



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES GERADAS EM REATOR DE
PLASMA DE AR ATMOSFÉRICO A BAIXA PRESSÃO POR
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA**

LUCAS DIAMANTARAS

Florianópolis
Novembro/2017

Lucas Diamantaras

**IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES GERADAS EM REATOR DE
PLASMA DE AR ATMOSFÉRICO A BAIXA PRESSÃO POR
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Nito A. Debacher

Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis
Novembro/2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer minha família, minha mãe Flora, meu pai Sidney, minha vó Isaura e minha irmã Mariana, que estiveram do meu lado e me apoiaram em todas as minhas escolhas. Obrigado pelo carinho e suporte e por acreditarem em mim.

A minha namorada, Ana por todos os momentos compartilhados. Nós passamos por muito nesses últimos três anos. Obrigado por estar sempre do meu lado, obrigado por tudo que me ensinasses e obrigado por sempre me ajudar a ser um homem mais forte, mais paciente e mais feliz.

Agradeço a todos os meus amigos, que são uma família para mim.

A todos do grupo do laboratório 214 por terem me recebido com tanto carinho e suporte desde o começo. Em especial, gostaria de agradecer aos colegas que se tornaram amigos, Marília, Rafael, Felipe Cassini, Driélle e Anna pelo companheirismo e risadas compartilhadas.

Agradeço ao Felipe Cassini, com quem aprendi muito. Obrigado por me iniciar dentro da pesquisa, acreditar no meu potencial e incentivar a fazer as coisas acontecerem.

Agradeço ao Rafael, que me ajudou e me apoiou quando mais precisei. Obrigado por contribuir muito para o meu aprendizado e também para a construção deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nito A. Debacher e ao Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli, pela oportunidade, suporte e toda orientação e aprendizado durante a pesquisa.

Finalmente, agradeço a UFSC e ao CNPq pela oportunidade.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 Plasma	13
2.2 Temperatura do plasma	13
2.2.1 Plasma frio	14
2.3 Espécies Reativas em Plasma Frio	14
2.4 Origem de Plasma para Aplicações Químicas	15
2.4.1 Descarga Glow	15
2.5 Plasma de ar Atmosférico	16
2.6 Espectroscopia de Emissão Ótica em Plasma	17
2.7 Espectroscopia Molecular	19
2.7.1 Níveis Vibracionais e Curva de Potencial	20
2.7.2 Nomenclatura e Simbologia dos Estados Eletrônicos	21
2.7.3 Sistemas de transições da molécula de nitrogênio	22
3. OBJETIVOS	24
3.1 Objetivo Geral	24
3.2 Objetivos Específicos	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Materiais e Equipamentos	25
4.2 Sistema de Plasma	25
4.3 Reator de Plasma Adaptado para Medidas de Emissão Ótica	26
4.4 Obtenção dos Espectros de Emissão Ótica	27
4.5 Análise dos Espectros de Emissão Ótica	27
4.5.1 Determinação de Temperatura Vibracional e Temperatura Rotacional do Plasma Glow	28
4.6 Caracterização Elétrica do Reator: Obtenção das Formas de Onda e Valor de Tensão, Sinal e Valor de Corrente e Frequência	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Caracterização Elétrica do Reator de Plasma	30
5.1.1 Oscilogramas de Tensão, Corrente e Frequência	30
5.1.2 Obtenção dos Parâmetros Elétricos da Fonte	32
5.1.2.1 Tensão Primária (ΔV_p) e Tensão Secundária (ΔV_s)	32
5.2 Corrente e Potência	34
5.3 Caracterização Ótica do Plasma	35
5.3.1 Comportamento da Intensidade de Emissão com Mudança de Parâmetros Elétricos	36

5.3.1.1	Intensidade de Emissão e Tensão Elétrica	37
5.3.1.2	Intensidade de Emissão e Frequência	37
5.3.2	Identificação das Espécies de Nitrogênio.....	40
5.3.2.1	Primeiro Sistema Positivo (FPS) e Segundo Sistema Positivo (SPS) 40	
5.3.2.2	Primeiro sistema negativo (FNS) N_2^+	43
5.3.3	Identificação de Espécies de Oxigênio, Espécies Atômicas e Derivadas	45
5.3.4	Determinando Temperatura Rotacional e Vibracional (T_r e T_v).....	48
6.	APLICAÇÕES.....	51
6.1	Esterilização de Produtos Médicos.....	51
6.2	Tratamento de Superfícies Poliméricas	52
7.	CONCLUSÃO	54
8.	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICE A	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de tensão aplicada e corrente para diferentes regimes de descarga do plasma (adaptado). ¹⁶	16
Figura 2. Diagrama de absorção e decaimento de níveis de energia arbitrários (adaptado). ²¹	17
Figura 3. Esquema ilustrativo do funcionamento do espectrofotômetro (fonte: https://oceanoptics.com/product-details/flame-optical-bench-options/flame-optical-bench/).....	18
Figura 4. Curva de energia potencial genérica em função da distância internuclear em uma molécula diatômica para diferentes estados vibracionais. ¹⁸	20
Figura 5. Curvas de energia potencial para a molécula de nitrogênio.....	22
Figura 6. Curva de energia potencial simplificada do nitrogênio referente a transições $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (adaptado). ²⁷	23
Figura 7. Sistema de plasma com fluxo de gás e ligações elétricas indicados	25
Figura 8. Representação esquemática do reator de plasma glow adaptado para medidas de emissão ótica à esquerda. À direita uma foto do reator mostrando a adaptação da janela de Quartzo na parede acrílica do reator.....	26
Figura 9. Sonda fixada e posicionada no caminho ótico no reator de plasma. A sonda permanece imóvel durante todos os experimentos.	27
Figura 10. Esquema ilustrando o reator de plasma a sonda de emissão ótica posicionada. A sonda conecta-se ao espectrofotômetro e este conecta-se a um computador.	28
Figura 11. Oscilograma. (a) tensão secundária; (b) corrente; (c) tabela com os valores de tensão, corrente e frequência. Condições: gap = 10 mm; p = 15 mmHg; gás = ar atmosférico; Frequência = 2042 Hz; Tensão Primária = 2000 V.	29
Figura 12. Formato de onda de dois períodos completos de tensão. Não há plasma nestas condições de operação. Condições: $f = 400$ Hz, Tensão = 1000 V, gap = 10 mm; ; p = 15 mmHg; gás = ar atmosférico.....	30
Figura 13. Picos de corrente em um sinal de tensão, destacando as microdescargas. Condições: $f = 1500$ Hz, Tensão = 1360 V, gap = 10 mm, $i = 3,0$ mA; p = 15 mmHg; gás = ar atmosférico.....	31

Figura 14. Efeito do aumento da frequência visto no oscilograma, (a) $f = 500$ Hz (b) $f = 1500$ Hz. $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	31
Figura 15. Relação entre tensão secundária com a tensão primária para diferentes valores de frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	33
Figura 16. Variação da tensão secundária com a frequência aplicada para diferentes valores de tensão primária. Condições: Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	33
Figura 17. Estudo da tensão secundária de acordo com a frequência. (a) 180 V; $y = 0,3959*x + 1147$, $R^2 = 0,97751$; (b) 210 V; $y = 0,3759*x + 1214$, $R^2 = 0,99338$	34
Figura 18. Espectro de emissão completo (200 nm a 1000 nm) do plasma gerado com ar atmosférico a baixa pressão. Condições: $\Delta V_s = 2493$ V; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	36
Figura 19. Comportamento da luminosidade do plasma glow com o aumento da tensão aplicada e frequência. Condições: $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; (a) $f = 640$ Hz; Tensão = 1400 V (b) $f = 1850$ Hz; tensão = 1880 V; (c) $f = 3400$ Hz; tensão = 2493 V.	36
Figura 20. Intensidade das bandas de transição vibracional (1, 3) e (0, 2) respectivamente em 375 nm e 380 nm, pertencentes ao segundo sistema positivo do N_2 , com a variação da tensão e frequência constante. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; (a) $f = 2000$ Hz (b) $f = 3000$ Hz.	37
Figura 21. Intensidade da banda em $337,1$ nm com a variação da frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; tensão aplicada = 1300 V.	38
Figura 22. Intensidade de bandas do segundo sistema positivo do N_2 com variação da frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico, tensão aplicada = 1300 V.	38
Figura 23. Conjunto de bandas mais intensas do primeiro sistema positivo de N_2 . Condições: Tensão = 2943 V; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	40
Figura 24. Segundo sistema positivo de N_2 com principais bandas. Condições: Tensão = 2493 V, $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	41

Figura 25. Espectros destacando bandas do SPS. Condições: $\Delta V_s = 2493V$; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.	43
Figura 26. Comparação do espectro de ar atmosférico e espectro de nitrogênio. (a) Espectro de gás nitrogênio; (b) espectro de ar atmosférico; (c) espectro resultante (x10). Condições: $gap = 10$ mm.....	44
Figura 27. Espectro subtraído com as bandas do primeiro sistema negativo (FNS) do N_2^+	45
Figura 28. Espectro obtidos com plasma gerado utilizando gás oxigênio. Condições: gás = oxigênio; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg.	46
Figura 29. Espectro de oxigênio (azul) sobreposto com espectro de ar atmosférico (vermelho). Condições: $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg.	47
Figura 30. Intensidade de emissão de $O\bullet$ com o aumento da tensão aplicada no sistema.....	47
Figura 31. Sobreposição de espectro teórico com experimental. Temperaturas obtidas: $T_v = 0,25$ eV; $T_r = 0,045$ eV; $R^2 = 0,9905805$. Condições: Tensão = 2493 V, $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reações elementares em química de plasma frio. ¹³	15
Tabela 2. Valores teórico e experimental para cada comprimento de onda destacado do segundo sistema positivo de N ₂ . ²⁷	42
Tabela 3. Valores de picos teóricos e experimentais associados ao FNS N ₂ ⁺ . 45	
Tabela 4. Reações de espécies de nitrogênio e oxigênio prováveis no sistema de plasma frio. ¹¹	48

LISTA DE ABREVIATURAS

- $|\Delta\lambda|$ – Diferença em módulo do comprimento de onda experimental e teórico
- A_{ki} – probabilidade do decaimento do nível k para o nível i
- AC – Corrente Alternada
- c – Velocidade da luz
- e^- – Elétron
- E – Energia do fóton
- E_i – Energia do estado inferior i
- E_k – Energia do estado superior k
- f – Frequência
- FNS – Primeiro sistema negativo
- FPS – Primeiro sistema positivo
- h – Constante de plank
- i – Corrente
- I_{ki} – Intensidade do decaimento do nível k para o nível i
- k_f – constante de força da ligação
- $n(k)$ – Densidade da espécie k
- OES – Espectroscopia de emissão ótica
- P – Potência
- p – pressão
- r – Distância internuclear
- SPS – Segundo sistema positivo
- T_e – Temperatura do elétron
- T_g – Temperatura do gás
- T_r – Temperatura rotacional
- T_v – Temperatura vibracional
- $V(r)$ – Energia potencial em função da distância internuclear
- v' – estado vibracional inferior
- v'' – estado vibracional superior
- ΔV_p – Tensão primária
- ΔV_s – Tensão secundária
- λ – Comprimento de onda

RESUMO

Neste trabalho, um reator foi construído com objetivo de gerar plasma de descarga *glow* de ar atmosférico a baixa pressão com propósito de aplicar a técnica de espectroscopia de emissão ótica (OES – *optical emission spectroscopy*) para estudar a descarga e as espécies geradas. O plasma foi gerado por uma fonte pulsada de corrente alternada com frequência e tensão ajustável. Com o auxílio de um osciloscópio, caracterizou-se a fonte utilizada em termos da tensão e frequência aplicada. Os valores de frequência estudada variaram entre 400 Hz e 3400 Hz, e a tensão variou entre 1300 V e 2493 V. Os espectros obtidos pela técnica de OES mostraram um aumento da intensidade de emissão de espécies reativas com o aumento da tensão e frequência, atingindo valores máximos em frequência e tensão máxima (3400 Hz 2493 V). Os espectros permitiram a identificação do primeiro sistema positivo (FPS), do segundo sistema positivo (SPS) do N_2 e primeiro sistema negativo (FNS) do N_2^+ . A análise dos dados permitiu concluir que o sistema de plasma é capaz de promover o estado de energia vibracional com $v'' = 10$ do estado eletrônico $C^3\Pi_u$. O estudo espectroscópico permitiu a discussão sobre a existência de espécies derivadas do ar atmosférico no sistema, as quais a formação é promovida pelo plasma, tais como: $O\bullet$, $N\bullet$, NO, e O_3 . A partir de um software de simulação espectral e através da técnica de sobreposição espectral, foi estimada a temperatura vibracional e rotacional do sistema, sendo 2901 K e 522 K, respectivamente. Por fim, baseado em todos os resultados obtidos, discutiu-se aplicações para o sistema na esterilização de materiais termolábeis e funcionalização de superfícies poliméricas.

Palavras-chave: Plasma frio, descarga glow, espectroscopia, SPS, FNS, FPS, mnitrogênio.

1. INTRODUÇÃO

O plasma é um sistema altamente energético formado por espécies de elevada energia, capazes de promover e ativar reações químicas. Devido a isso, as tecnologias envolvendo plasma possuem diversas aplicações como, por exemplo, tratamento de superfícies, degradação de poluentes e compostos tóxicos e produção de gás de síntese.

No plasma frio, ou plasma de não-equilíbrio termodinâmico, existe uma grande diferença entre a energia média dos elétrons e a energia média das partículas pesadas. Graças a isso, a energia dos elétrons pode ser transferida efetivamente para formação de estados excitados e espécies reativas. Atualmente, existem muitos estudos que buscam explorar as propriedades do plasma frio em aplicações nas áreas da engenharia, física e química.

Para melhor desenvolver e aplicar sistemas envolvendo plasma, é importante conhecer as suas características. Ferramentas de diagnóstico buscam descobrir mais sobre as espécies geradas neste meio e também as suas propriedades. Uma técnica comumente utilizada no estudo de sistemas de plasmas de todos os tipos, é a espectroscopia de emissão ótica (OES). Esta técnica é baseada na emissão e radiação quando partículas excitadas decaem para um nível menor de energia. A espectroscopia de emissão é ideal por não haver necessidade de contato direto com o analito e obtém resultados rapidamente.

A espectroscopia de emissão ótica informa sobre a intensidade da radiação emitida e o comprimento de onda desta radiação. Com base no conhecimento que os estados de energia são quantizados e no princípio de que a intensidade de radiação de uma espécie está diretamente relacionada com a densidade desta espécie no meio, os espectros obtidos permitem identificar espécies geradas e analisar o comportamento da intensidade de emissão a medida que se altera a tensão aplicada e a frequência de pulso.

Assim, este trabalho tem por objetivo identificar, através da espectroscopia de emissão ótica, as espécies geradas em um reator de plasma frio a baixa pressão utilizando ar atmosférico como gás de trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Plasma

A matéria é classificada cientificamente em quatro estados - sólido, líquido, gás e plasma. O termo plasma foi primeiramente utilizado por Irving Langmuir em 1928, descrevendo uma região contendo um balanço de cargas entre íons e elétrons em um gás ionizado.¹ A matéria ionizada compreende a maior parte do universo: a corona solar, ventos solares, as nébulas e a ionosfera terrestre. As aplicações do plasma desde a sua descoberta têm exercido um papel fundamental no desenvolvimento de tecnologias modernas. Suas utilizações são diversas, entre algumas: promover fusão termonuclear controlada, engenharia de materiais, ciências médicas, indústria bélica e aplicações ambientais.²⁻⁶

O plasma é um sistema de alta energia, composto por elétrons livres de energia elevada e partículas ionizadas. Essas cargas livres presentes no plasma lhe confere as características de alta condutividade, reatividade e a de sofrer influência de campos eletromagnéticos.^{7,8} A sua riqueza em espécies ionizadas e elétrons livres, torna o plasma objeto de interesse para aplicações em diferentes tecnologias, bem como indutor em reações químicas.⁹

2.2 Temperatura do plasma

A temperatura do plasma é determinada pela energia média das partículas que o compõe (neutras e carregadas) e pelo grau de liberdade relevante a estas espécies (translacional, rotacional, vibracional e excitação eletrônica). Desta maneira, sendo o plasma um sistema de múltiplos componentes, estes podem exibir diferentes temperaturas, ou energias.^{7,8}

O plasma é caracterizado de acordo com o seu nível de energia e temperatura, existindo plasmas de alta temperatura acima de 70.000 K, como corpos estelares e fusão nuclear, e plasma de baixa temperatura inferior a 70.000 K. O plasma de baixa temperatura está subdividido em plasma térmico e plasma frio.⁹ O plasma térmico, é definido pelo equilíbrio termodinâmico entre todas as espécies do plasma, ou seja, a temperatura dos elétrons e das partículas pesadas que o compõem é a mesma.⁸ Ionização e processos

químicos neste tipo de plasma são determinados pela elevada temperatura e, apenas indiretamente, pelo campo elétrico através de aquecimento Joule, ou seja, através de colisões entre elétrons e partículas pesadas.⁷

2.2.1 Plasma frio

O plasma frio ou de não-equilíbrio termodinâmico é caracterizado por discrepância entre as energias relacionados a diferentes partículas e diferentes graus de liberdade. Apesar da relação entre as diferentes energias no plasma não-térmico ser complexa, podemos considerar que a temperatura ou a energia do elétron (T_e) é a mais alta do sistema que é muito maior que a temperatura das espécies vibracionais (T_v). As menores temperaturas estão relacionadas as espécies rotacionais (T_r) e a temperatura do resto das partículas pesadas do gás (T_g), que estão em equilíbrio entre si ($T_e \gg T_v > T_r \approx T_g$). Os elétrons em um plasma frio podem chegar a ter temperaturas de 10 eV (116.000 K) em alguns sistemas, enquanto a temperatura do gás permanece perto da temperatura ambiente. Essa característica do plasma frio torna ele de grande interesse para aplicações químicas e facilita seu uso em processos físico-químicos.¹⁰

2.3 Espécies Reativas em Plasma Frio

As espécies reativas no plasma surgem pelas colisões de elétrons com corpos neutros ou carregados, gerando novas espécies iônicas e instáveis.^{7,8} Devido a energia elevada das partículas no meio, as colisões são capazes de gerar inúmeros estados reativos. Existe um grande interesse na investigação das espécies reativas geradas em plasma por serem a base das aplicações do sistema de plasma em praticamente todos os processos que o utilizam.¹¹

Devido a diferença de energia das partículas do meio e o fato de plasmas não-térmicos normalmente serem gerados a baixa pressão ou a baixos níveis de potência, os processos químicos como ionização e excitação de partículas no meio são determinados principalmente pelas colisões entre elétrons e partículas pesadas.⁸ A energia dos elétrons pode ser transferida para formação de estados excitados e espécies reativas,¹² e algumas reações elementares promovidas por plasma frio estão relatadas na **Tabela 1**. Os elétrons podem se colidir com partículas do gás (A_2), gerando estados excitados eletronicamente (A_2^*),

podendo ainda mudar os estados vibracionais e rotacionais da molécula. A molécula pode também sofrer dissociação ou ionização promovida por colisões eletrônicas.¹³

Tabela 1. Reações elementares em química de plasma frio.¹³

Tipo	Reações Elementares
Excitação (rotacional, vibracional, eletrônica)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$
Dissociação	$e^- + A_2 \rightarrow 2A^- + e^-$
Ionização	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
Recombinação	$e^- + A_2^+ \rightarrow A_2$

2.4 Origem de Plasma para Aplicações Químicas

A origem da produção de plasma para a grande maioria das aplicações em processos químicos em escala laboratorial é a descarga em meio gasoso. A descarga gasosa pode ser produzida simplesmente com dois eletrodos ligados a uma fonte de energia inseridos em um ambiente contendo gás. Este ambiente pode ser aberto ou fechado, e assim é possível controlar os gases utilizados para gerar a descarga. Uma vez que a tensão aplicada entre os eletrodos for suficientemente alta para romper a resistência dielétrica do gás, uma descarga é formada e a corrente aumenta significativamente.⁸

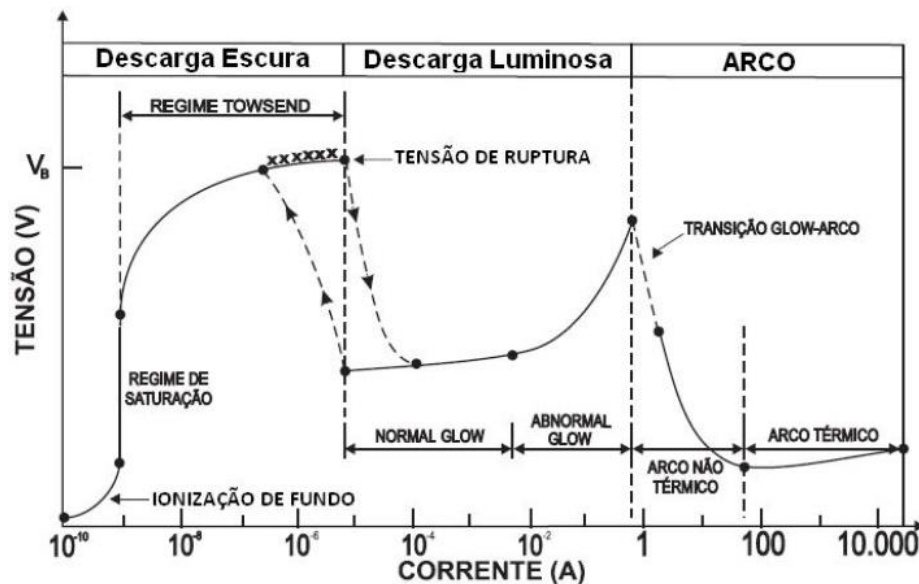
2.4.1 Descarga Glow

Um dos tipos de descarga amplamente estudado e aplicado é a descarga tipo *glow*. Essa é uma descarga luminosa que é gerada em baixa corrente e baixa pressão e é um dos tipos de plasma frio mais conhecidos. Além disso, a descarga *glow* tem sido amplamente utilizada em química de plasma por mais de um século, sendo interessante sua característica homogênea rica em espécies reativas. A luminosidade surge devido a emissão de radiação na região visível, entre 400 nm e 750 nm.^{14,15}

A **Figura 1** mostra a região de regime da descarga *glow* (ou descarga luminosa) que ocorre em elevadas tensões e valores baixos de corrente, entre

1×10^{-5} A e 1 A. Além disso, a figura mostra que acima destes valores de corrente, temos a formação de um regime de arco, que é uma forma de plasma não homogênea que ocorre em elevada corrente. Dependendo do valor da corrente, o regime de arco pode ser um plasma frio ou plasma quente. Por outro lado, em baixos valores de corrente, pode haver formação de um plasma que não é visível a olho nú e é conhecido como descarga escura. As diferentes condições experimentais existentes para gerar uma descarga elétrica significam que cada descarga apresentará diferentes propriedades e energias.¹⁶

Figura 1. Curva de tensão aplicada e corrente para diferentes regimes de descarga do plasma (adaptado).¹⁶



2.5 Plasma de ar Atmosférico

O ar atmosférico é comumente utilizado para gerar plasma. Este é composto por 78% nitrogênio, 21% oxigênio e 1% argônio aproximadamente, uma mistura de gases que são muitas vezes aplicados com o mesmo propósito, mas na sua forma pura. O uso do ar como fonte de plasma, portanto, potencialmente simplifica e reduz os custos associados ao sistema.

O plasma gerado com ar atmosférico deve gerar espécies reativas (derivadas de colisões com elétrons de alta energia) de nitrogênio, oxigênio e argônio. Os outros componentes do ar atmosférico seco são gases como CO_2 , He, H_2 , Ne e CH_4 .¹⁷ Como estes se encontram em concentração muito pequena,

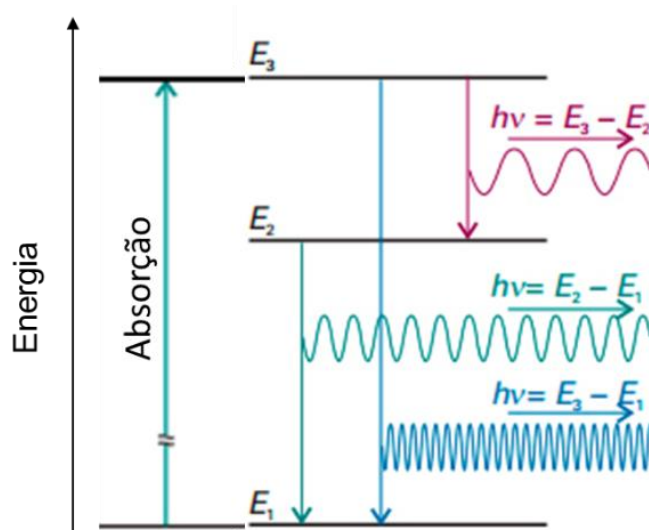
as espécies reativas formadas no plasma de ar atmosférico derivada destes compostos podem ser desconsideradas.

2.6 Espectroscopia de Emissão Ótica em Plasma

Espectroscopia é a área da ciência que estuda e busca medir a absorção, emissão ou espalhamento de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas, em fase gasosa, líquida ou sólida.¹⁸ O método espectroscópico é uma ferramenta amplamente empregada para a elucidação de estruturas moleculares, determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.¹⁹ As aplicações experimentais dos métodos espectroscópicos são diversas, mas todos têm em comum a interação da radiação eletromagnética com os estados quantizados de energia da matéria.²⁰

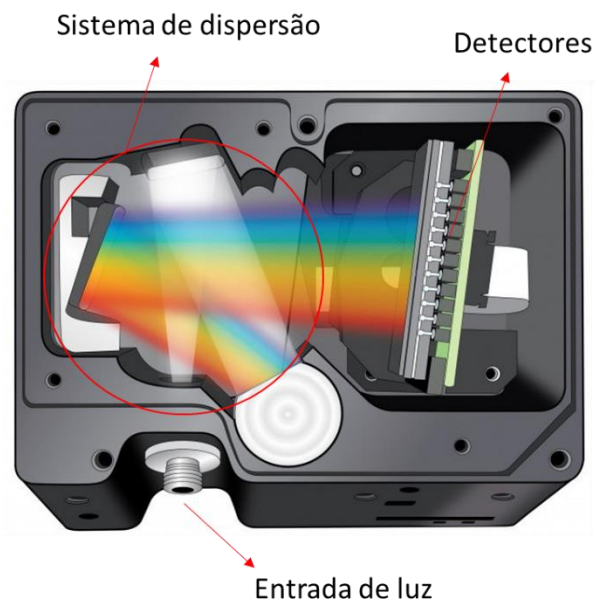
Os átomos ou moléculas de um sistema, caso não estejam submetidos a fontes externas de energia, estão no seu estado fundamental, ou seja, o estado mais baixo de energia. Quando energia suficiente é fornecida para o sistema, estes átomos ou moléculas presentes absorvem essa energia passando para um estado excitado. Estes estados podem ser eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Quando uma espécie excitada decai para um nível menor de energia, ela emite a energia perdida na forma de radiação eletromagnética, como esquematizado na **Figura 2**.¹⁸

Figura 2. Diagrama de absorção e decaimento de níveis de energia arbitrários (adaptado).²¹



A instrumentação da técnica se baseia em três elementos principais: a fonte de excitação, a amostra e o sistema de detecção. A radiação é transmitida pela sonda de fibra ótica até o sistema de detecção (espectrofotômetro) e então, passa por sistemas de dispersão, composto de espelhos e prismas, que separa a fonte de luz em todos os comprimentos de onda que a compõe. A luz, agora refratada, chega em uma série de detectores, que transformam o sinal de luz em sinal elétrico que então é traduzido na forma de um espectro de emissão.²⁰ A **Figura 3** mostra o esquema do funcionamento do espectrofotômetro.

Figura 3. Esquema ilustrativo do funcionamento do espectrofotômetro (fonte: <https://oceanoptics.com/product-details/flame-optical-bench-options/flame-optical-bench/>).



Nos estudos de plasma, a espectroscopia é uma das técnicas mais antigas e mais estabelecidas, muito utilizada como ferramenta de diagnóstico de sistemas astrofísicos e de laboratório. O método é não invasivo e a presença de campo magnético, campo elétrico e altas tensões não interferem nas medidas.²² A técnica de emissão ótica aplicada ao plasma frio explora a capacidade do plasma de ser a fonte de excitação e juntamente o objeto de interesse de análise.

O espectro de emissão relaciona a intensidade de radiação detectado pelo aparelho com o comprimento de onda específico desta radiação. A intensidade absoluta de uma transição ($k \rightarrow i$) é dada pela equação:^{18,22-23}

$$I_{ki} = n(k) A_{ki} \quad (1)$$

Onde I_{ki} é a intensidade de emissão do decaimento do nível superior k para o nível inferior i , A_{ki} é a probabilidade da transição ocorrer e $n(k)$ é a densidade populacional do nível k , que por sua vez depende dos parâmetros do plasma. A equação mostra que a intensidade de emissão de uma linha ou banda está diretamente relacionada com a densidade da espécie que as gerou.^{18,22-23} A maioria das medidas de espectroscopia, nos informa a intensidade de meios relativos, isso porque para obter-se a intensidade absoluta de emissão, é preciso calibrar o equipamento com uma fonte de radiação com intensidade conhecida. Sendo assim, os espectros de emissão geralmente relacionaram a intensidade relativa com comprimento de onda.

A energia de um fóton emitido pela transição $k \rightarrow i$ é dada pela diferença entre os níveis de energia correspondentes ($E_k - E_i$). A energia por sua vez está relacionada ao comprimento de onda do fóton emitido pela relação:²⁴

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Nota-se que a energia de um fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, o que significa que radiações de maior energia aparecem nas regiões de menor comprimento de onda.

Uma vez determinada a energia do fóton emitido, podemos associar pela equação anterior, o comprimento de onda central (λ_0) do fóton correspondente a transição $k \rightarrow i$ é dada pela equação:^{22,24}

$$\lambda_0 = \frac{hc}{(E_k - E_i)} \quad (3)$$

Como a energia de uma transição é característica da espécie que a emite, o comprimento de onda serve como identificador da partícula irradiante.²²

2.7 Espectroscopia Molecular

A diferença de espectroscopia de emissão em moléculas para a atômica, é que a energia de uma molécula pode se alterar não apenas como resultado das transições eletrônicas, mas também pela alteração de estados de rotação e vibração.²⁵ Em um átomo, cada mudança de estado eletrônico da origem a uma

linha, já em moléculas cada mudança da origem a um sistema de bandas. Os sistemas de bandas são originados pelas mudanças de estados vibracionais e rotacionais, que estão contidos em intervalos muito menores de energia, formando uma banda de radiação.²

2.7.1 Níveis Vibracionais e Curva de Potencial

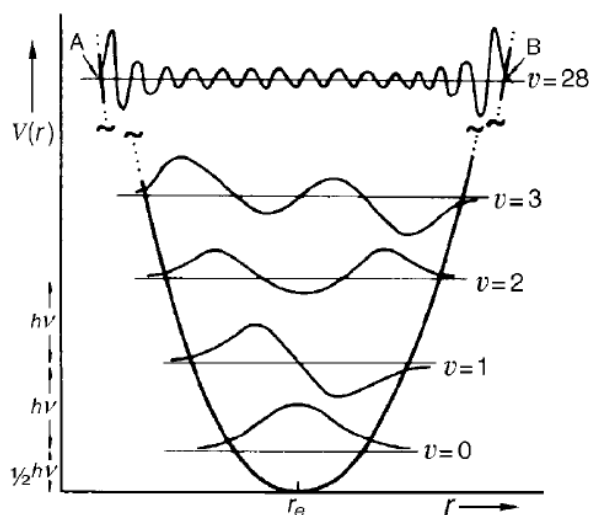
Dentro dos estados eletrônicos de uma molécula diatômica, existem também níveis vibracionais correspondentes ao número quântico vibracional (v). As transições eletrônicas entre níveis eletrônicos, portanto, podem ser referentes aos diversos níveis vibracionais que estes estados eletrônicos possuem. Desta maneira, existem uma gama de transições relacionadas a transição eletrônica de um estado eletrônico para outro.^{18,24,27}

Para descrever adequadamente a vibração de moléculas diatômicas, utiliza-se o modelo esfera e mola para representar pequenos alargamentos e compressões da ligação entre dois átomos. Este modelo obedece a lei de Hook, descrita pela equação:^{18,25}

$$V(r) = \frac{1}{2}k_f r^2 \quad (4)$$

A curva de energia potencial da **Figura 4** mostra o aumento da energia potencial e distância internuclear (r) à medida que número quântico v cresce.

Figura 4. Curva de energia potencial genérica em função da distância internuclear em uma molécula diatômica para diferentes estados vibracionais.¹⁸



2.7.2 Nomenclatura e Simbologia dos Estados Eletrônicos

Para ajudar a classificar os estados eletrônicos de uma molécula, existem nomenclaturas específicas que fornecem uma gama de informações em apenas um símbolo. Os estados eletrônicos de moléculas diatômicas possuem uma nomenclatura específica que faz menção a diversas propriedades da função de onda neste estado. Os níveis eletrônicos de moléculas diatômicas têm a notação espectroscópica:²²

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}^{\pm, -}_{g,u} \quad (5)$$

O termo $2S+1$ é a multiplicidade de spin da molécula, e o número quântico S é o momento de spin total da molécula. O número quântico Λ representa o momento angular total da molécula e assume valores de 0, 1, 2, 3, etc., e seus respectivos símbolos, Σ , Π , Δ , Φ , etc. O número quântico Σ é análogo ao momento de spin em um átomo, e assume valores de $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$.¹⁸

Ainda existem as simbologias que dão informação sobre a simetria do estado. Indicado por $+$ (simétrico) ou $-$ (antissimétrico), aplica-se a todas moléculas diatômicas e está relacionado a simetria da função de onda em relação ao plano que contém o eixo internuclear. No caso de moléculas homonucleares diatômicas temos ainda outro tipo de simetria, que é paridade da função de onda, simbolizada por g (par) ou u (ímpar), indica a paridade da função de onda em relação ao centro de inversão.¹⁸

Acompanhado destes símbolos, os níveis de energia em moléculas são geralmente abreviados por letras maiúsculas e minúsculas. Esta simbologia cresce na ordem alfabética a medida que se aumenta o nível de energia do estado ($A < B < C < D$, etc.). O nível fundamental é sempre simbolizado com a letra X .²⁶

Além disso, as transições eletrônicas moleculares muitas vezes são acompanhadas da indicação dos níveis vibracionais dentro desta transição eletrônica. O nível superior é representado por v'' e o inferior por v' . Por exemplo, a transição $C^3\Pi_u (v'' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g (v' = 0)$ representa um decaimento do nível eletrônico $C^3\Pi_u$ com estado vibracional 0 para o nível eletrônico $B^3\Pi_g$ com estado vibracional 0 (**Figura 6**). Estes estados vibracionais são comumente

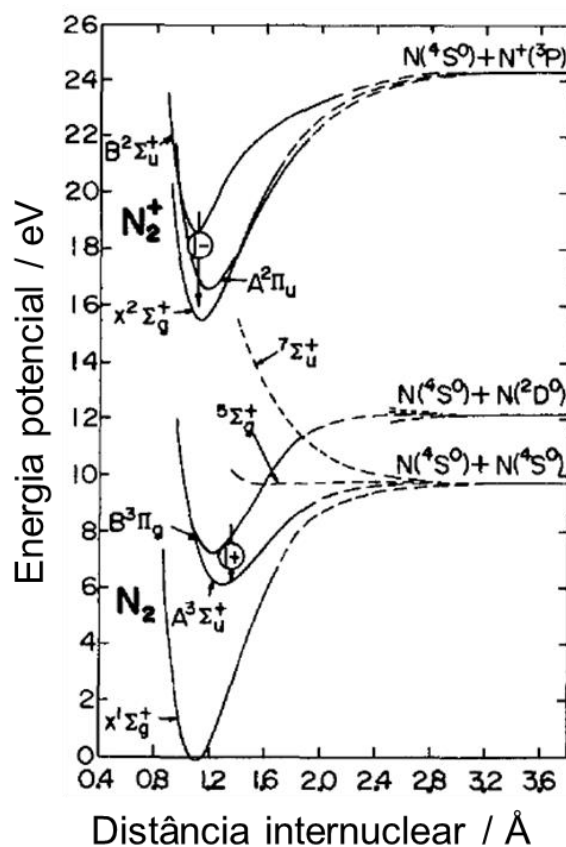
representados na forma de (v'', v') , no caso da transição usada de exemplo, esta é referida como $(0, 0)$.^{26,27}

2.7.3 Sistemas de transições da molécula de nitrogênio

Como foi visto, para uma molécula, dentro de cada transição eletrônica existem diversos níveis vibracionais diferentes. Em espectroscopia molecular, as diferentes possíveis transições referentes a cada nível vibracional geram um sistema de bandas.²⁶

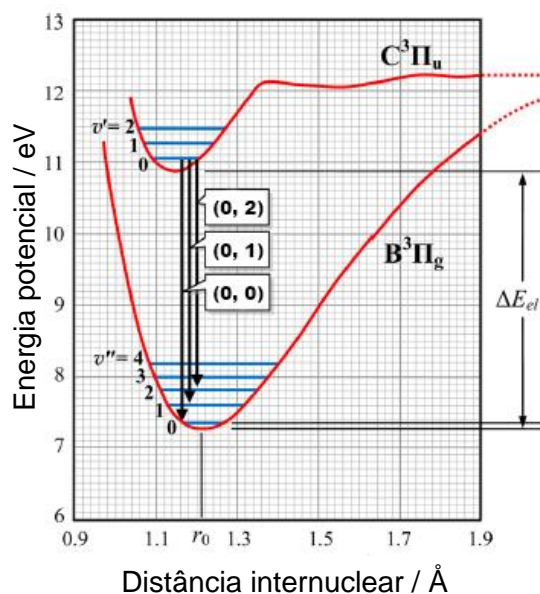
No caso da molécula de nitrogênio, existem muitos sistemas de bandas bastante conhecidos. O primeiro sistema positivo corresponde ao sistema de bandas gerado pelas transições vibracionais entre os estados eletrônicos N_2 ($B^3\Pi_g$) para o estado N_2 ($A^3\Sigma_u^+$). Já o primeiro sistema negativo é referente as transições do estado eletrônico N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) para o estado N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$). Estas transições podem ser visualizadas na **Figura 5**.

Figura 5. Curvas de energia potencial para a molécula de nitrogênio.



Outro sistema importante é a segundo sistema positivo (SPS) do nitrogênio. A **Figura 6** traz a curva de energia potencial que ilustra algumas das transições vibracionais do segundo sistema positivo, comumente observadas em um espectro de nitrogênio, que corresponde às transições $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ e mostra alguns dos seus respectivos níveis vibracionais.

Figura 6. Curva de energia potencial simplificada do nitrogênio referente a transições $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (adaptado).²⁷



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Identificar e caracterizar a formação de espécies geradas em reator de plasma frio de gás atmosférico a baixa pressão por espectroscopia de emissão ótica.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar por espectroscopia de emissão ótica, o sistema usado para gerar o plasma de ar atmosférico a baixa pressão.
- Caracterizar eletricamente o sistema utilizando um osciloscópio.
- Verificar a dependência do sinal de emissão ótica do sistema de plasma *glow* gerado com ar atmosférico em relação a mudanças na tensão e na frequência elétrica.
- Identificar nos espectros o primeiro e segundo sistema positivo do N_2 e o primeiro sistema negativo do N_2^+ .
- Identificar espécies reativas de nitrogênio e oxigênio formadas no plasma, tais como: $O\bullet$, $N\bullet$, O_3 e NO .
- Determinar a temperatura vibracional e temperatura rotacional do plasma através do segundo sistema positivo do N_2 .
- Identificar os estados vibracionais do nitrogênio presentes no plasma de ar atmosférico.
- Relacionar os dados obtidos com possíveis aplicações para estudos futuros.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais e Equipamentos

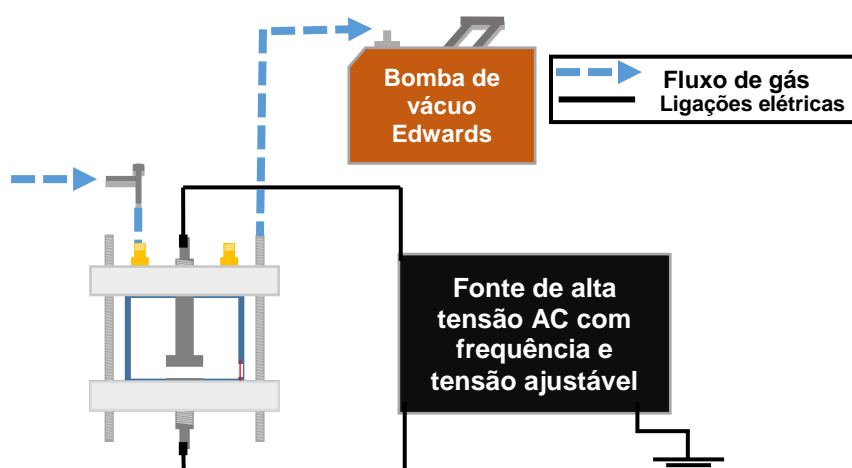
Os seguintes equipamentos foram utilizados para a aquisição de dados:

- Ar atmosférico livre, cilindro de oxigênio puro e cilindro de nitrogênio puro;
- Espectrofotômetro de emissão ótica Ocean optics, modelo HR2000+ES;
- Osciloscópio Tektronix, modelo TDS5034B;
- Ponteira de alta tensão Tektronix P6015A, atenuação de 1000:1;
- Ponteira de corrente Agilent N2781A;
- Fonte pulsada de tensão e frequência ajustável (OTTO LT') de corrente alternada (AC);
- Bomba de vácuo Edwards, modelo E2M1;
- Manômetro analógico.

4.2 Sistema de Plasma

A **Figura 7** apresenta um esquema do sistema de plasma frio que consiste do reator, fonte de corrente contínua com tensão e frequência ajustável, bomba de vácuo e entrada para gás, onde pode ser conectado um cilindro de gás com controle de fluxo por rotâmetro ou apenas entrada de ar atmosférico através de uma válvula que abre e fecha o sistema. O sistema permite o controle de pressão através de um manômetro acoplado na linha de gás, e a pressão de gás foi mantida em 15 mmHg em todos os experimentos.

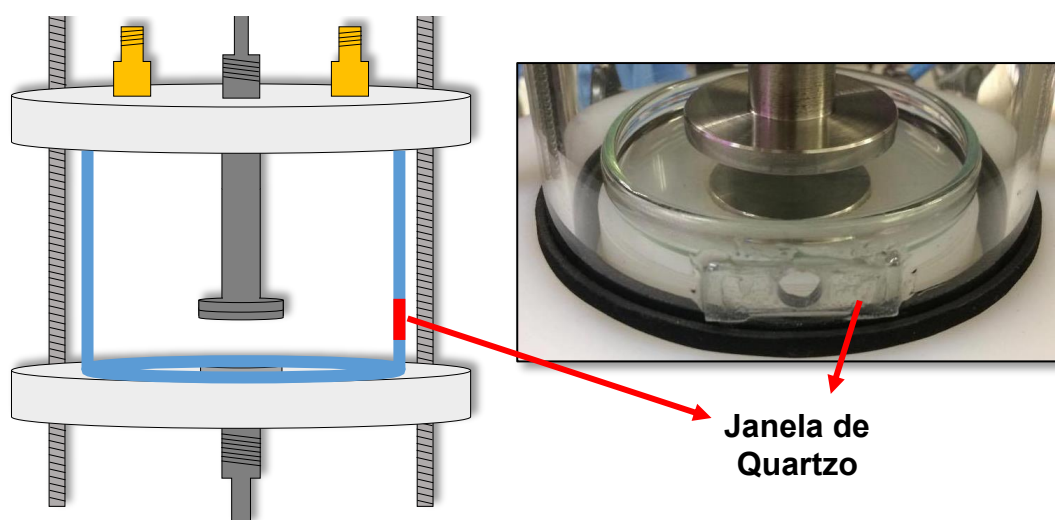
Figura 7. Sistema de plasma com fluxo de gás e ligações elétricas indicados



4.3 Reator de Plasma Adaptado para Medidas de Emissão Ótica

O reator de plasma consiste em uma câmara de acrílico cilíndrica com 10 cm de altura e 10 cm de diâmetro externo com tampas feitas de nylon. O encaixe entre as tampas e a câmara de acrílico é feito com um anel de borracha que permite que o sistema seja mantido sobre pressão reduzida. As tampas suportam os eletrodos, além das entrada e saída de gás. Para as medidas de emissão ótica, foi feito um furo de 7 mm de diâmetro na parede do cilindro de acrílico e foi encaixado e colado uma pequena peça de quartzo, retirada da janela ótica de uma cubeta. Essa adaptação tem como objetivo permitir a passagem de radiação do plasma até a sonda do aparelho. A **Figura 8** traz o desenho do reator, e uma foto da adaptação com a janela de quartzo feita na parede do acrílico.

Figura 8. Representação esquemática do reator de plasma *glow* adaptado para medidas de emissão ótica à esquerda. À direita uma foto do reator mostrando a adaptação da janela de Quartzo na parede acrílica do reator.

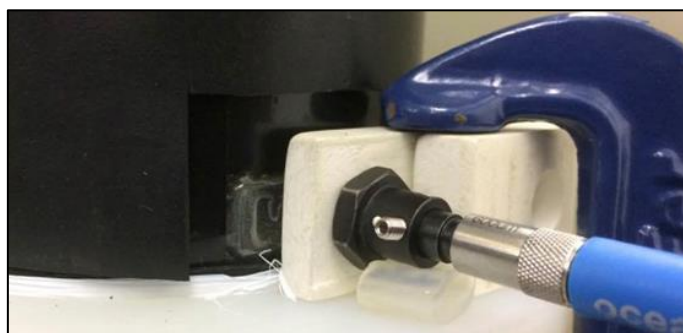


Os eletrodos do reator são feitos de aço inoxidável 316, têm formato cilíndrico (diâmetro de 35mm o inferior e 44mm o superior) e estão configurados com seus planos paralelos um ao outro. Em todos os estudos, o *gap* entre os eletrodos foi mantido em 10 mm.

4.4 Obtenção dos Espectros de Emissão Ótica

As medidas óticas foram feitas usando um espectrofotômetro da Ocean Optics modelo HR200+ES conectado a uma sonda de fibra ótica. A sonda foi fixada no caminho ótico, como pode ser visualizada na **Figura 9**. O reator foi coberto com uma capa de borracha para minimizar a interferência de luz externa no sistema. A sonda de fibra ótica transmite a luz para o espectrofotômetro, que é conectado ao computador via cabo USB. O espectrofotômetro utilizado permite o estudo da região espectral de 200 nm até 1000 nm.

Figura 9. Sonda fixada e posicionada no caminho ótico no reator de plasma. A sonda permanece imóvel durante todos os experimentos.



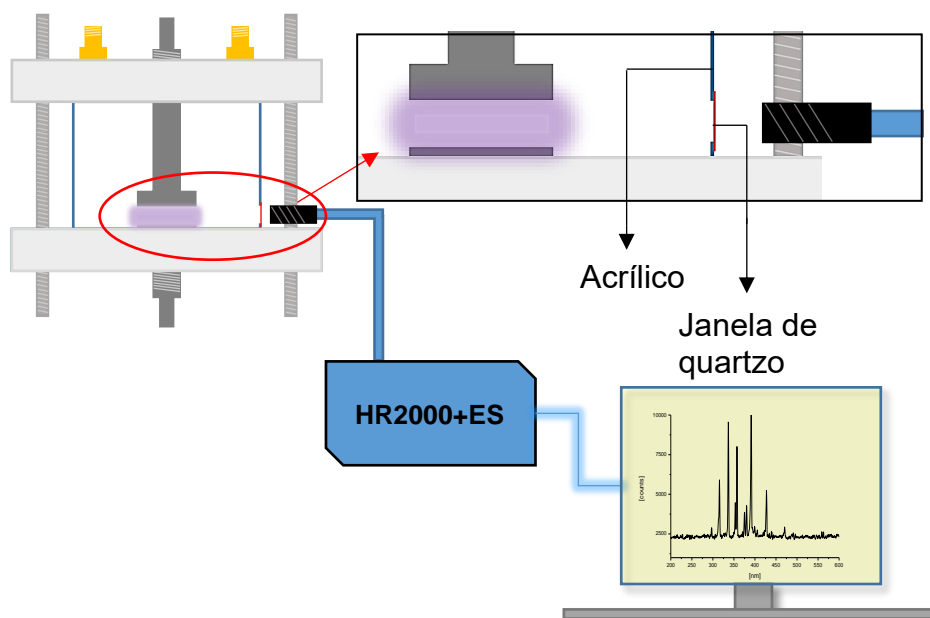
4.5 Análise dos Espectros de Emissão Ótica

Através dos espectros de emissão obtidos do plasma gerado com ar atmosférico, é possível identificar as bandas de emissão de radiação das espécies presentes, caso estas emitam radiação na região espectral estudada (de 200 nm até 1000 nm). Dessa maneira, o espectro de emissão ótica fornece uma “impressão digital” das espécies no meio. Cada espécie emite radiação em um comprimento de onda específico, que já foram extensivamente estudados e são encontrados na literatura. Isso permite identificar as bandas de espectros moleculares diatômicos de N_2 , O_2 , NO , entre outros pela comparação dos valores encontrados experimentalmente com os reportados na literatura.²⁶

Para espécies atômicas, dentro do banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology), é possível encontrar os comprimentos de ondas e intensidades associadas as espécies ionizadas ou excitadas.²⁸

A **Figura 10** ilustra o sistema ótico conectado ao computador. O software *Ocean View* do fabricante, mostra o espectro de emissão e permite salvar o espectro no computador.

Figura 10. Esquema ilustrando o reator de plasma a sonda de emissão ótica posicionada. A sonda conecta-se ao espectrofotômetro e este conecta-se a um computador.



4.5.1 Determinação de Temperatura Vibracional e Temperatura Rotacional do Plasma Glow.

Para estimar a temperatura do gás, medidas de temperatura rotacional são comumente utilizadas em pesquisa e indústrias. Isso porque o tempo de meia vida dessas espécies é grande o suficiente para entrar em equilíbrio com o resto do gás.²⁹ Em particular, utiliza-se o espectro do segundo sistema positivo, emitido por transições do estado $C\ ^3\Pi_u$ para o $B\ ^3\Pi_g$, um sistema mais simples de se obter, devido ao seu esquema simples de transição.

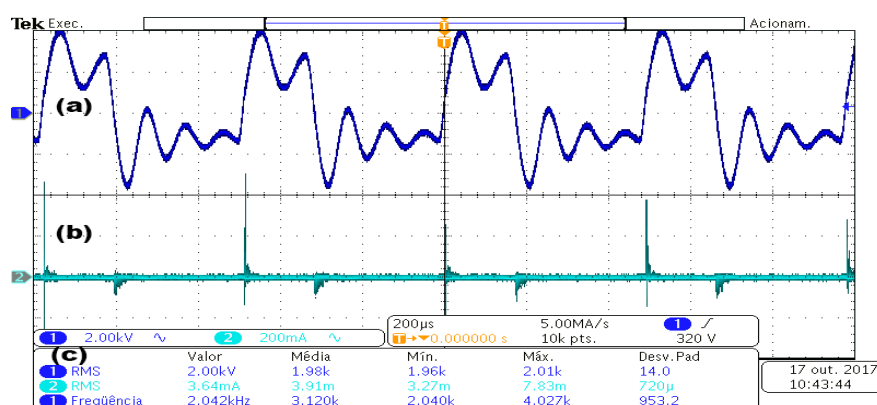
A temperatura vibracional e a temperatura rotacional influenciam o formato das bandas encontradas. Como o formato da banda está fortemente relacionado a temperatura da espécie, estas temperaturas podem ser obtidas através da sobreposição do espectro teórico com o espectro obtido experimentalmente. A determinação da temperatura vibracional e rotacional foi feita pela técnica de sobreposição, que foi feita pela comparação de um espectro teórico (simulado pelo programa: *N2-OH Vibrational Temperature Calculation*

Software), com o espectro experimental. O programa permite ao usuário ajustar as temperaturas até obter um espectro com formato idêntico ao experimental. Quando os espectros coincidem, temos a temperatura vibracional e rotacional do sistema.²⁹

4.6 Caracterização Elétrica do Reator: Obtenção das Formas de Onda e Valor de Tensão, Sinal e Valor de Corrente e Frequência.

O sistema elétrico se resume basicamente a fonte de alta tensão (OTTO LT', AC) conectada ao reator de plasma (como visto na **Figura 7**) e, para a caracterização deste sistema, foi utilizado um osciloscópio (TDS5034B, Tektronix) acoplado a uma ponteira de alta tensão (Tektronix P6015A, atenuação 1000:1) que são conectados paralelamente ao reator. O sistema foi todo caracterizado utilizando ar atmosférico como gás de trabalho, *gap* constante de 10 mm e pressão constante de 15 mmHg. Esse equipamento nos permite monitorar o sinal da tensão/corrente elétrica, possibilitando a determinação exata dos parâmetros elétricos durante a operação do reator, como: tensão secundária (tensão aplicada entre os eletrodos do reator), corrente (*i*) e a frequência (*f*). Os resultados são mostrados na forma de um oscilograma (**Figura 11**).

Figura 11. Oscilograma. (a) tensão secundária; (b) corrente; (c) tabela com os valores de tensão, corrente e frequência. Condições: *gap* = 10 mm; *p* = 15 mmHg; gás = ar atmosférico; Frequência = 2042 Hz; Tensão Primária = 2000 V.



Toda a caracterização elétrica do reator foi feita anteriormente às medidas de emissão óptica. Isso permitiu uma extensa análise com o aparelho, que é prático de ser montado e os resultados são obtidos rapidamente.

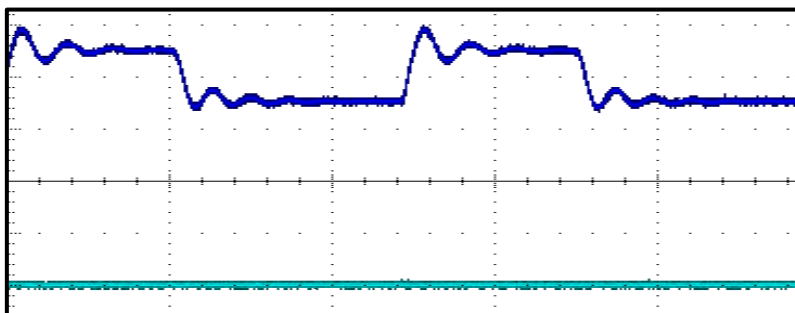
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Elétrica do Reator de Plasma

5.1.1 Oscilogramas de Tensão, Corrente e Frequência

A caracterização elétrica com o osciloscópio permitiu identificar no sistema quando o plasma foi formado. Na **Figura 12** temos o sinal de tensão de dois períodos completos, sem a formação de plasma como podemos ver pela ausência de sinal de corrente.

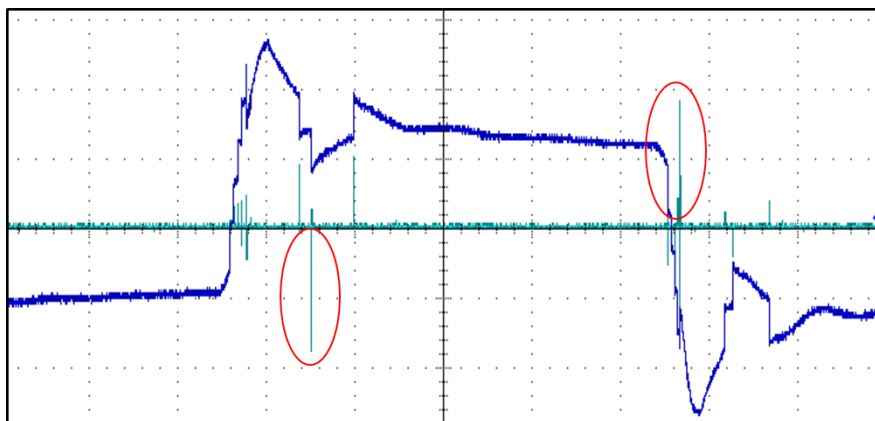
Figura 12. Formato de onda de dois períodos completos de tensão. Não há plasma nestas condições de operação. Condições: $f = 400$ Hz, Tensão = 1000 V, gap = 10 mm; ; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



Quando a tensão aplicada é suficientemente forte, elétrons são arrancados primeiramente dos eletrodos (elétrons primários), que são acelerados pelo campo elétrico e colidem com outros átomos e moléculas do gás. Essas colisões, por sua vez, são capazes de causar ionização, emitindo elétrons secundários. Esse fenômeno se mantém por efeito cascata.⁸

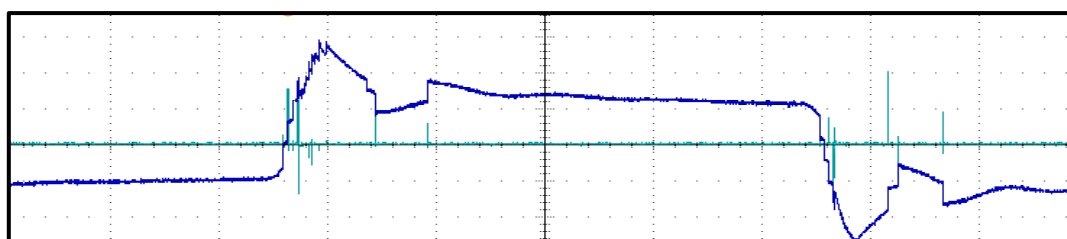
Uma vez gerado o plasma, picos de corrente elétrica são detectados pelo osciloscópio, como mostrado no oscilograma da **Figura 13**. Os picos de corrente elétrica, em azul claro, sinalizam a formação dos canais de plasma entre os eletrodos, chamadas de micro descarga de plasma. São essas avalanches de elétrons que darão início a uma sucessão de espécies químicas geradas direta e indiretamente pelo plasma frio.

Figura 13. Picos de corrente em um sinal de tensão, destacando as microdiscargas. Condições: $f = 1500$ Hz, Tensão = 1360 V, $gap = 10$ mm, $i = 3,0$ mA; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.

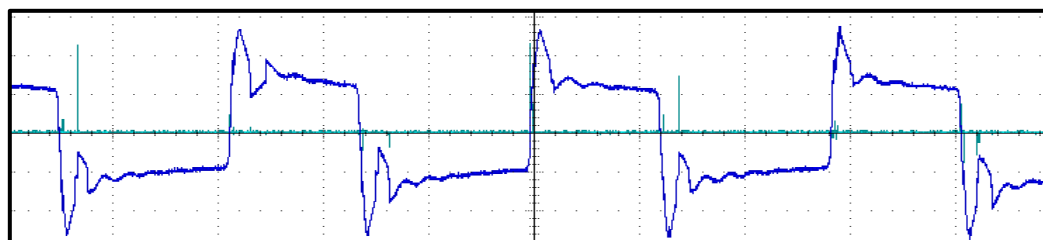


Podemos verificar os intensos sinais de corrente derivados da formação de plasma no meio. Outro fator importante que o oscilograma permitiu visualizar e quantificar são as mudanças de frequência no sistema. Na **Figura 14** é possível ver o efeito da frequência no sistema elétrico. A fonte é de corrente alternada (AC) e um aumento da frequência faz com que esta produza picos de corrente com um maior número de vezes em um mesmo intervalo de tempo, ou seja, uma maior frequência significa que em um mesmo intervalo de tempo, a fonte aplica um maior número de pulsos de tensão e conseqüentemente de corrente.

Figura 14. Efeito do aumento da frequência visto no oscilograma, (a) $f = 500$ Hz (b) $f = 1500$ Hz. $Gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



(a)



(b)

O aumento da frequência no sistema permite potencialmente um aumento da reatividade do plasma. Devido ao maior número de pulsos aplicados no mesmo intervalo de tempo, conseqüentemente haverá uma maior densidade de elétrons sendo ejetados e um maior número de colisões com as moléculas do meio ocorrendo. Em outras palavras, o aumento da frequência de pulso gera um aumento da densidade de corrente no sistema que por sua vez gera um maior número de espécies quimicamente ativas no sistema. Posteriormente, este efeito será estudado com a emissão ótica do plasma.

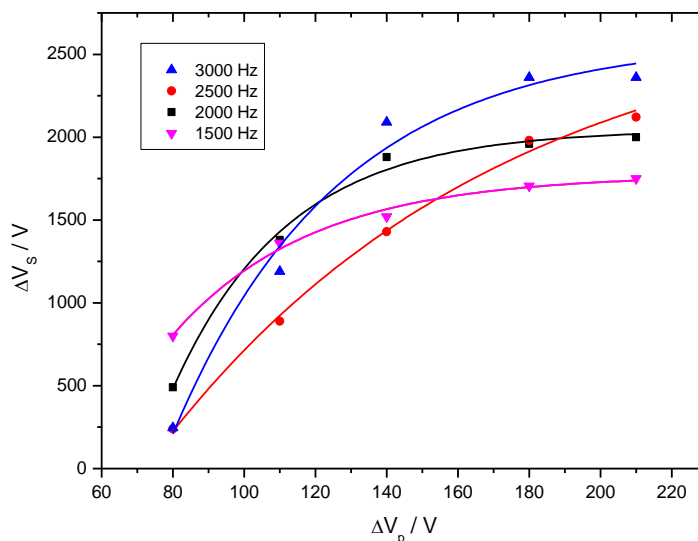
5.1.2 Obtenção dos Parâmetros Elétricos da Fonte

5.1.2.1 Tensão Primária (ΔV_p) e Tensão Secundária (ΔV_s)

Quando se trata dos parâmetros elétricos da fonte, ou seja, tensão corrente e frequência, uma das primeiras e importantes relações que se devem ser obtidas a partir do osciloscópio com a fonte é a relação da tensão primária/secundária. A tensão primária é a tensão da rede elétrica que alimenta a fonte, deste modo, ela pode variar de 0 V até 220 V. A faixa de tensão primária usada neste estudo variou de 80 V até 210 V, estes são valores mínimo e máximo de tensão recomendada pelo fabricante. Escolheu-se, então, cinco valores de tensão primária de trabalho: 80 V, 110 V, 140 V, 180 V e 210 V.

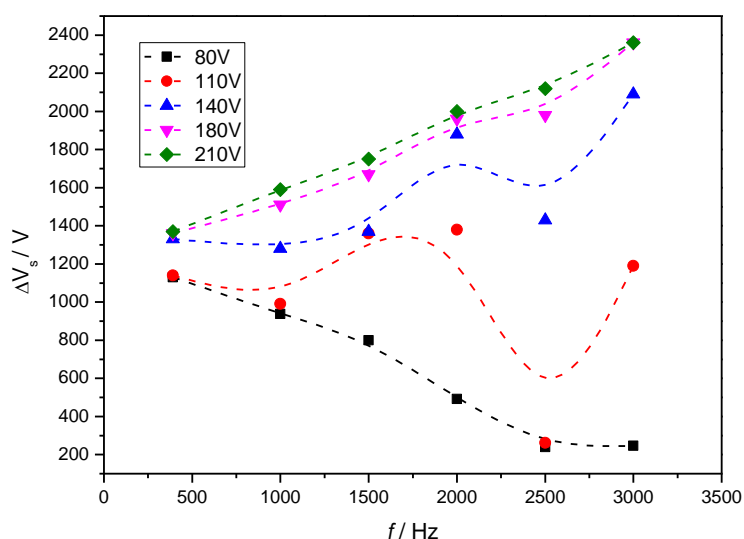
A tensão primária é então multiplicada pela fonte de alta tensão, que gera o campo elétrico necessário para a geração do plasma. A tensão primária é um parâmetro de controle, e é preciso saber como ela afeta a tensão secundária aplicada. A fonte também permite controle da frequência aplicada, e a **Figura 15** mostra o comportamento da fonte quando se altera a tensão primária, e o resultado é a tensão secundária para diferentes valores de frequência. Na fonte deste trabalho o ganho de tensão secundária diminui à medida que se aumenta a tensão primária, até atingir um limite entre 180 V e 210 V de tensão primária.

Figura 15. Relação entre tensão secundária com a tensão primária para diferentes valores de frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



Podemos ver que a frequência influencia os resultados, ou seja, mesmo a tensão primária constante, a mudança da frequência altera a tensão secundária, o que cria a necessidade de um estudo da relação entre frequência e desta tensão aplicada. Em cada valor de tensão primária, verificou-se o comportamento da tensão secundária de acordo com a frequência (**Figura 16**).

Figura 16. Variação da tensão secundária com a frequência aplicada para diferentes valores de tensão primária. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.

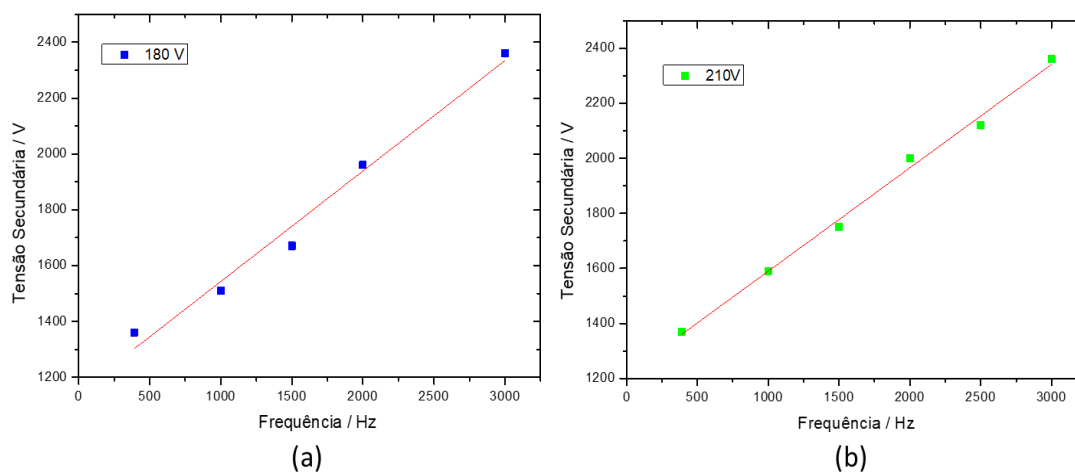


Nos valores de 110 V e 140 V não foi possível obter uma relação estável entre frequência e tensão secundária. Já para 80 V de tensão primária, existe uma perda de tensão secundária à medida que se aumenta a frequência. Em

180 V e 210 V, o aumento da frequência causa um ganho linear na tensão secundária.

A estabilidade da tensão secundária foi preponderante na escolha da tensão primária, assim, as tensões de 180 V e 210 V foram usadas no desenvolvimento do presente estudo. Uma vez obtida a relação entre frequência e tensão secundária, com o valor de frequência de trabalho e utilizando a equação da reta destas duas curvas (180 V e 210 V, **Figura 17**), foi possível calcular a tensão secundária aplicada de acordo com a frequência de trabalho.

Figura 17. Estudo da tensão secundária de acordo com a frequência. (a) 180 V; $y = 0,3959*x + 1147$, $R^2 = 0,97751$; (b) 210 V; $y = 0,3759*x + 1214$, $R^2 = 0,99338$.



Como demonstrado, foi possível obter com clareza os valores de tensão secundária, assim, para melhores resultados, os espectros obtidos na caracterização ótica foram realizados apenas dentro desse alcance de tensão. Dessa maneira, os espectros obtidos serão sempre associados com confiança a esses valores de frequência e tensão. Isso permitirá o estudo de como ocorre a variação do espectro de emissão com os parâmetros elétricos.

5.2 Corrente e Potência

Os valores de corrente registrado oscilaram muito, e devido à esta baixa estabilidade do sinal de corrente durante as medidas, não foi obtido um perfil de corrente para cada região de trabalho do sistema. Apesar disso, os valores se mantiveram em uma faixa de valores baixos de corrente, o que é o suficiente para classificarmos o regime através de uma corrente média com desvio padrão.

Foram registrados 33 valores de corrente durante as medidas, obtendo um valor médio de corrente de $3,20 \pm 1,65$ mA. O desvio é grande, porém, a média obtida é suficiente para afirmar que o regime de descarga é do tipo *glow* (como observado na **Figura 1**), que se encaixa nestes valores de corrente encontrados.¹⁶ A relação entre potência (P), corrente e tensão é:

$$P = \Delta V_s i \quad (6)$$

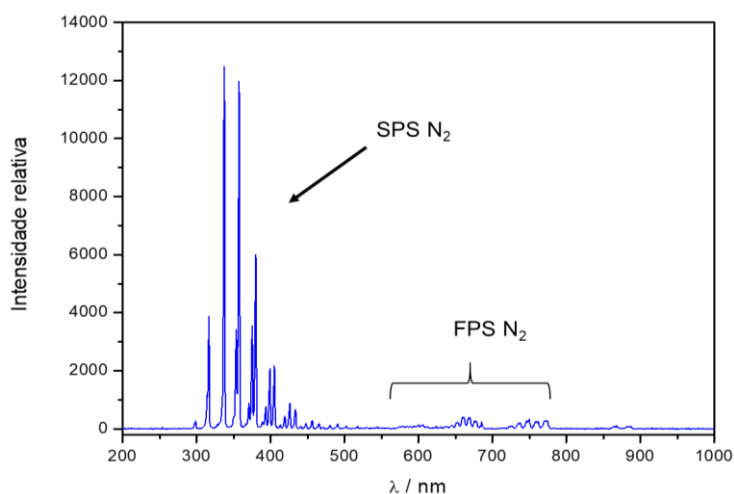
Com a corrente média obtida e os valores de tensão calculados, estimou-se que o alcance de potência do sistema, utilizando a equação (6) e as tensões mínima e máxima estudada (1306 V e 2493 V respectivamente). O alcance de potência média para o sistema está dentro da faixa 4,18 W até 7,98 W.

5.3 Caracterização Ótica do Plasma

A **Figura 18** mostra um espectro completo do plasma gerado com ar atmosférico. O aparelho captura os fótons emitidos com comprimento de onda (λ) de no mínimo 200 nm e no máximo 1000 nm.

Como já foi mencionado na seção 2.5, o ar atmosférico é composto aproximadamente de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio e, portanto, os sinais observados devem ser de emissões de espécies excitadas geradas no plasma (os prováveis mecanismos de excitação para o sistema estão apresentados na **Tabela 1**. As reações específicas para as espécies do meio serão apresentadas na **Tabela 4**).

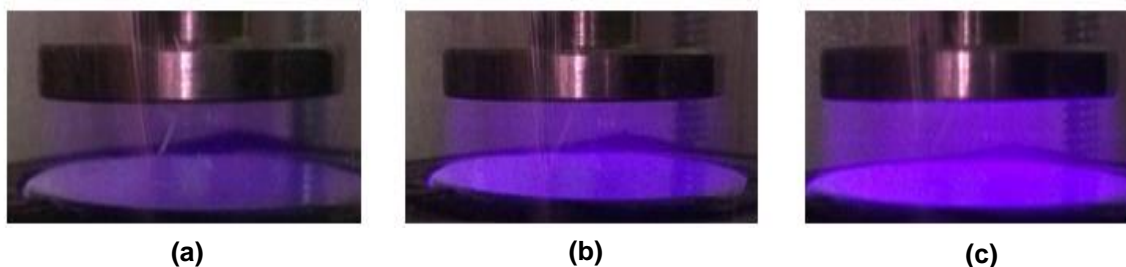
Figura 18. Espectro de emissão completo (200 nm a 1000 nm) do plasma gerado com ar atmosférico a baixa pressão. Condições: $\Delta V_s = 2493V$; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



5.3.1 Comportamento da Intensidade de Emissão com Mudança de Parâmetros Elétricos

O efeito do aumento da tensão e frequência simultaneamente foi observado no plasma gerado na forma do aumento da luminosidade da descarga *glow* (**Figura 19**). Isso foi observado diretamente nos espectros de emissão, na forma do aumento da intensidade dos espectros. Nota-se pela **Figura 19** a homogeneidade do plasma formado, característico do regime de descarga *glow*.¹⁴⁻¹⁶

Figura 19. Comportamento da luminosidade do plasma *glow* com o aumento da tensão aplicada e frequência. Condições: $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; (a) $f = 640$ Hz; Tensão = 1400 V (b) $f = 1850$ Hz; tensão = 1880 V; (c) $f = 3400$ Hz; tensão = 2493 V.

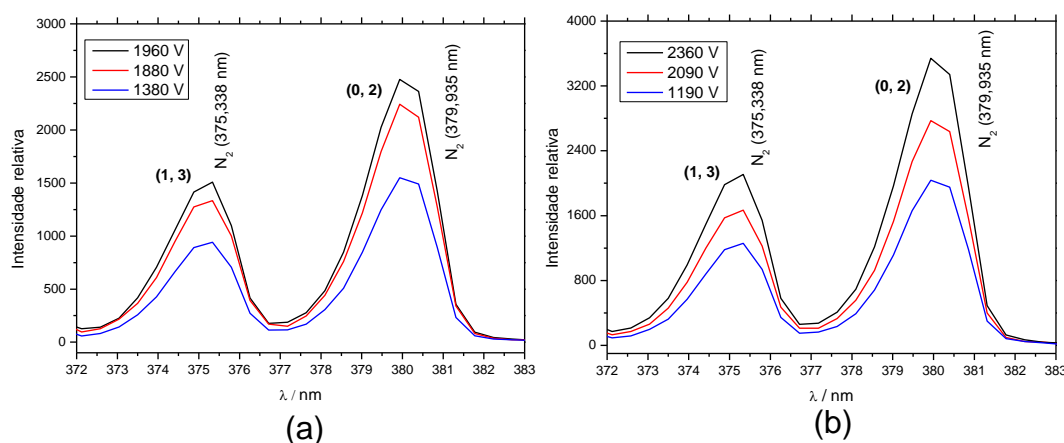


Em seguida, buscou-se obter como cada parâmetro individualmente contribui para este aumento de intensidade. Desta maneira, o comportamento individual da tensão e frequência com a intensidade foi investigado diretamente nos espectros de emissão ótica.

5.3.1.1 Intensidade de Emissão e Tensão Elétrica

A tensão elétrica aplicada é um parâmetro fundamental para qualquer sistema de plasma, e constatou-se que a intensidade de emissão aumenta conforme o aumento da tensão aplicada. A **Figura 20** traz a variação da intensidade de emissão em função mudança de tensão aplicada para diferentes valores constante de frequência.

Figura 20. Intensidade das bandas de transição vibracional (1, 3) e (0, 2) respectivamente em 375 nm e 380 nm, pertencentes ao segundo sistema positivo do N_2 , com a variação da tensão e frequência constante. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; (a) $f = 2000$ Hz (b) $f = 3000$ Hz.



O efeito da tensão sobre o sistema está associado diretamente aos elétrons, que possuem massa reduzida e carga negativa e, portanto, sofrem influência do campo elétrico aplicado. O campo elétrico por sua vez, depende da diferença de potencial aplicada, assim, com o aumento da tensão elétrica, aumenta-se a velocidade e a energia dos elétrons no meio reacional.⁷⁻⁸

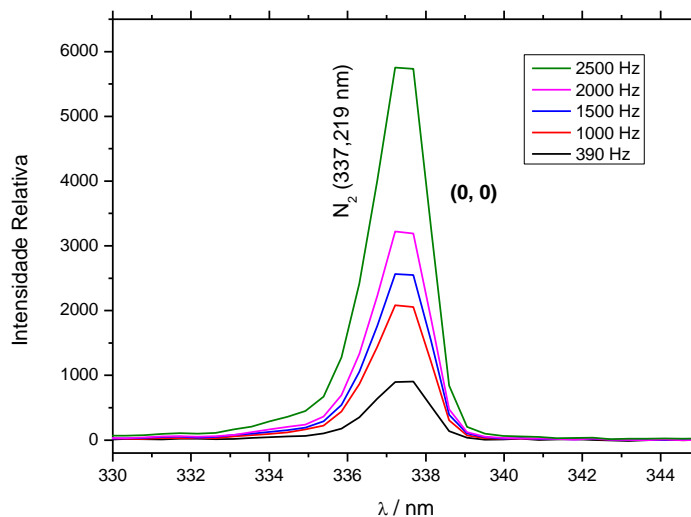
O aumento da intensidade comprova este efeito, pois indica que existe uma densidade maior de elétrons de alta energia capazes de produzir estados excitados que emitem radiação. O efeito visual do aumento desta densidade de energia evidenciado na **Figura 19**.

5.3.1.2 Intensidade de Emissão e Frequência

À medida que se aumentou a frequência de trabalho, mantendo a tensão constante, o espectro respondeu com aumentos significativos na intensidade. A

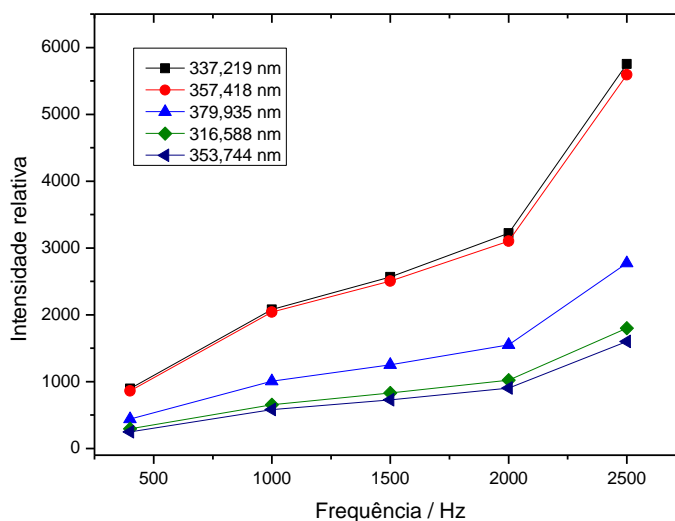
Figura 21 mostra a banda referente a transição vibracional do N_2 ($C^3\Pi_u, v' = 0$) para N_2 ($B^3\Pi_g, v'' = 0$) que emite fóton característico da banda (0,0) do segundo sistema positivo (SPS) a 337,1 nm.

Figura 21. Intensidade da banda em 337,1 nm com a variação da frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico; tensão aplicada = 1300 V.



Para verificar se existia mudança na proporção entre as espécies formadas, ou seja, se certos valores de frequência favorecem algum tipo de transição específica, plotou-se a intensidade de diferentes bandas a tensão constante e frequência variada (**Figura 22**). Foi possível constatar que existe variação da intensidade de emissão de espécies excitadas quando se aumenta a frequência aplicada no sistema.

Figura 22. Intensidade de bandas do segundo sistema positivo do N_2 com variação da frequência. Condições: $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico, tensão aplicada = 1300 V.



Deve-se ressaltar, como mostrado na **Figura 22**, que o comportamento é similar para diversas bandas do segundo sistema positivo do N₂. O aumento da intensidade foi observado para a frequência e tensão para todas as regiões do espectro. Além disso, a proporção entre bandas também não mudou, mostrando que o efeito sobre as espécies excitadas é igual para todos, portanto a configuração do sistema não favorece necessariamente a formação de espécies excitadas específicas.

A intensidade aumenta consideravelmente com o aumento da frequência de pulso, e acredita-se que isso está associado ao aumento da frequência de excitação em comparação com o tempo de decaimento das espécies excitadas. Como visto anteriormente, o aumento da frequência de pulso resulta em um aumento de densidade de corrente no sistema e, portanto, o aumento da frequência, promovendo um maior número de reações de impacto de elétrons ocorrendo em um mesmo intervalo de tempo. Com isso, a densidade populacional de espécies excitadas tende a aumentar.⁸

Os resultados obtidos mostram que o aumento da tensão e frequência aumenta proporcionalmente as espécies ionizadas atingindo o máximo para este sistema em 2493 V e 3400 Hz. Como a intensidade de emissão para uma dada espécie, é diretamente proporcional a concentração dessa espécie no meio, portanto, esta é a configuração que gera uma maior concentração de espécies excitadas.²³

Na sequência, foi analisado se houve surgimento de novas bandas associadas a espécies formadas apenas em níveis de maior energia (espectros de maior intensidade de emissão). O espectro foi analisado como um todo e não foi possível observar surgimento de novas bandas, indicando que o sistema não promoveu a formação de espécies diferenciadas com o aumento de tensão e frequência do sistema, apenas um aumento da densidade destas espécies. Com isso, seguiu-se para as análises de identificação dos sistemas observados, com enfoque no espectro que foi obtido a 2493 V e 3400 Hz, sendo esta a condição de maior intensidade, o que facilita a visualização das bandas. O aumento da intensidade de emissão indica um aumento de densidade de espécies reativas, indicando um ganho de reatividade do plasma.^{7-8,22-23}

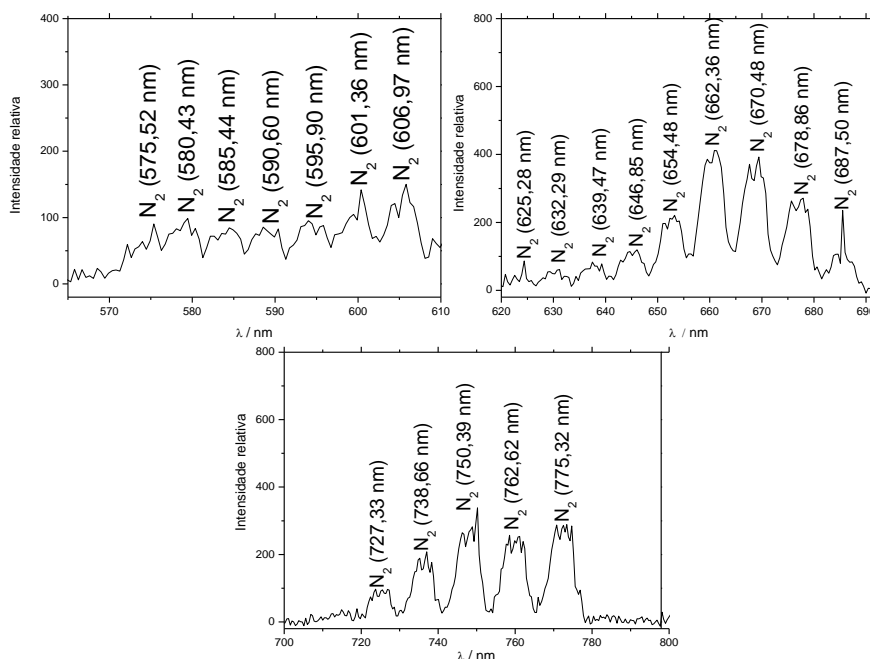
5.3.2 Identificação das Espécies de Nitrogênio

5.3.2.1 Primeiro Sistema Positivo (FPS) e Segundo Sistema Positivo (SPS)

Os sistemas FPS e SPS são gerados pelo decaimento $B \rightarrow A$ e $C \rightarrow B$ respectivamente de estados vibracionais da molécula neutra de nitrogênio, gerados a partir de excitação por impacto de elétron (ver **Tabela 1** e **Tabela 4**). Para a identificação de cada banda deste sistema, coletou-se os valores de comprimento de onda máximo das principais bandas aparentes no espectro obtido experimentalmente. Em seguida, comparou-se os valores obtidos com os reportados na literatura.²⁷

O primeiro sistema positivo de N_2 foi identificado nos espectros na região de 500 nm até 800 nm. A **Figura 23** apresenta todas as bandas identificadas no espectro experimental do FPS. No sistema de descarga *glow* com ar atmosférico a baixa pressão e corrente alternada, a intensidade desse sistema foi baixa quando comparado ao SPS.

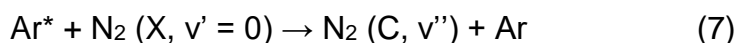
Figura 23. Conjunto de bandas mais intensas do primeiro sistema positivo de N_2 . Condições: Tensão = 2943V; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



Em geral, o FPS não é tão utilizado quanto o SPS para estudos espectroscópicos com presença de oxigênio. Este é normalmente menos intenso e suas bandas são mais difíceis de identificar e separar quando há oxigênio

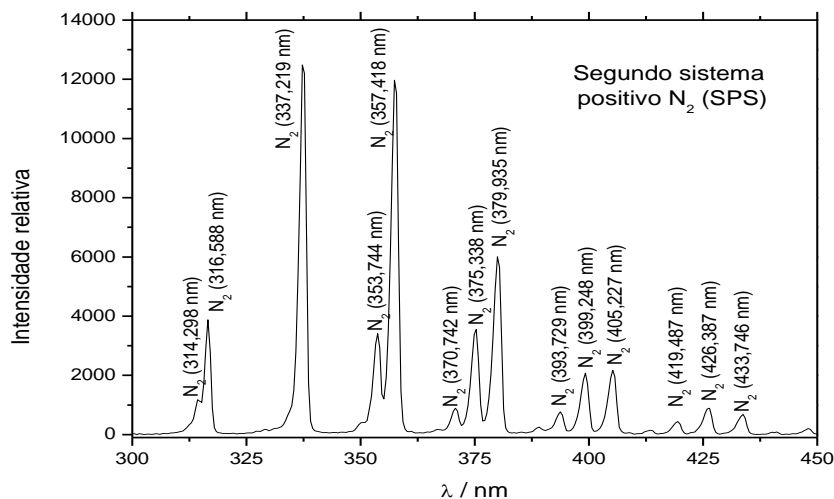
presente.^{26,27} Nos espectros obtidos, a intensidade relativa entre estes dois sistemas foi claramente favorecida para a formação de espécies do SPS (**Figura 18**).

O SPS é o sistema de bandas que são referentes a decaimentos do estado eletrônico $C^3\Pi_u$ para o estado eletrônico $B^3\Pi_g$.²⁷ Um dos motivos que parece favorecer a formação de espécies $C^3\Pi_u$ (SPS) é a presença de argônio no meio reacional. O argônio, quando excitado por meio de impacto de elétrons, forma os dois estados metaestáveis (Ar^*) $3p^5s^1$ de energia 11,55 eV e 11,72 eV. Quando esse argônio excitado colide com N_2 no estado vibracional fundamental ($X^1\Sigma_g$) este passa para o nível vibracional v'' do estado eletrônico $C^3\Pi$, porque a energia do átomo metaestável do argônio é a praticamente a mesma da energia de excitação deste estado, cerca de 11,11 eV:²⁸



Esse sistema domina a região de 300 nm até 450 nm, boa parte é radiação na região do UV, o que pode ser observado visualmente pela **Figura 17**. O espectro e as suas principais bandas podem ser observados na **Figura 24**. É importante destacar que, como observado pelos espectros, o plasma emite radiação intensamente na região do UV, o que pode ser observado visualmente pela **Figura 17**. Os valores de comprimento de onda experimental e teórico e os seus respectivos níveis vibracionais estão compilados na **Tabela 2**. O valor de $|\Delta\lambda|$ é a diferença, em módulo, entre o λ teórico e o λ experimental.

Figura 24. Segundo sistema positivo de N_2 com principais bandas. Condições: Tensão = 2493 V, $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



As sutis diferenças entre os valores teórico e experimental podem ser devido a necessidade de uma calibração mais refinada do aparelho. Além disso, deve-se considerar que o equipamento tem resolução de 0,44 nm, ou seja, a distância em cada ponto do eixo x (λ / nm) é de aproximadamente 0,44, e como os valores teóricos são referentes ao comprimento de onda máximo da banda, pode ocorrer um deslocamento do comprimento de onda máximo no espectro experimental. Contudo, estas discrepâncias não causaram nenhuma dificuldade no tratamento dos dados experimentais apresentados neste trabalho.

Tabela 2. *Valores teórico e experimental para cada comprimento de onda destacado do segundo sistema positivo de N₂.²⁷

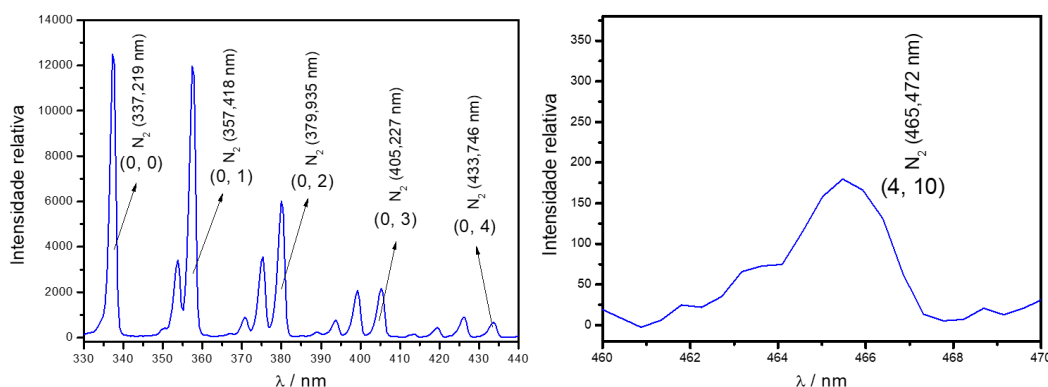
λ teórico / nm	λ experimental / nm	$ \Delta\lambda $ / nm	Transição
315,93	316,588	0,66	(1, 0)
337,13	337,219	0,09	(0, 0)
353,67	353,744	0,07	(1, 2)
357,69	357,418	0,27	(0, 1)
371,05	370,742	0,31	(2, 4)
375,54	375,338	0,14	(1, 3)
380,49	379,935	0,56	(0, 2)
385,49	385,452	0,04	(4, 7)
389,46	389,131	0,33	(3, 6)
394,30	393,729	0,57	(2, 5)
399,84	399,248	0,59	(1, 4)
405,94	405,227	0,71	(0, 3)
426,97	426,387	0,58	(1, 5)
434,36	433,746	0,61	(0, 4)
464,94	465,472	0,532	(4, 10)

Cada banda representa o decaimento de um estado vibracional excitado da molécula de nitrogênio. Na literatura é possível identificar a qual estado vibracional cada decaimento representa, nos dando uma ideia de quais estados vibracionais o plasma é capaz de promover.²⁷ Na **Figura 25** podemos ver os decaimentos do SPS do estado C (com $v' = 0, 1, 2, 3$ e 4) para o estado B ($v' =$

* A tabela completa com todos os valores teóricos e experimentais pode ser encontrada no apêndice A.

0). Esses decaimentos estão ilustrados no diagrama da **Figura 6**. Como é possível observar, o plasma promoveu a formação de diversos estados vibracionais de alta energia da molécula de nitrogênio, sendo o de maior energia que foi observado significativamente no espectro foi o estado vibracional identificado referente a um decaimento (4, 10) em 465,472 nm com intensidade relativa máxima de 179, indicado na **Figura 25**. Níveis vibracionais elevados são de interesse em muitos casos, pois são apontados como o principal mecanismo de dissociação do N_2 , ao invés de reações de impacto de elétron.^{8,30} Nitrogênio atômico não foi identificado nos espectros, devido ao nitrogênio atômico não ter linhas de emissão intensas na faixa de comprimento de onda trabalhado. Porém, o plasma parece favorecer fortemente níveis vibracionais, e que podem promover a dissociação do nitrogênio.^{8,30}

Figura 25. Espectros destacando bandas do SPS. Condições: $\Delta V_s = 2493V$; $f = 3400$ Hz; gap = 10 mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



5.3.2.2 Primeiro sistema negativo (FNS) N_2^+

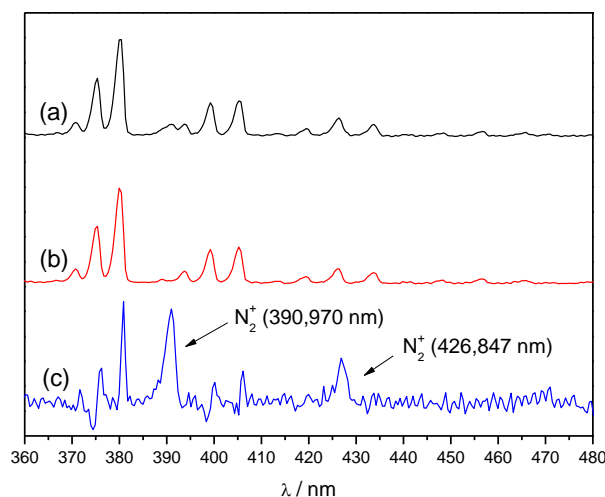
As bandas do sistema negativo são referentes a transição N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) \rightarrow N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$). O nitrogênio ionizado é gerado principalmente pela reação de ionização por impacto de elétrons (**Tabela 4**), e o plasma gerado neste tipo de sistema tem característica de ser um plasma de baixa energia e de baixo grau de ionização.^{14,15} Devido a isso, as principais bandas comumente observadas referentes a emissão dos estados vibracionais de N_2^+ não foram possíveis de ser facilmente observadas, devido a sua baixa intensidade. Outro fator reportado na literatura que dificulta a visualização das bandas, é a presença de oxigênio, o qual diminui a intensidade de emissão das espécies do primeiro sistema

negativo.²⁷ Além disso, a energia necessária para gerar o estado $B^2\Sigma_u^+$, a partir do estado fundamental da molécula neutra de nitrogênio, é 18,5 eV e, portanto, acredita-se que não haja uma densidade suficiente de elétrons com essa energia no meio.²⁸

Para possibilitar a visualização de bandas associadas ao FNS, buscou-se obter espectros de plasma gerado com gás nitrogênio ao invés de ar atmosférico, na suposição de que em meio mais concentrado de nitrogênio, a intensidade das bandas aumentaria, e com isso, uma vez que comparados espectros de gás nitrogênio com ar atmosférico, seria notável a diferença. Dificilmente seriam obtidos dois espectros com intensidade idêntica para comparação, porém, utilizou-se os valores mais próximos possíveis. A banda de referência em 337,13 nm do segundo sistema de nitrogênio foi usada como parâmetro, já que não possui nenhuma banda concorrente de N_2^+ nessa região. Em seguida, subtraiu-se o espectro de ar atmosférico do espectro de N_2 para verificar a diferença entre eles. Como as intensidades das bandas associadas ao segundo sistema positivo são similares e o que restar no espectro deve ser associado a emissão de espécies do FNS do N_2^+ , que não foram possíveis de identificar no espectro de ar atmosférico.

A **Figura 26** mostra o espectro injetando gás nitrogênio (a), o espectro obtido de ar atmosférico (b) e o espectro resultando após a subtração dos dois (c). As intensidades do espectro resultante foram multiplicadas por 10 para melhor visualização das bandas.

Figura 26. Comparação do espectro de ar atmosférico e espectro de nitrogênio. (a) Espectro de gás nitrogênio; (b) espectro de ar atmosférico; (c) espectro resultante (x10). Condições: $gap = 10$ mm.



As bandas resultantes no espectro (c) indicam as diferenças entre os espectros (a) e (b). A **Figura 27** traz em melhor detalhe o sistema de bandas de N_2^+ identificado no espectro subtraído. Na **Tabela 3** estão os valores teóricos e experimentais para bandas do primeiro sistema negativo do N_2^+ e na **Figura 27** as bandas estão identificadas no espectro.

Figura 27. Espectro subtraído com as bandas do primeiro sistema negativo (FNS) do N_2^+ .

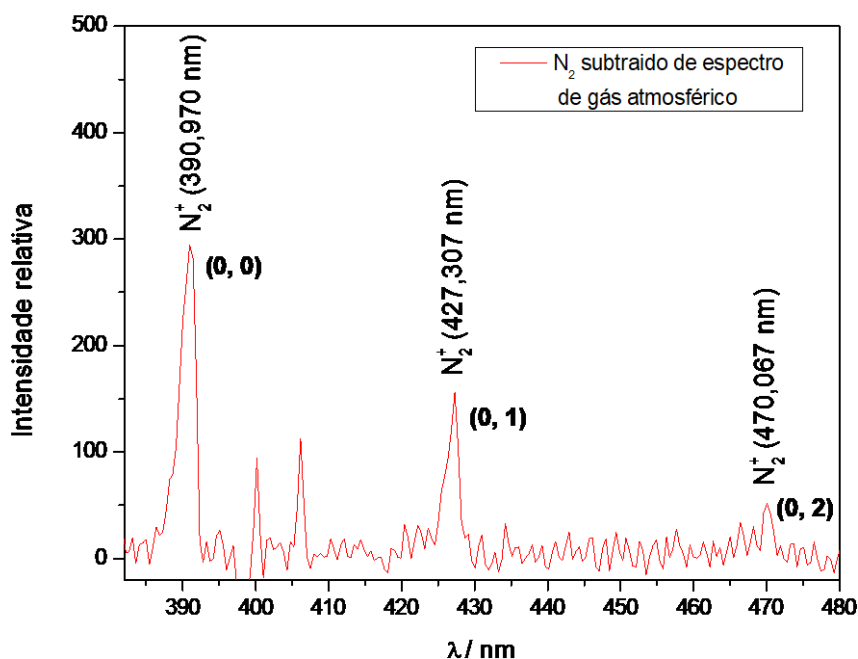


Tabela 3. Valores de picos teóricos e experimentais associados ao FNS N_2^+ .

λ teórico / nm	λ experimental / nm	$ \Delta\lambda $ / nm	Transição
470,067	470,92	0,853	0-2
427,307	427,81	0,503	0-1
390,970	391,44	0,470	0-0

5.3.3 Identificação de Espécies de Oxigênio, Espécies Atômicas e Derivadas

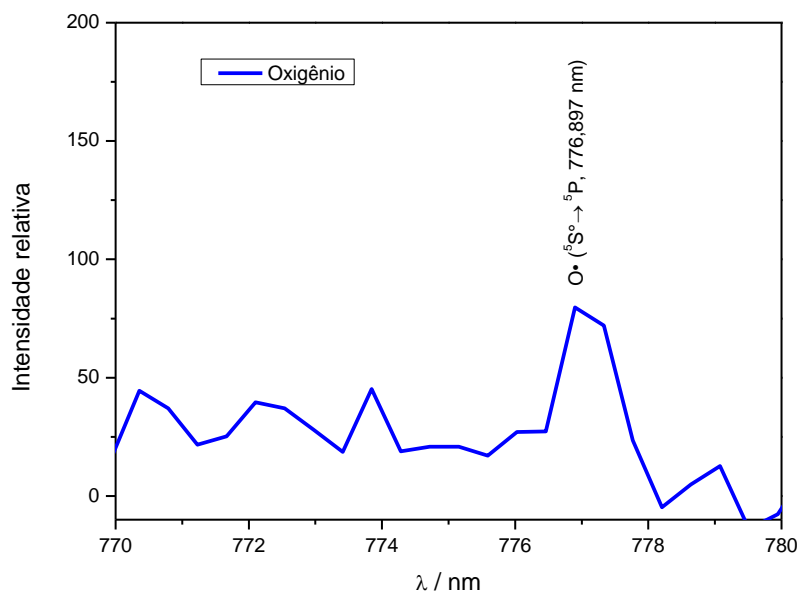
Não foi possível identificar a presença de emissões associadas ao O_2 . As emissões da molécula de oxigênio neutra têm grande dependência da pressão, e o oxigênio não apresenta um espectro de emissão em descargas a baixa pressão, como a descarga *glow*.²⁷

O espectro obtido se assemelha muito ao de ar atmosférico, com pequenas diferenças de intensidade na região de 776 nm – 778 nm. Dessa

* A tabela completa com todos os valores teóricos e experimentais pode ser encontrada no apêndice A.

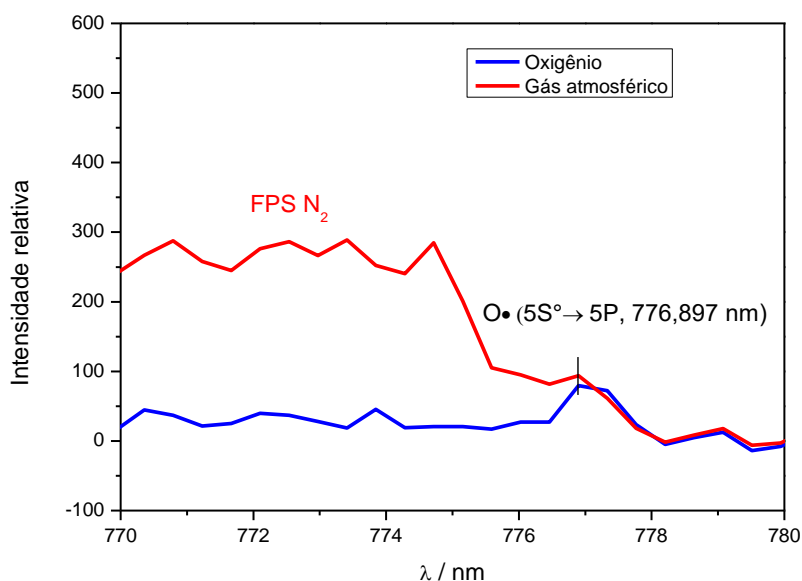
maneira, a região de 770 nm até 780 nm foi investigada e o sinal encontrado é referente a emissões de oxigênio atômico ($O\bullet$) com linhas características em 777 nm. Essas linhas são associadas aos decaimentos do estado $^5S^o$ para o estado 5P .³⁰ A **Figura 28** mostra o espectro obtido destacando a banda do decaimento do oxigênio atômico em 776,897 nm (experimental).

Figura 28. Espectro obtidos com plasma gerado utilizando gás oxigênio. Condições: gás = oxigênio; $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg.



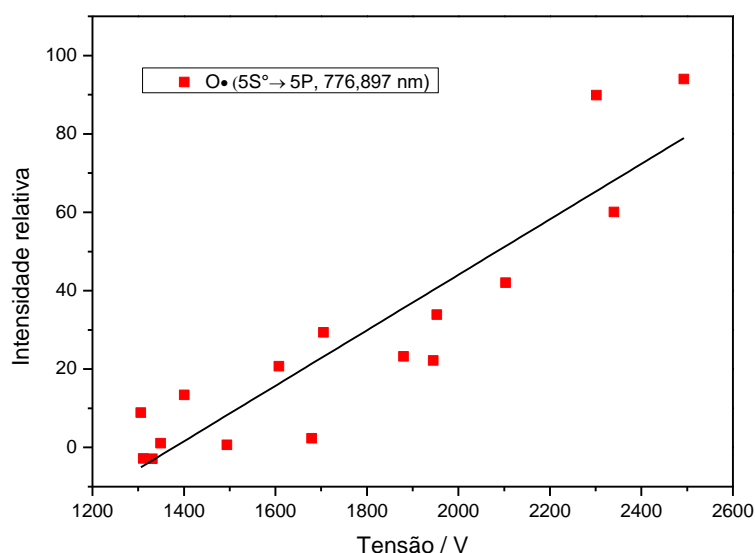
Em seguida, este espectro de oxigênio foi comparado a um espectro ar atmosférico, para possivelmente identificar a emissão de $O\bullet$ nos espectros com ar atmosférico. A **Figura 29** traz a sobreposição dos dois, destacando a banda em 777 nm.

Figura 29. Espectro de oxigênio (azul) sobreposto com espectro de ar atmosférico (vermelho). Condições: $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg.



Em seguida, foi investigado o aumento da intensidade da emissão referente ao oxigênio atômico nos espectros de ar atmosférico. A **Figura 30** mostra o ganho de intensidade de emissão de $O\bullet$ com o aumento da tensão e frequência.

Figura 30. Intensidade de emissão de $O\bullet$ com o aumento da tensão aplicada no sistema.



O oxigênio atômico é originado pela dissociação do O_2 , principalmente pela reação (1) da **Tabela 4**.¹¹ Esse participa em diversas reações químicas no plasma, e a presença deste pode ser um sinal da formação destas espécies no

meio. A **Tabela 4** traz alguma das reações que o oxigênio pode participar no meio reativo do plasma.

Tabela 4. Reações de espécies de nitrogênio e oxigênio prováveis no sistema de plasma frio.¹¹

Número	Reação elementar
(1)	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$
(2)	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^* + e^-$
(3)	$e^- + O_2^* \rightarrow O + O + e^-$
(4)	$e^- + N_2 \rightarrow N_2^* + e^-$
(5)	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$
(6)	$e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e^-$
(7)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$
(8)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$
(9)	$O + N_2^+ \rightarrow N + NO^+$
(10)	$O + NO \rightarrow N + O_2$
(11)	$O + N_2^+ \rightarrow N_2 + O^+$
(12)	$O + N_2^* \rightarrow NO + N$

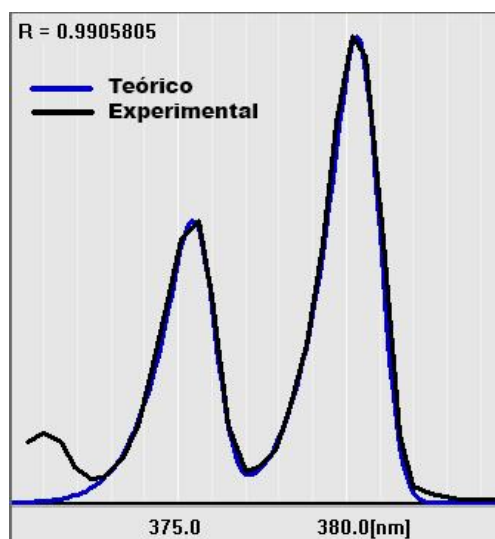
A identificação de outras espécies apresentadas na **Tabela 4**, como O_3 , NO e $N\bullet$ não foram detectadas experimentalmente por OES. Acredita-se que o ozônio, que é comumente formado neste tipo de sistema pela reação 7 e 8, não foi identificado no espectro devido as bandas de emissão mais intensas desta molécula estarem na região do ultravioleta ou infravermelho, região esta que o aparelho não é capaz de obter.³¹ Como identificou-se a presença de $O\bullet$, espécies como NO provavelmente existem no meio (reações 9 e 12), porém a sua densidade é muito pequena e a emissão de radiação é pouco intensa para ser identificada. Isso mostra que o plasma *glow* é um sistema de baixa energia, e que não tem energia suficiente para gerar estas espécies de maneira significativa.

5.3.4 Determinando Temperatura Rotacional e Vibracional (T_r e T_v)

O espectro simulado pelo programa “N2-OH Vibrational Temperature Calculation Software”, foi utilizado para fazer a sobreposição de espectro teórico com o espectro experimental. Esse programa analisa as bandas observadas

com comprimentos de onda máximo 375,54 nm e 380,45 nm (teóricos) do SPS. Estas bandas podem ser observadas nos espectros experimentais na **Figura 20**. A **Figura 31** traz o resultado obtido.

Figura 31. Sobreposição de espectro teórico com experimental. Temperaturas obtidas: $T_v = 0,25$ eV; $T_r = 0,045$ eV; $R^2 = 0,9905805$. Condições: Tensão = 2493 V, $f = 3400$ Hz; $gap = 10$ mm; $p = 15$ mmHg; gás = ar atmosférico.



Em todos os espectros de ar atmosférico, após aplicação da técnica de sobreposição, observou-se a mesma temperatura vibracional e rotacional. Isso mostra que o aumento dos parâmetros elétricos (tensão e frequência) levaram a um ganho de densidade populacional de espécies reativas, mas não necessariamente em um ganho da reatividade destas espécies individualmente. A temperatura rotacional encontrada foi de 0,045 eV, ou 522 K e como já foi citado, a literatura aborda essa temperatura como sendo uma boa aproximação para a temperatura do gás.^{7-8,29}

Já a temperatura vibracional, foi de 0,25 eV, ou 2901 K, a qual é bem maior que a temperatura do gás (temperatura translacional) e é a mais importante nos processos reacionais do sistema. Essa temperatura comprova que os elétrons produzidos no plasma possuem energia suficiente para promover espécies vibracionais reativas. A temperatura vibracional é a energia responsável pela formação de radicais e neste caso, não é alta suficiente para que seja capaz de promover a dissociação do gás nitrogênio. A molécula de N_2 é muito estável e seria necessária uma energia muito elevada para rompê-la.³⁰

Essas temperaturas encontradas para o plasma tipo *g/low* explorado neste trabalho se encontram na região esperada e confirmam que o plasma é de não-equilíbrio termodinâmico, e que obedece a ordem de temperatura deste tipo de sistema ($T_e \gg T_v > T_r \approx T_g$).⁹ Essas temperaturas são importantes pois dão ideia da energia dessas espécies no sistema, além de serem utilizadas em modelos e programas de simulação de sistemas de plasma.¹¹

6. APLICAÇÕES

Após toda caracterização do reator e diagnóstico do sistema de plasma estudado, com base em todos os resultados e discussões apresentados na seção 5, foram propostas algumas aplicações para o sistema, levando em consideração as suas características específicas.

6.1 Esterilização de Produtos Médicos

Atualmente na medicina, existe uma necessidade de esterilização de muitos instrumentos e materiais termolábeis (não resistente a temperatura) que requerem métodos de esterilização em baixas temperaturas. Até então, estes produtos têm sido esterilizados por gases tóxicos como óxido de etileno, e misturas de clorofluorcarbonetos (CFCs). Além desses produtos serem perigosos para o ambiente e a saúde, esses processos muitas vezes levam longos períodos de tempo (de até 24 horas).³² Uma das alternativas atuais para esse problema é a utilização de descargas elétricas como meio quimicamente ativo capaz de promover uma esterilização mais verde e de baixo custo.⁸

Estudos reportaram alta efetividade utilizando gases de trabalho como oxigênio e ar atmosférico. Além disso, constatou-se que esterilização por radiação UV gerada por este tipo de sistema foi significativamente mais eficiente que fontes de radiação UV utilizadas rotineiramente para este propósito. O trabalho também indica que o mecanismo principal para esterilização de materiais é através das partículas neutras reativas (estados excitados) promovidos pelo plasma.³²

As características buscadas para essas aplicações são atingidas no sistema estudado: o plasma frio opera a temperaturas ambientes, é muito homogêneo e pode ser utilizado em materiais termolábeis sem destruição do mesmo. Como observado nos espectros, o plasma emite bastante radiação na região UV (abaixo de 400 nm) que são geralmente nocivas para microrganismos em geral. Além disso, é um plasma capaz de gerar espécies de alta energia vibracional como $N_2(C, v'' = 10)$, que podem transferir essa energia por colisões. Sendo assim, o plasma de descarga *glow* estudado neste trabalho é aplicável para esterilização de materiais termolábeis. O plasma tem baixo custo de geração e pode ser sustentado por longos períodos sem risco a saúde. Além

disso, tem características ambientais verdes, pois não usa reagentes químicos, não gera resíduos nocivos e as espécies reativas possuem vida curta e são geradas apenas na região da descarga.⁸

6.2 Tratamento de Superfícies Poliméricas

Polímeros são materiais de grande utilidade e são extensivamente utilizados para diversos propósitos. Porém, estes muitas vezes não apresentam as propriedades de superfície desejada quando se trata de resistência e maleabilidade, polaridade, biocompatibilidade, adesão ou fricção. Desta maneira, tratamentos superficiais são necessários para atender essas demandas. O plasma frio fornece um leque de possibilidades para tratamento de superfícies, pela sua característica de produzir espécies de alta energia, capazes de promover reações químicas e funcionalização na superfície do material, alterando suas propriedades superficiais.³⁴

Tratamentos por plasmas frios são conhecidos por modificar apenas as superfícies dos materiais, não alterando as propriedades mecânicas do polímero. Em especial, o plasma de descarga *glow* estudado, que tem característica de ser homogêneo, como se pode ver pela **Figura 19**, possui a sua energia bem distribuída na região da descarga, além de ser capaz de operar a temperaturas ambientes, o que são características desejadas para tratamento de superfícies.³⁴⁻³⁵

Um grande grupo de polímeros, como as poliolefinas, não possuem grupos funcionais polares, ou grupos quimicamente ativos. Portanto, estes têm baixa energia superficial e baixa polaridade. Assim, surge a necessidade do uso de grupos oxidantes para tratamento da superfície com objetivo de introduzir grupos polares na sua superfície. Foi mostrado que o sistema possui a capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, entre elas O• e possivelmente ozônio, além de estados excitados de nitrogênio. Estas espécies são precursoras em potencial de reações químicas que podem ocorrer na superfície de materiais polimérica.³⁵

Portanto, as vantagens da aplicação em tratamento de superfícies com plasma homogêneo de não-equilíbrio termodinâmico como plasma glow gerado com ar atmosférico são: tratamento superficial do material de maneira homogênea, não afeta as propriedades mecânicas dos materiais e suas baixas

temperaturas não causam destruição ou degradação térmica do material tratado. Além disso, o uso de ar atmosférico como gás de trabalho diminui custos e simplifica a operação do sistema.³⁶⁻³⁸

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos de tensão, corrente e frequência neste trabalho permitiram caracterizar o reator desenvolvido para gerar plasma usando gás atmosférico mantendo a pressão e o gap de descarga constantes em 15 mmHg e 10 mm, respectivamente. A corrente teve um valor médio de $3,20 \pm 1,65$ mA, o que permitiu definir que o regime de descarga trabalhado foi do tipo glow, uma descarga homogênea de baixa potência e alta luminosidade. A tensão de trabalho nesse gap e pressão foram de 1306 V até 2493 V e a frequência mínima obtida pela fonte pulsada foi de 400 Hz e a máxima de 3400 Hz.

A técnica de OES foi usada para relacionar a intensidade de emissão com parâmetros elétricos. O aumento da tensão aplicada e a frequência de pulso aumentaram a intensidade de emissão de radiação de espécies excitadas no meio, indicando um aumento na densidade destas espécies, melhorando potencialmente a reatividade do plasma na região máxima de tensão e frequência obtidas (2493 V e 3400 Hz).

Identificou-se no espectro de emissão ótica intensas emissões de radiação na região do UV, principalmente devido a formação de espécies vibracionais do nitrogênio do segundo sistema positivo. Foram identificados o primeiro sistema positivo e primeiro sistema negativo do nitrogênio, e a emissão do segundo sistema positivo é favorecida pela presença de argônio no meio. Os espectros também permitiram identificar emissões de espécies como oxigênio atômico, dissociado por reações de impacto de elétron. A presença de oxigênio atômico aponta para formação de outras espécies reativas de interesse, como O_3 , NO e $N\bullet$. As espécies vibracionais encontradas do nitrogênio são associadas a energias de excitação acima de 11,1 eV, mostrando que alguns dos elétrons do meio são capazes de atingir altas energias. A partir dos espectros, determinou-se a temperatura vibracional e rotacional do plasma gerado, com os respectivos valores de 2901 K e 522 K. Estes valores de temperatura estão dentro do definido para um sistema de não-equilíbrio termodinâmico confirmando o regime de plasma frio, onde: $T_e \gg T_v > T_r \approx T_g$. Assim, o plasma é capaz de gerar elétrons de alta energia e espécies reativas e ao mesmo tempo operar próximo a temperaturas ambientes.

Os dados da espectroscopia de emissão ótica permitiram identificar nesse meio reacional, elétrons de energia elevada, emissões intensas no UV e

espécies reativas metaestáveis e dessa forma, permitiu caracterizar o reator para aplicações posteriores, focadas na área de esterilização de materiais termolábeis e funcionalização de superfícies poliméricas.

8. REFERÊNCIAS

¹LANGMUIR, Irving. Oscillations in ionized gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 14, n. 8, p. 627-637, 1928.

²D'HAESELEER, William D. The importance of fusion development towards a future energy source. **Fusion engineering and design**, v. 66, p. 3-15, 2003.

³ZHENG, Jie et al. Plasma-Assisted Approaches in Inorganic Nanostructure Fabrication. **Advanced Materials**, v. 22, n. 13, p. 1451-1473, 2010.

⁴PEI, X. et al. Inactivation of a 25.5 μm *Enterococcus faecalis* biofilm by a room-temperature, battery-operated, handheld air plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 16, p. 165205, 2012.

⁵KORETZKY, E.; KUO, S. P. Characterization of an atmospheric pressure plasma generated by a plasma torch array. **Physics of Plasmas**, v. 5, n. 10, p. 3774-3780, 1998.

⁶HRABOVSKY, Milan et al. Thermal plasma gasification of biomass for fuel gas production. **High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes**, v. 13, n. 3-4, 2009.

⁷BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 3 ed., São José dos Campos: Springer, 679p., 2004.

⁸FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 978p., 2008.

⁹LIU, C.; XU, G.; WANG, T. Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization. **Fuel Process. Technol.**, 58, 119-134, 1999.

¹⁰ADAMOVICH, I. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 32, p. 323001, 2017.

¹¹VAN GAENS, W.; BOGAERTS, A. Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 27, p. 275201, 2013.

¹²GIBALOV, V. I; PIETSCH, G. J. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 33, 2618-2636, 2000.

¹³BENETOLI, L. O. B. B. **Desenvolvimento e aplicação de reator de plasma frio na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

- ¹⁴VON ENGEL, Alfred Hans. **Ionized gases**. 1965.
- ¹⁵BOGAERTS, Annemie. The glow discharge: an exciting plasma!. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 9, p. 1375-1384, 1999.
- ¹⁶ROTH, J. Reece et al. The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 4, p. 555, 2005.
- ¹⁷BRIMBLECOMBE, Peter. **Air composition and chemistry**. Cambridge University Press, 1996.
- ¹⁸HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. London: John Wiley & Sons Ltd., 452p., 2004.
- ¹⁹SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Boston: Cengage Learning, 1124p., 2005.
- ²⁰CHRISTIAN, G. D.; O'REILLY, J. E., **Instrumental Analysis**. 2. ed. Boston: Allyn And Bacon, Inc., 935p., 1986.
- ²¹ATKINS, P. Paula J. **Atkins' physical chemistry**. 2006.
- ²²FANTZ, U. Basics of plasma spectroscopy. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 15, 137-147, 2006.
- ²³COBURN, J. W.; CHEN, M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. **Journal of applied physics**, v. 51, n. 6, p. 3134-3136, 1980.
- ²⁴GRIEM, Hans R. **Principles of plasma spectroscopy**. Cambridge University Press, 2005.
- ²⁵ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem molecular para a Físico-Química**. 2011.
- ²⁶PEARSE, Reginald William Blake; GAYDON, Alfred Gordon. **Identification of molecular spectra**. Chapman and Hall, 1976.
- ²⁷BAYRAM, S. B.; FREEMAT, M. V. Vibrational spectra of N₂: An advanced undergraduate laboratory in atomic and molecular spectroscopy. **American Journal of Physics**, v. 80, n. 8, p. 664-669, 2012.
- ²⁸National Institute of Standards and Technology. **Atomic Spectra Database**. Disponível em: <<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>>. Acesso em: 10 maio 2017.
- ²⁹BRUGGEMAN, P. J. et al. Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 023001, 2014.

- ³⁰GUERRA, V.; GALIASKAROV, E.; LOUREIRO, J. Dissociation mechanisms in nitrogen discharges. **Chemical physics letters**, v. 371, n. 5, p. 576-581, 2003.
- ³¹MARINOV, D. et al. Ozone production in O₂ plasma at low pressure: surface or gas phase mechanism?
- ³²SOLOSHENKO, I. A. et al. Sterilization of medical products in low-pressure glow discharges. **Plasma physics reports**, v. 26, n. 9, p. 792-800, 2000.
- ³³GRAVES, David B. The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 26, p. 263001, 2012.
- ³⁴FRIEDRICH, Jörg et al. **The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- ³⁵STROBEL, Mark; LYONS, Christopher Stewart; MITTAL, KLe (Ed.). **Plasma surface modification of polymers: relevance to adhesion**. Vsp, 1994.
- ³⁶FELIX, T. et al. Morphological study of polymer surfaces exposed to non-thermal plasma based on contact angle and the use of scaling laws. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 57-61, 2017.
- ³⁷BORGES, A. M. G. et al. Polymer films with surfaces unmodified and modified by non-thermal plasma as new substrates for cell adhesion. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 3, p. 1315-1324, 2013.
- ³⁸MELO, Adriana de et al. Adhesion of L929 mouse fibroblast cells on poly(styrene)/poly(methyl methacrylate) films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1753-1757, 2009.

APÊNDICE A

Valores teóricos e valores obtidos experimentalmente de bandas associadas ao segundo sistema positivo do N₂.

λ Teórico / nm	λ Observado / nm	$ \Delta\lambda $ / nm	Transição
313,6	314,298	0,698	2-1
315,93	316,588	0,658	1-0
326,81	327,129	0,319	4-4
328,53	328,963	0,433	3-3
337,13	337,219	0,089	0-0
344,6	344,102	0,498	4-5
353,67	353,744	0,074	1-2
357,69	357,418	0,272	0-1
367,19	366,606	0,584	3-5
371,05	370,742	0,308	2-4
375,54	375,398	0,142	1-3
380,49	379,935	0,555	0-2
385,49	385,452	0,038	4-7
389,46	389,131	0,329	3-6
394,3	393,729	0,571	2-5
399,84	399,248	0,592	1-4
405,94	405,227	0,713	0-3
409,48	408,907	0,573	4-8
414,18	413,507	0,673	3-7
420,65	419,487	1,163	2-6
426,97	426,387	0,583	1-5
434,36	433,746	0,614	0-4
441,67	441,105	0,565	3-8
449,02	448,003	1,017	2-7
457,43	456,738	0,692	1-6
464,94	465,472	0,532	4-10
466,73	465,472	1,258	0-5
472,35	471,445	0,905	3-9
481,47	480,633	0,837	2-8
491,68	490,734	0,946	1-7

Valores teóricos e valores obtidos experimentalmente de bandas associadas ao primeiro sistema negativo do N₂⁺.

λ Teórico / nm	λ Observado / nm	$ \Delta\lambda $ / nm	Transição
514,88	515,96	1,08	1 - 4
501,27	502,206	0,936	3 - 6
465,18	465,472	0,292	1 - 3
455,41	456,738	1,328	3-5
449,03	448,003	1,027	5-7
427,81	426,387	1,423	0-1
419,91	419,487	0,423	2-3
414,05	413,507	0,543	4-5
358,21	357,418	0,792	1-0
353,83	353,744	0,086	4-3
329,87	328,963	0,907	3-1
329,34	328,963	0,377	4-2
470,067	470,92	0,853	0-2
427,307	427,81	0,503	0-1
390,97	391,44	0,47	0-0
358,337	358,21	0,127	1-0
354,662	353,83	0,832	4-3