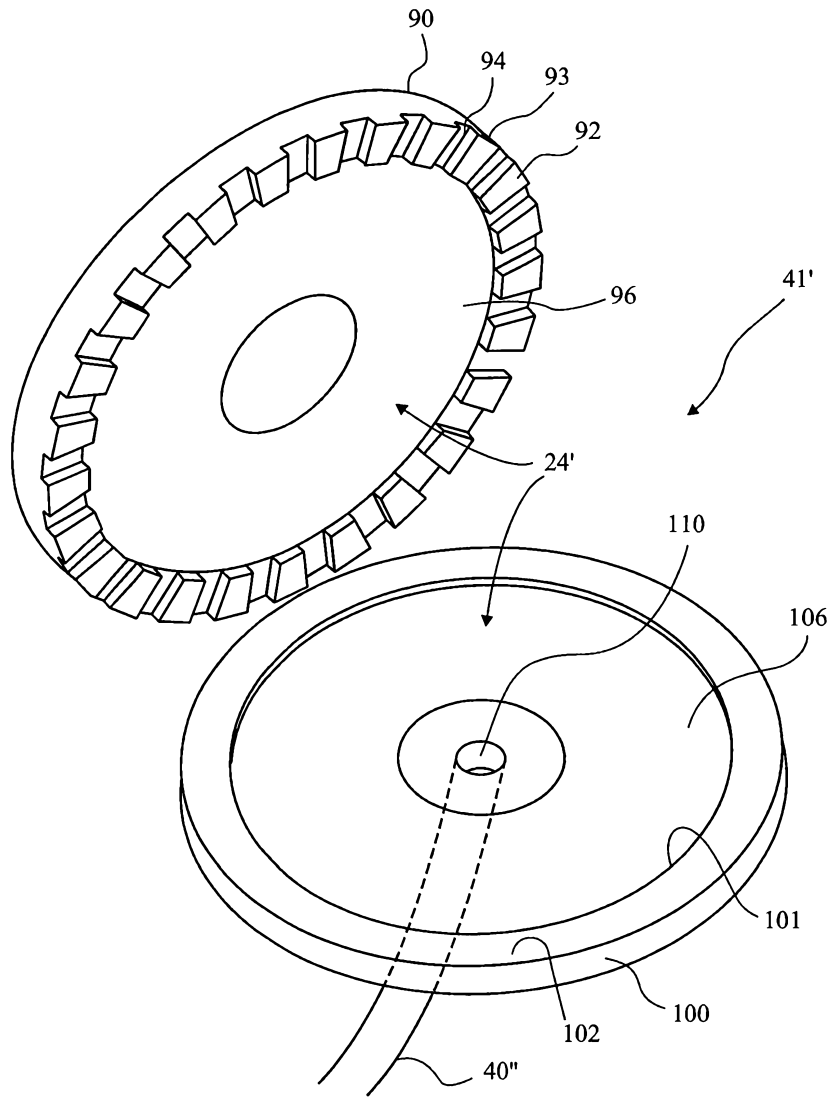


Fig. 3

Fig. 4a

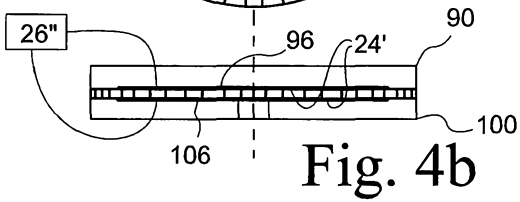
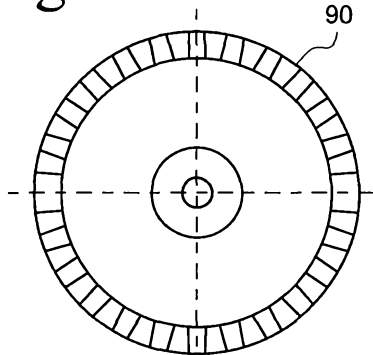


Fig. 4b

Fig. 5a

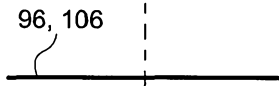
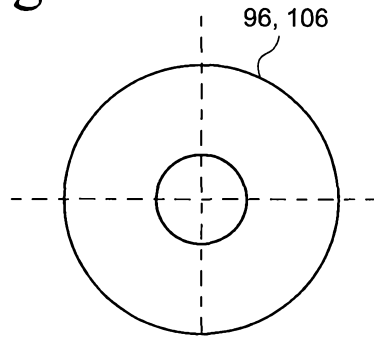


Fig. 5b

Fig. 6a

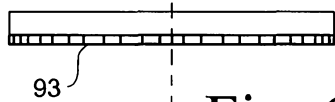
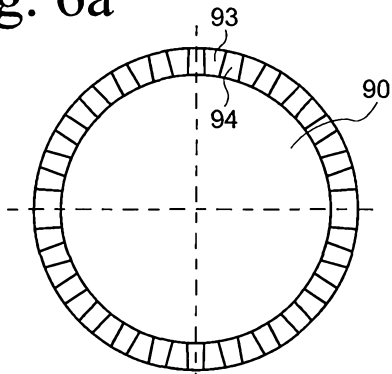


Fig. 6b

Fig. 7a

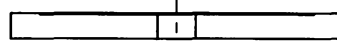
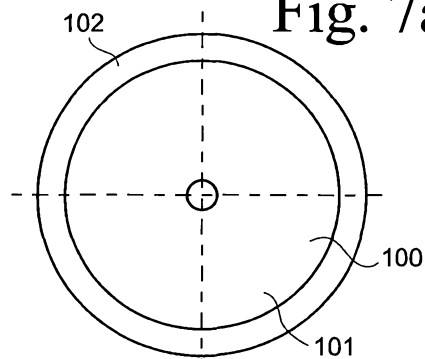


Fig. 7b

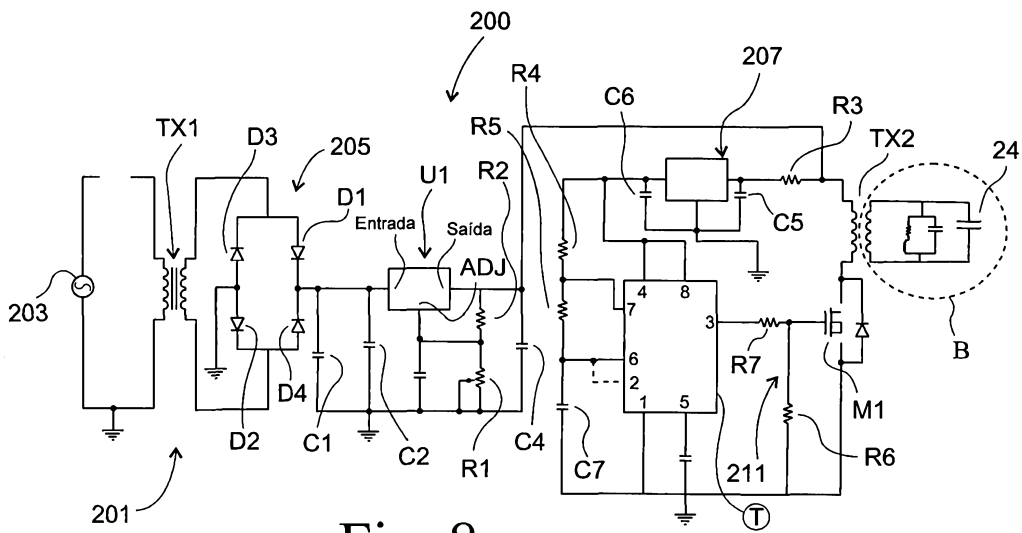


Fig. 8a

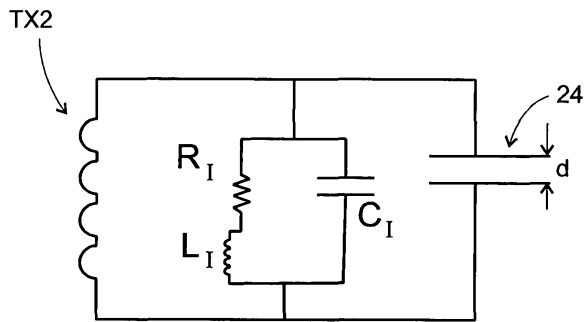


Fig. 8b

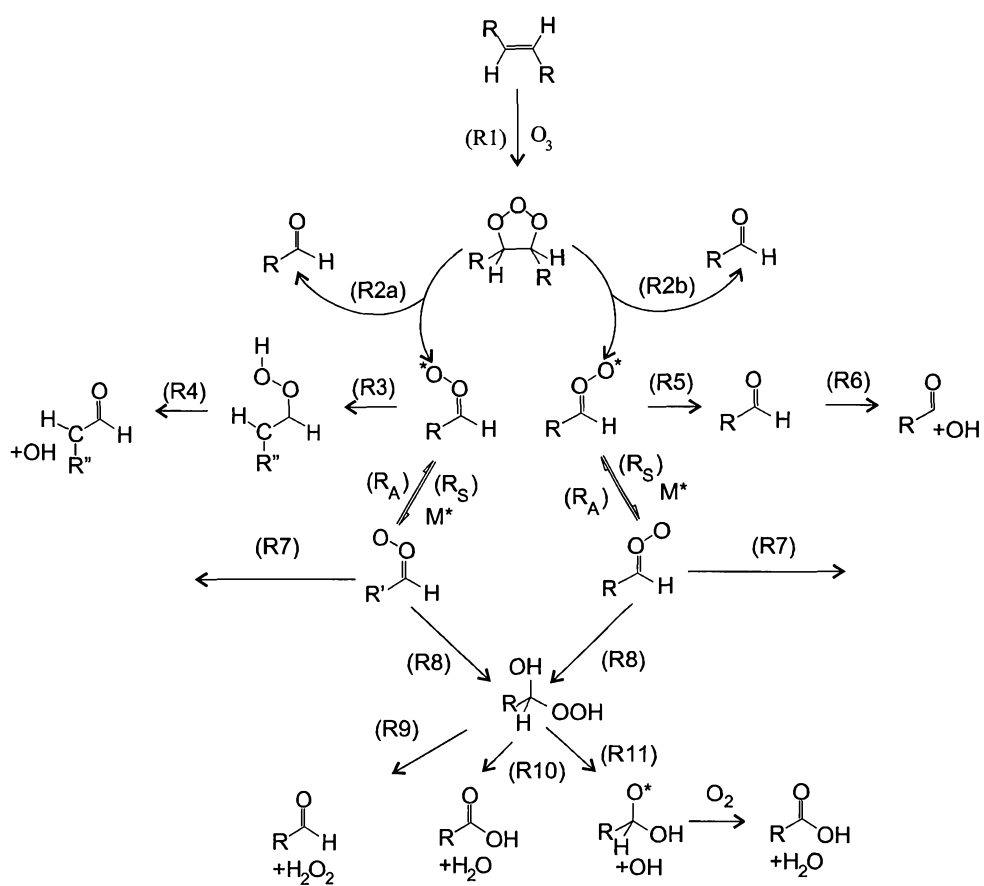


Fig. 9