



Marco Antonio Ridenti

DIAGNÓSTICO E MODELAGEM DE PLASMAS GERADOS POR
MICRO-ONDAS E APLICAÇÕES

Campinas
2014



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Marco Antonio Ridenti

DIAGNÓSTICO E MODELAGEM DE PLASMAS GERADOS POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÕES

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Jayr de Amorim Filho
Coorientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Marco Antonio Ridenti, e orientada pelo Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho



Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

R434d Ridenti, Marco Antonio, 1986-
Diagnóstico e modelagem de plasmas gerados por micro-ondas e aplicações /
Marco Antonio Ridenti. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Jayr de Amorim Filho.
Coorientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Plasmas atmosféricos. 2. Plasmas não-térmicos. 3. Plasmas de microondas.
4. Plasma - Química. 5. Diagnósticos de plasma. I. Amorim Filho, Jayr de. II. Lima,
Marco Aurélio Pinheiro, 1957-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Diagnostics, modelling and applications of microwave plasmas

Palavras-chave em inglês:

Atmospheric plasma

Nonthermal plasma

Microwave plasmas

Plasma chemistry

Plasma diagnostics

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Jayr de Amorim Filho [Orientador]

Vladimir Jesus Trava Airoidi

Ruy Pepe da Silva

Carlos Lenz Cesar

Arnaldo Naves de Brito

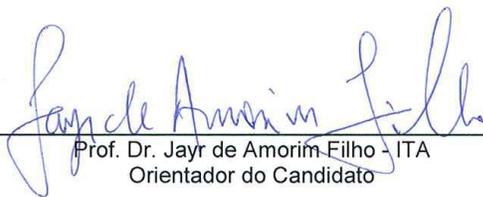
Data de defesa: 20-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Física

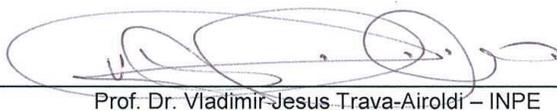


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCO ANTONIO RIDENTI – RA: 107701** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20 / 08 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho - ITA
Orientador do Candidato



Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi – INPE



Prof. Dr. Ruy Pepe da Silva – IF/USP



Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar - DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito - DFA/IFGW/UNICAMP

RESUMO

Neste trabalho plasmas não térmicos gerados em pressão atmosférica e sustentados por ondas de superfície em micro-ondas, tendo o argônio como gás de alimentação, foram estudados experimentalmente e teoricamente tendo em vista aspectos pouco compreendidos de suas propriedades físicas e aplicações voltadas ao tratamento de biomassa. Medições da composição elementar e dos parâmetros físicos foram realizados por meio de técnicas de diagnóstico baseadas em espectrometria de massa e espectroscopia óptica de emissão. O sistema físico foi modelado por meio das equações de continuidade das espécies neutras e carregadas, da equação do calor e da equação de Boltzmann dos elétrons, que foram acopladas utilizando um procedimento auto-consistente. Uma vez obtido o quadro geral das propriedades do plasma, foi estabelecida a condição de operação adequada ao tratamento das amostras derivadas de biomassa. O tratamento foi realizado sobre quatro tipo de amostras: lignina, xilana, celulose e bagaço de cana-de-açúcar. Dentre as contribuições importantes deste trabalho podem ser destacadas: (i) a verificação experimental do papel dos íons moleculares do argônio no processo de contração da descarga; (ii) a determinação do perfil axial no plasma dos principais íon positivos e negativos, da densidade e temperatura eletrônicas, da temperatura do gás e da densidade do estado meta-estável $\text{Ar}(1s_5)$; (iii) verificação da seletividade do tratamento a plasma, tendo sido observada uma alteração significativa dos espectros de absorção no infra-vermelho nos casos da lignina e da xilana, mas não no caso da celulose. Esse último resultado sugere uma rota inusitada para novas tecnologias de deslignificação e síntese de novos materiais a partir de biomassa;

Palavras-chave: plasmas não térmicos, plasmas em pressão atmosférica, diagnóstico de plasmas, espectroscopia óptica de emissão, espectrometria de massa, teoria cinética, modelagem de plasmas, processamento a plasma, plasmas químicos

ABSTRACT

In this work non-thermal argon plasmas produced at atmospheric pressure and sustained by microwave surface waves were theoretically and experimentally studied in view of their non understood aspects and also the applications aimed at biomass treatment. Measurements of elemental composition and physical parameters were carried by means of plasma diagnostic techniques such as mass spectrometry and optical emission spectroscopy. Plasma modelling based on the self-consistent solution of the continuity equations of the neutral and charged species, the heat equation and the electron Boltzmann equation was developed to describe the plasma properties. Once a complete picture of the plasma behaviour was obtained, a promising condition for plasma treatment was established. Four types of biomass derived material were plasma treated: lignin, cellulose, xylan and sugarcane bagasse. Among the important contributions of this work one may highlight the following: (i) the experimental verification of the crucial role of argon molecular ions in the discharge contraction; (ii) axial profile determination of the main positive and negative ions, the electronic temperature and density, the gas temperature and the metastable state $\text{Ar}(1s_5)$ density; (iii) important modification of the infrared absorption spectra after plasma treatment in the cases of lignin and xylan, but not in the case of cellulose, suggesting a unexpected route for delignification and new materials synthesis from biomass.

Key-words: non-thermal plasmas, atmospheric pressure plasmas, plasma diagnostic, optical emission spectroscopy, mass spectrometry, kinetic theory, plasma modeling, plasma processing, plasma chemistry

SUMÁRIO

Introdução Geral	1
1 Teoria dos Plasmas Fracamente Ionizados	9
1.1 Conceitos fundamentais	9
1.1.1 Plasmas fracamente ionizados	12
1.1.2 Campo elétrico reduzido	13
1.2 Equação de Boltzmann	14
1.3 Cinética dos Elétrons em Gases Fracamente Ionizados	17
1.3.1 Expansão em harmônicos esféricos e a aproximação de dois termos	20
1.3.2 Colisões $e - e$	26
1.3.3 Coeficientes de reação e coeficientes de transporte	29
1.3.4 Descrição cinética dos elétrons em campos elétricos alternados	30
1.4 Sustentação da descarga por ondas de superfície	34
1.4.1 Balanço de potência e perfil axial da densidade eletrônica	35
1.4.2 Produção da onda de superfície	37
1.5 Equilíbrio termodinâmico em plasmas	39
1.5.1 Equilíbrio termodinâmico completo (CTE)	40
1.5.2 Equilíbrio termodinâmico local (LTE)	42
1.5.3 Plasmas fora do equilíbrio termodinâmico (non-LTE)	43
1.5.4 Desvio de equilíbrio em plasmas frios	43
2 Espectrometria de Massa	47
2.1 Espectrômetro de massa quadripolar (EMQ)	48
2.2 Espectrometria de massa em plasmas	49
2.3 O espectrômetro Hiden HPR60/EQP	52
2.3.1 Redução de pressão e amostragem	52
2.3.2 Modos de operação – RGA e SIMS	56
2.3.3 Focalização do feixe, parâmetros de operação e <i>tunning</i>	57
2.4 Arranjo e procedimento experimental	60

2.4.1	RGA – Medidas das espécies neutras	63
2.4.2	SIMS – Medidas das espécies carregadas	65
2.5	Resultados e discussão	67
2.5.1	Método de análise em RGA (partículas neutras)	67
2.5.2	Interpretação dos resultados em RGA	69
2.5.3	Método de análise em SIMS (íons)	80
2.5.4	Interpretação dos resultados SIMS	84
2.6	Conclusões	104
3	Espectroscopia Óptica de Emissão	105
3.1	Introdução	106
3.2	Aparato experimental	108
3.3	Métodos de diagnóstico	109
3.3.1	Temperatura eletrônica (T_e)	110
3.3.2	Temperatura do gás	120
3.3.3	Densidade eletrônica	122
3.3.4	Densidade do estado metaestável Ar($1s_5$)	127
3.4	Resultados e discussão	130
3.4.1	Características macroscópicas: comprimento e estabilidade	130
3.4.2	Estimativa experimental dos parâmetros do plasma	133
3.5	Conclusões	143
4	Modelagem	145
4.1	Introdução	146
4.2	Modelo Global	148
4.2.1	Cinética dos elétrons	150
4.2.2	Cinética das espécies pesadas	152
4.2.3	Modelo auto-consistente	156
4.2.4	Discussão e comparação com os resultados experimentais	158
4.3	Modelo 1-D radial	164
4.3.1	Modelo auto-consistente	166
4.3.2	Discussão e comparação com os resultados experimentais	167
4.4	Conclusões	175
5	Aplicações	177
5.1	Introdução	178
5.1.1	Estrutura da biomassa	180
5.1.2	Espectroscopia difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DF-TIR)	183
5.2	Montagem e procedimento experimental	185
5.3	Materiais e Métodos	186
5.4	Resultados e Discussão	188
5.5	Conclusões	197

6	Conclusões e Perspectivas	199
A	Solução numérica da equação de Boltzmann homogênea dos elétrons	203
B	Efeito do fluxo	207
	B.1 Efeito do fluxo na dissipação do calor	207
	B.2 Efeito do fluxo na equação da continuidade	209
C	Notação de Paschen, Russel-Saunders e Racah	211
	Bibliografia	212



AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutorado geralmente envolve um trabalho extenso, repleto de detalhes e de muitos fatores que escapam do controle do autor. Em um trabalho experimental pode haver tantas variáveis envolvidas que raramente uma única pessoa poderia avançar sem a ajuda de outras que se dispõem generosamente a ajudar, na maior parte das vezes sem nenhuma retribuição material. Neste trabalho não foi diferente; a quantidade de pessoas que de alguma forma estiveram envolvidas é tão grande que, por maior que tenha sido o esforço por não deixar ninguém de fora destes agradecimentos, provavelmente o tributo merecido a todos ficará aquém da realidade.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Prof. Jayr Amorim pela excelente orientação, tendo acompanhado de perto todas as etapas deste trabalho, e pelo grande entusiasmo compartilhado à medida que novas descobertas resultavam dos nossos esforços. Agradeço ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima, por ter acreditado no nosso projeto, pelos bons conselhos e pelas discussões sobre a física dos processos colisionais por impacto eletrônico. Pelo tempo em que estive em Lisboa, no Instituto Superior Técnico, envolvido nas atividades de modelagem, agradeço imensamente ao Prof. Vasco Guerra, do Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear (IPFN), pelo acolhimento e excelente supervisão, da qual resultou uma frutífera colaboração e muitos resultados importantes deste trabalho. Também agradeço ao Prof. Luís Lemos, diretor do IPFN, por ter propiciado excelentes condições de trabalho no IST e pelas trocas de experiência que permitiram o aprimoramento do código de Boltzmann.

Em particular, gostaria de dedicar minha especial gratidão pelo Prof. Nicolas Spyrou, da Universidade de Patras, Grécia, que esteve trabalhando conosco durante o ano de 2003 no laboratório de processamento a plasmas do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do bioetanol (CTBE) como pesquisador visitante. Durante este tempo, não poupou energias para tirar dúvidas, transmitir sua experiência e dar muitas sugestões úteis ao desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço ao Dr. Davide Mariotti, investigador na Universidade de Ulster, Reino Unido, pelas recomendações relativas ao modelo colisional radiativo por ele proposto e que foi adotado neste trabalho, e por nos ter cedido o conjunto de seções de choque eletrônicas que utilizou em seu artigo original. Ao Dr. George Petrov, do *National Research Laboratory* (NRL), EUA, por ter generosamente transmitido sua formulação atual e amadurecida do modelo

radial que foi implementado neste trabalho. Esse auxílio encurtou um percurso gigantesco que teria sido necessário para chegar aos resultados que aqui estão apresentados. Agradeço ao Dr. Emile Carbone, CEA-Leti, França, pelas inúmeras discussões, cruciais para colocar esse trabalho em diálogo com o estado da arte em diagnóstico e física de plasmas não térmicos. Ao prof. Dr. Jan Benedikt, Ruhr-Universität Bochum, Alemanha, agradeço por ter chamado a atenção para as limitações da espectroscopia de massa em pressão atmosférica e ter contribuído com as referências necessárias ao entendimento da física subjacente à instrumentação.

Durante o período em que as atividades experimentais foram conduzidas no CTBE, muitos funcionários e pesquisadores prestaram uma ajuda importante. Ao Dr. Jorge Corrêa-Souza dedico um agradecimento especial, por ter acompanhado os inícios das atividades experimentais, cedendo boa parte de seu tempo para ensinar a manusear os equipamentos e a trabalhar com as técnicas experimentais de espectroscopia óptica e espectrometria de massa. Ao Eng. Carlos Alberto de Oliveira devo muito pelo auxílio prestado nas mais diversas frentes de trabalho, pelas recomendações relacionadas à eletrônica, pelo auxílio para colocar o espectrômetro de massa a funcionar, pelas curvas de calibração do monocromador e tantos outros pequenos serviços dos quais já perdi a conta. Também agradeço imensamente à Dra. Karen Marabezi, por ter conduzido com prontidão as análises por espectroscopia no infravermelho (DFTIR) de um número apreciável de amostras. Por fim, agradeço ao Dr. George Jackson pelas discussões sobre a química da lignina e ao Dr. Carlos Driemeier pelas discussões sobre a interpretação dos espectros DFTIR.

No Instituto de Física Gleb Wataghin, agradeço ao prof. Eduardo Granado por ter cedido tempo em seu laboratório nas tentativas de obtenção do espectro Raman das amostras e por Ulisses Kaneko que acompanhou as medidas. Agradeço aos professores Paulo Sakanaka, Gaston Barberis, Guillermo Cabrera e Alex Antonelli pelas excelentes disciplinas que ministraram no curso da pós. Também agradeço a todos da equipe da secretaria de pós graduação, que, sem exceção, sempre demonstraram muita boa disposição e eficácia para encaminhar todos os procedimentos necessários.

Por fim, desejo expressar a minha imensa gratidão aos meus pais, Marcelo Ridenti e Sandra Unbehaum, pela excelente educação que me propiciaram, pelo apoio constante e pela inspiração e carinho.

Esse trabalho foi financiado Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), sendo que durante os quatro meses de intercâmbio no IST-Lisboa o financiamento foi concedido pela Capes, processo 0467/13-8.

Elegantissima hæcce solis, planetarum et cometarum compages non nisi consilio et dominio entis intelligentis et potentis oriri potuit. (...) Hic omnia regit non ut anima mundi, sed ut universorum dominus. Et propter dominium suum, dominus deus Παντοχρότος dici solet.

Isaac Newton, *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*

LISTA DE FIGURAS

1	Resumo esquemático dos diversos tipos de plasmas em pressão atmosférica (APPs - <i>atmospheric pressure plasmas</i>) e suas aplicações.	5
1.1	Diagrama ilustrando o efeito de cada termo do segundo membro da equação 1.37 na população energética dos elétrons com energia u . Em azul são indicados os processos inelásticos (endotérmicos) e em vermelho os processos superelásticos (exotérmicos).	24
1.2	Distribuição de energia dos elétrons em um campo elétrico reduzido de 0,5 Td em Ar, $T_g = 300$ K e $p = 10^5$ Pa determinada a partir da solução numérica da equação de Boltzmann homogênea e estacionária na aproximação de dois termos, considerando as colisões entre os elétrons, para diversos valores de grau de ionização. (—) $\alpha = 10^{-4}$, $\langle u \rangle = 1,846$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,459$; (—) $\alpha = 10^{-5}$, $\langle u \rangle = 1,922$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,311$; (—) $\alpha = 10^{-5}$, $\langle u \rangle = 1,702$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 0,567$. A figura mostra como as colisões $e-e$ são cruciais no caso de baixos campos reduzidos, caso típico de descargas em pressão atmosférica.	27
1.3	Distribuição de energia dos elétrons na condição em que $E/N = 0,5$ Td, $T_g = 300$ K, $p = 10^5$ Pa e $\alpha = 10^{-5}$ para os gases N_2 , O_2 , Ar e He. (—) Ar, $\langle u \rangle = 1,922$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,311$; (—) N_2 , $\langle u \rangle = 0,201$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,448$; (—) O_2 , $\langle u \rangle = 0,1415$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,398$; (—) He, $\langle u \rangle = 0,3046$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,478$	29
1.4	Distribuição de energia dos elétrons em um campo elétrico reduzido de 10 Td em Ar, $T_g = 300$ K, $\alpha = 10^{-4}$ e $p = 10^3$ Pa, determinada a partir da solução numérica da equação de Boltzmann homogênea e estacionária na aproximação de dois termos, considerando as colisões entre os elétrons, no caso de campo contínuo e campo alternado. (—) $f = 2,45$ GHz; (—) $f = 0$ GHz.	33
1.5	Diagrama esquemático do surfatron.	38
1.6	(A) Visão longitudinal do surfatron com um contato móvel de curto para o ajuste do comprimento l_1 . (B) Visão ampliada da região do <i>gap</i> do lançador, que é a região de forte gradiente do potencial elétrico a partir de onde a onda de superfície é excitada.	39

1.7	Esquema ilustrativo do aspecto típico da distribuição de energia atômica nos casos recombinativo ($b(p) < 1$) e ionizante ($b(p) > 1$). No eixo das ordenadas, $n(p)/g(p)$ é o quociente entre a população no estado quântico efetivo p e o seu peso estatístico $g(p)$	46
2.1	A área hachurada em 45° corresponde à região de estabilidade em $x(t)$, ao passo que a região com área hachurada em -45° corresponde à região de estabilidade em $y(t)$. A intersecção corresponde à região em que a trajetória é estável. Em destaque, está indicada a região usualmente escolhida para a operação do EMQ.	50
2.2	Regiões de estabilidade em um diagrama $U_0 \times V_0$ para três valores de massa distintas, $m_1 < m_2 < m_3$. O valor da carga é suposto igual nos três casos. A reta tracejada indica um modo adequado de variar U_0 em função de V_0 de modo a conseguir uma boa resolução.	50
2.3	Representação esquemática do HPR60/EQP.	52
2.4	Representação esquemática do módulo de redução de pressão do HPR60/EQP.	53
2.5	Representação esquemática da expansão supersônica no primeiro estágio de redução de pressão.	57
2.6	Surfatron (A) na posição mais próxima possível à parede do EMQ (B).	62
2.7	Plasma não confinado, gerado pelo <i>surfatron</i> , utilizando o tubo de cerâmica, na condição em que o fluxo de Ar era de 2,5 SLM e a potência aplicada de 50 W.	62
2.8	Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nas medidas de EM nos modos RGA e SIMS.	63
2.9	Seção de choque de ionização por impacto eletrônico: (\circ) N_2 (Hwang, Kim & Rudd 1996); (\odot) Ar (Tawara 2000).	68
2.10	(A) Espectro de massa típico, adquirido na condição em que a potência aplicada ao <i>surfatron</i> era igual a 50 W, o fluxo igual a 2,5 SLM e $z = 5,75$ mm. As partículas mais prováveis associadas a cada um dos picos estão identificadas no gráfico. (B) Mesmo espectro, mas incluindo também o valores de pico corrigidos () por meio da matriz de fragmentação (equação 2.21).	70
2.11	Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 40 Th (Ar), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao <i>surfatron</i> era igual a 150 W, o fluxo igual a 2,5 SLM e $z = 6,75$ mm. (\circ) resultados experimentais; (—)ajuste MMQ dos resultados experimentais por meio da expressão 2.22.	70
2.12	A) Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 40 Th (Ar), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao <i>surfatron</i> era igual a 150 W e o fluxo igual a 2,5 SLM. B) Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 28 Th (N_2), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao <i>surfatron</i> era igual a 150 W e o fluxo igual a 2,5 SLM. (\cdot) resultados experimentais; (—)ajuste MMQ dos resultados experimentais por meio da expressão 2.22.	71

2.13	Intensidade relativa dos picos do Ar (♦) e N ₂ (■) em função da coordenada axial z . (A) Amostragens realizadas na condição em que o plasma estava desligado e o fluxo era de 2,5 SLM. (B) Amostragens realizadas na condição em que a potência aplicada ao plasma era de 100 W e o fluxo de 2,5 SLM. As linhas tracejadas indicam os valores obtidos na condição em que tanto o plasma quanto o fluxo estavam desligados, (.....)Ar e (-----)N ₂	78
2.14	Intensidade relativa dos picos do Ar (♦) e N ₂ (■) em função da coordenada axial z . (A) Amostragens realizadas na condição em que o plasma estava desligado e o fluxo era de 5 SLM. (B) Amostragens realizadas na condição em que a potência aplicada ao plasma era de 30 W e o fluxo de 5 SLM. As linhas tracejadas indicam os valores obtidos na condição em que tanto o plasma quanto o fluxo estavam desligados, (.....)Ar e (-----)N ₂	78
2.15	Linhas de corrente de um fluxo gerado por um jato unidimensional de Ar a 300 K com um fluxo volumétrico total igual a 2,5 SLM deslocando-se através de uma seção transversal de $\pi r^2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, onde $r = 1,5 \text{ mm}$. As linhas de correntes foram calculadas por meio da expressão $\text{const} = r \text{sen}^2(\theta)/(A - \cos(\theta))$ (Landau & Lifchitz 1971), onde A é um parâmetro relacionado com o fluxo de momento linear do jato e a viscosidade cinemática. A figura está em escala, mas as dimensões do surfatron estão aproximadas. O surfatron não foi levado em consideração na delimitação das condições de contorno do problema.	79
2.16	Representação esquemática de um jato turbulento. As linhas tracejadas delimitam a fronteira da região turbulenta e as setas representam a direção aproximada da velocidade ao longo do jato. Nesse caso, o escoamento no tubo não é turbulento, de modo que nas proximidades da saída o escoamento é laminar. Instabilidades hidrodinâmicas resultam das forças de cisalhamento entre o fluxo e o ar estagnado (instabilidades de Kelvin-Helmholtz), conduzindo à turbulência plenamente desenvolvida.	79
2.17	FDEI das partículas positivas para as quais $m/Z = 40 \text{ Th}$. Nesse caso, essas partículas correspondem inequivocamente ao Ar ⁺ . As FDEIs foram medidas quando a potência aplicada era de 100W e tendo sido utilizada uma mistura de Ar-O ₂ a uma composição 99:1 e fluxo total de 5 SLM. Os valores médios da energia $\langle E \rangle$ e desvio padrão amostral σ também estão apresentados na figura. A linha vertical destacada em negrito indica o valor da energia média.	81
2.18	Em vermelho, FDEI bruta normalizada das partículas para as quais $m/Z = 80 \text{ Th}$, que correspondem inequivocamente ao Ar ₂ ⁺ . As condições experimentais eram: potência aplicada de 50 W e fluxo de 2,5 SLM da Ar puro. A medição foi realizada na posição $z = 5,75 \text{ mm}$ e a uma distância radial do centro da coluna de aproximadamente $250 \mu\text{m}$. Em azul, a FDEI normalizada e corrigida por meio da expressão (2.43).	83

2.19	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) das espécies positivas em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 100 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	86
2.20	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 150 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	87
2.21	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 100 W e fluxo de Ar igual a 7,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	87
2.22	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo de Ar igual a 10 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	88
2.23	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo total da mistura Ar-O ₂ igual a 2,5 SLM e na proporção 99:1. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	91
2.24	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo total da mistura Ar-O ₂ igual a 2,5 SLM e na proporção 98:2. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	91
2.25	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (▽) Ar ₂ ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	92
2.26	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Nesta figura, são incluídos os clusters iônicos (H ₂ O)H ⁺ e (H ₂ O) ₂ H ⁺ . Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (▽) Ar ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (○) (H ₂ O) ₂ H ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (◁) (H ₂ O)H ⁺	92
2.27	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (▽) Ar ₂ ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺	99

2.28	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 50 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (▽) Ar ₂ ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺ .	99
2.29	Taxa de contagem e contagem relativa em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 50 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: (■) Ar ⁺ ; (▽) Ar ₂ ⁺ ; (△) N ₂ ⁺ ; (▶) H ₂ O ⁺ ; (□) N ⁺ ; (◀) O ₂ ⁺ ; (▼) O ⁺ ; (○) NO ⁺ ; (◇) ArH ⁺ ; (●) OH ⁺ .	100
2.30	(A): taxa de contagem do Ar ⁺ (■) e do Ar ₂ ⁺ (▽) em função da coordenada radial na condição em que o fluxo era igual a 2,5 SLM (linha cheia) e na condição em que o fluxo era igual a 5 SLM (linha pontilhada). (B): razão entre as taxas de contagem do Ar ₂ ⁺ e do Ar ⁺ em função da coordenada radial. Em ambos casos a potência aplicada era igual a 50 W.	100
2.31	(A) Foto da coluna do plasma na condição em que a potência aplicada era 50 W e o fluxo total 2,5 SLM. (B) Foto da coluna do plasma na condição em que a potência era 30 W e o fluxo total 5 SLM. No primeiro caso, a coluna está contraída.	101
2.32	(A): espectro de massa na posição $z = 8,75$ mm ($r=0$) na condição em que a potência aplicada era 30 W e o fluxo total 5 SLM. (B): espectro de massa na posição $r = 500$ μm ($z = 5,75$ mm) na condição em que a potência aplicada era 50 W e o fluxo total 2,5 SLM.	101
2.33	Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) dos íons negativos em função da coordenada axial z na condição em que a potência aplicada era 30 W e o fluxo 5 SLM. Íons considerados: (□) NO ₂ ⁻ ; (●) OH ⁻ ; (▼) O ⁻ .	103
3.1	Diagrama esquemático do aparato experimental mostrando o <i>surfatron</i> , o gerador de microondas, a fibra óptica e o monocromador controlado remotamente por um PC. (a) medição no plano transversal ao eixo de simetria da coluna do plasma; (b) medição no plano longitudinal.	108
3.2	Alargamento instrumental quantificado em termos da largura total à meia altura (FWHM) em função da abertura da fenda do monocromador. Foi utilizada a linha 507 nm de uma lâmpada de Hg calibrada e a grade holográfica de 1800 g/mm. (.....)ajuste restrito aos pontos contidos no intervalo $x \leq 13$; (.....)ajuste restrito aos pontos no intervalo $x \geq 13$.	110
3.3	Linha 507 nm de uma lâmpada de Hg calibrada. Foi utilizada a grade de difração de 1800 g/mm. A centroide da linha está definida como a origem do eixo horizontal e a intensidade foi normalizada com relação ao valor máximo. (—)ajuste utilizando perfil Voigt; (.....)ajuste por perfil gaussiano.	111
3.4	Linha 253 nm de uma lâmpada de Hg calibrada. Foi utilizada a grade de difração de 2400 g/mm. A centroide da linha está definida como a origem do eixo horizontal e a intensidade foi normalizada com relação ao valor máximo. (—)ajuste utilizando perfil Voigt; (.....)ajuste por perfil gaussiano.	112

- 3.5 Gráfico de Boltzmann para a estimativa da temperatura de excitação. Medições da luz de um plasma propagando-se em ambiente aberto, na condição em que a potência era de 50 W, o fluxo de 2,5 SLM (Ar puro), e o diâmetro interno do tubo de 2 mm. Neste caso especial, foram realizadas 25 aquisições do espectro e as intensidades foram determinadas a partir do valor médio. (.....)ajuste aos pontos correspondentes ao bloco 4p; (.....)ajuste aos pontos correspondentes ao bloco 5p. As temperaturas estimadas a partir do ajuste estão indicadas. 113
- 3.6 (—)FDEE calculada numericamente a partir da equação de Boltzmann homogênea dos elétrons (capítulo 4), na aproximação de dois termos, na condição em que a $T_g=600$ K, $p = 100$ kPa , $E/N = 0,5$ Td, $\alpha_i = 10^{-5}$, $f = 2,45 \cdot 10^9$ Hz. (.....)distribuição de Boltzmann cuja temperatura é igual à temperatura média da FDEE calculada. (-----)Distribuição de Maxwell-Boltzmann aparente dos elétrons em uma região próxima do limiar de excitação. 114
- 3.7 (●) Medidas da temperatura eletrônica por espalhamento Thomsom (van Gessel, Carbone, Bruggeman & van der Mullen 2012) e (●) medidas da temperatura de excitação pelo método gráfico de Boltzmann. Condições experimentais: plasma não confinado; cerâmica de 0,8 cm de diâmetro; fluxo de Ar puro de 1,0 SLM e potência aplicada de 50 W. As linhas pontilhadas indicam a posição estimada do final da coluna do plasma. 115
- 3.8 Diagrama de Grotrian do argônio. No eixo horizontal é indicado o tipo de configuração eletrônica. Em parênteses é representado o termo espectroscópico efetivo dos elétrons não excitados. O termo *.nl* representa o nível eletrônico do elétron excitado, onde *n* é o número quântico principal e a letra minúscula em itálico *l = s,p,d...* é o momento angular orbital. Os níveis estão agrupados de acordo com o termo *.nl* correspondente, indicados abaixo das linhas. No caso dos blocos 4s e 4p, cada nível está indicado de acordo com a notação de Paschen. Estão representadas todas as transições possíveis com taxa de transição $A \geq 2 \cdot 10^6$ s⁻¹. 118
- 3.9 Espectro na faixa de 400 nm a 864 nm, medido nas proximidades da saída do lançador e na condição em que o plasma operava sob uma potência de 100 W, fluxo de 2,5 SLM (Ar puro). O símbolo (◐) destaca os picos correspondentes a transições 4p-4s. Os picos das transições 5p-4s estão indicadas no gráfico pelo símbolo (◑). Os picos de outras transições identificadas, como 5d-4p, 6d-4p, 7s-4p e 6s-4p, estão indicadas pelo símbolo (◒). 119
- 3.10 Gráfico de Boltzmann das intensidades do ramo Q1 da banda de emissão da transição OH(A-X) 0 → 0 para $K < 7$ e $K \geq 7$. A fibra óptica estava localizada a uma distância de $z = 3,7$ mm da saída do lançador. O plasma era mantido por uma potência de 30 W e um fluxo de 5 SLM (Ar puro). A figura também mostra o valor da temperatura obtida do ajuste em cada caso. 122

3.11	Largura total à meia altura (FWHM) dos diversos mecanismos de alargamento do perfil da linha H_β . (—)alargamento Van der Waals; (—)alargamento Stark; (—)alargamento Doppler; (—)alargamento ressonante; (—)alargamento natural.	124
3.12	Parâmetro de amortecimento em função da coordenada axial, onde (●) corresponde ao parâmetro associado à linha 811,53 nm e (□) corresponde à linha 801.47 nm. Os valores médios também estão indicados, sendo (-----)o valor médio da linha 811,53 nm e (—)o valor médio da outra linha.	129
3.13	<i>Gráfico da esquerda:</i> comprimento da coluna do plasma em ambiente aberto em função da potência aplicada para dois fluxos distintos: 2,5 SLM (●) e 5,0 SLM (×). Fotos mostrando o aspecto típico do plasma também estão apresentadas no gráfico. O valor de saturação do comprimento está indicado por meio da linha horizontal cheia (—)no caso em que o fluxo era de 2,5 SLM, e uma linha tracejada (-----)no caso em que o fluxo era de 5,0 SLM. <i>Gráfico da direita:</i> comprimento do plasma em função da potência aplicada na condição em que o plasma se propagava em espaço aberto (●) e na condição em que se propagava contido no recipiente (■). Uma foto mostrando o aspecto típico do plasma confinado ao recipiente também foi incluído na figura. O valor de saturação está indicado por meio de uma linha tracejada (-----). O fluxo era igual a 2,5 SLM em ambos casos. Barras de erro foram omitidas, pois são menores do que as dimensões dos símbolos adotados para representar os pontos.	130
3.14	Razão entre o desvio padrão amostral do valor de pico de 25 amostras das principais linhas do argônio entre 680 nm e 870 nm e o desvio padrão de uma distribuição de Poisson. Quatro condições são apresentadas: (▲) 50 W, 5,0 SLM, coluna não confinada; (■) 50 W, 2,5 SLM, coluna não confinada; (●) 20 W, 2,5 SLM, coluna não confinada ; (◆) 50 W, 2,5 SLM, coluna confinada.	131
3.15	Densidade de potência média $\langle dP/dz \rangle \approx P_T/L$ em função da potência total P_T em três condições distintas: (●) plasma não confinado, fluxo de 2,5 SLM de Ar; (●) plasma não confinado, fluxo de 5 SLM de Ar; (●) plasma confinado, fluxo de 2,5 SLM de Ar.	133
3.16	<i>Gráfico da esquerda:</i> temperatura do gás estimada a partir da banda ultravioleta da transição OH(A-X) $0 \rightarrow 0$ para as seguintes potência aplicadas, 20 W (▲), 100 W (□) e 150 W (●) e fluxo constante de 2,5 SLM. <i>Gráfico da direita:</i> densidade eletrônica estimada a partir do alargamento Stark da linha H_β para as seguintes potências aplicadas: 20 W (▲), 50 W (×), 100 W (□) and 150 W (●), e fluxo fixo em 2,5 SLM.	135
3.17	<i>Gráfico da esquerda:</i> temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo método descrito na seção 3.3.1 (método colisional-radiativo) para os seguintes valores de potência aplicada: 20 W (▲), 30 W (◇) e 50 W (×), e um fluxo fixo de 2,5 SLM. <i>Gráfico da direita:</i> temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo mesmo método para os seguintes valores de fluxo: 2,5 SLM (◇) e 5,0 SLM (◆) e uma potência aplicada fixa de 30 W.	135

- 3.18 *Gráfico da esquerda:* temperatura do gás estimada a partir da banda ultravioleta da transição OH(A-X) $0 \rightarrow 0$. *Gráfico da direita:* densidade eletrônica estimada a partir do alargamento Stark da linha H_{β} . Quatro condições distintas são apresentadas: (\diamond) 30 W e 2,5 SLM; (\blacklozenge) 30 W e 5,0 SLM; (\square) 100 W e 2,5 SLM e (\blacksquare) 100 W e 5,0 SLM. Barras de erro omitidas tem comprimento comparável à dimensão dos símbolos. 136
- 3.19 Densidade do estado metaestável Ar($1s_5$), estimado pelo método da auto-absorção, em função da coordenada axial, 2,5 SLM (\diamond) e 5,0 SLM (\blacklozenge), e uma potência aplicada fixa em 30 W. 136
- 3.20 Temperatura e densidade eletrônica em função da coordenada transformada $z_0 = d - z$, onde d é o comprimento do plasma, no caso confinado (esquerda) e confinado (direita). A fluxo era de 2,5 SLM em ambos casos. O eixo das coordenadas à esquerda corresponde à densidade eletrônica e o eixo das coordenadas à direita corresponde à temperatura eletrônica. **Legenda.** *Gráfico da esquerda;* T_e : (Δ) 30 W; (\square) 40 W; 50 W (∇). n_e : (\bullet) 20 W; (\times) 40; (\blacktriangle) 50 W. *Gráfico da direita;* T_e : (\circ) 16 W; (\blacktriangleleft) 21 W; (\diamond) 26 W. n_e : (\bullet) 16 W; (\blacktriangleleft) 21 W; (\blacklozenge) 26 W 139
- 3.21 *Gráfico da esquerda:* temperatura do gás em função da coordenada axial em situações em que o único parâmetro variado foi a composição do gás, tendo sido mantidos constantes a potência aplicada, 100 W, e o fluxo total, 2,5 SLM. *Gráfico da direita:* densidade eletrônica em função da coordenada axial nas mesmas condições. Legenda: (\blacklozenge) composição Ar-O₂ na proporção de de 98%-2%; (\blacksquare) composição Ar-O₂ na proporção de de 99%-1%; (\bullet) nenhuma percentagem de O₂ adicionada ao Ar. 140
- 3.22 *Gráfico da esquerda:* temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo método descrito na seção 3.3.1 (método colisional-radiativo) para as seguintes proporções da mistura Ar-O₂: (\blacksquare) 99:1; (\blacklozenge) 98:2, e um fluxo fixo de 2,5 SLM e potência de 100 W. *Gráfico da direita:* Densidade do estado metaestável Ar($1s_5$), estimado pelo método da auto-absorção, em função da coordenada axial, para as seguintes condições: (\blacksquare) mistura Ar-O₂ (99:1), 2,5 SLM, 100 W; (\diamond) Ar puro, 2,5 SLM, 30 W. 141
- 3.23 *Gráfico da esquerda:* densidade eletrônica estimada pelo alargamento Stark da linha H_{β} . *Gráfico da direita:* Densidade do estado metaestável Ar($1s_5$), estimado pelo método da auto-absorção. As condições apresentadas são: mistura Ar-O₂ na proporção de 99:1 (\circ); Ar puro (\blacklozenge), e um fluxo fixo de 5 SLM e potência de 30 W. 142
- 4.1 Gráfico de fluxo representando o procedimento iterativo da simulação no modelo 0-D. 157

- 4.2 *Gráfico da esquerda:* temperatura eletrônica obtida da simulação no modelo 0–D para $T_g = 500$ K e resultados experimentais em diversas potências, obtidos na descarga em ambiente aberto, fluxo de 2,5 SLM, e tubo de alumina com 1,0 mm de raio interno. (□) 16 W; (◻) 21 W; (◻) 26 W. *Gráfico da direita:* temperatura eletrônica obtida da simulação no modelo 0–D para $T_g = 700$ K e resultados experimentais em diversas potências, obtidos na descarga em ambiente fechado, fluxo de 2,5 SLM (ou 0,3 SLM, apenas no caso 90W), e tubo de quartzo com 1,5 mm de raio interno. (□) 20 W; (◻) 30 W; (◻) 40 W; (◻) 50 W; (◻) 90 W. As temperaturas $T_g = 500$ K e $T_g = 700$ K correspondem à temperatura média nessas condições experimentais e estão indicadas em linha cheia. As três curvas indicadas em cada gráfico, correspondem, de baixo para cima, às temperaturas $T_g = 900$ K, $T_g = 700$ K e $T_g = 500$ K. 159
- 4.3 Densidade das espécies ($\text{Ar}(^1\text{S}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$, $\text{Ar}(4p)$, Ar_2^*) em função da densidade eletrônica determinados por meio da simulação para o caso em que $R_a = 1,0$ mm e $T_g = 500$ K (*gráfico da esquerda*), e $R_a = 1,5$ mm e $T_g = 700$ K (*gráfico da direita*). As densidades médias do $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, determinadas experimentalmente, também estão apresentadas no gráfico. **Legenda.** Simulação: (—) Ar_2^* ; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$; (—) $\text{Ar}(4p)$. Dados experimentais, *gráfico da esquerda* (2,5 SLM, caso não confinado): (◆) 26 W; (△) 21 W; (■) 16 W. Dados experimentais, *gráfico da direita* (caso confinado): (●) 20 W, 2,5 SLM; (▲) 30 W, 2,5 SLM; (▼) 40 W, 2,5 SLM; (◆) 50 W, 2,5 SLM; (□) 90 W, 0,3 SLM; (◇) 180 W, 0,3 SLM. 161
- 4.4 Densidades das espécies carregadas, (—) Ar^+ e (—) Ar_2^+ simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*). 162
- 4.5 Taxas de criação de cargas simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*). São mostrados apenas os processos mais relevantes, com uma contribuição superior a 1%, que são: (—) $\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + 2e$; (—) $\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + 2e$; (—) $\text{Ar}_2^* + e \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2e$ 162
- 4.6 Taxas de destruição de cargas simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*). São mostrados apenas os processos mais relevantes, com uma contribuição superior a 1%, que são: (—) difusão do Ar^+ ; (—) $\text{Ar}^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow 2\text{Ar}(^1\text{S}_0)$; (—) difusão do Ar_2^+ ; (—) $\text{Ar}^+ + 2e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$; (—) $\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow 2\text{Ar}(^1\text{S}_0)$ 163
- 4.7 Comparação das FDEEs para diferentes densidades, no caso em que $R_a = 1,5$ mm $T = 700$ K. (—) $n_e = 1 \cdot 10^{13}$ cm⁻³; (—) $n_e = 1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; (—) $n_e = 1 \cdot 10^{15}$ cm⁻³. 163
- 4.8 Gráfico de fluxo representando o procedimento iterativo da simulação no modelo radial. 168

4.9	<i>Gráfico da esquerda</i> : Parâmetro a_p em função da densidade eletrônica n_e . <i>Gráfico da direita</i> : Perfil radial normalizado da densidade de partículas N , campo elétrico $E_z(r)$ e campo elétrico reduzido E_{red} , obtidos como solução da simulação na condição em que $n_e=3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. (—) $N(r)/N_0$, onde $N_0 = 6,46 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$; (—) $E_z(r)/E_0$, onde $E_0 = 2505 \text{V/m}$; (—) $E_{red}(r)/E_{red0}$, onde $E_{red0} = 0,39 \text{Td}$. O índice 0 representa o valor da grandeza calculada no centro da coluna.	169
4.10	Perfil radial em escala linear (<i>esquerda</i>) ou logarítmica (<i>direita</i>) da densidade das espécies carregadas na condição em que $n_e=3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. (—) densidade eletrônica n_e ; (---) densidade eletrônica n_e no regime difuso; (—) densidade do Ar_2^+ ; (—) densidade do Ar^+	170
4.11	Perfil em escala linear (<i>esquerda</i>) ou logarítmica (<i>direita</i>) da densidade das espécies neutras excitadas na condição em que $n_e=3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. (—) Ar_2^* ; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(4p)$	171
4.12	Perfil radial da temperatura do gás (<i>esquerda</i>) e da temperatura eletrônica (<i>direita</i>) na condição em que $n_e=3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. A linha pontilhada representa a temperatura média $\langle T_g \rangle$, tal como definido em (4.24), no gráfico à esquerda, ou a temperatura média $\langle T_e \rangle$, tal como definido em (4.25).	172
4.13	Comparação das FDEEs em diferentes posições da coluna do plasma, no caso em que $R_a = 1,0$ mm e $n_e=3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna. (—) $\rho = 0$, $\langle T_e \rangle = 1,05 \text{eV}$; (—) $\rho = 0,1$, $\langle T_e \rangle = 1,04 \text{eV}$; (—) $\rho = 0,2$, $\langle T_e \rangle = 1,005 \text{eV}$	173
4.14	Densidades normalizadas do Ar^+ e do Ar_2^+ calculadas por meio do modelo radial e obtidas experimentalmente por espectrometria de massa. À <i>esquerda</i> , gráfico com resultados da simulação em que foi considerada uma razão de ramificação de 1%; à <i>direita</i> , resultados com $\chi = 5\%$. Experimento: (■) $[\text{Ar}^+]/[\text{Ar}^+]_0$; (■) $[\text{Ar}_2^+]/[\text{Ar}_2^+]_0$. Modelo: (—) $[\text{Ar}^+]/[\text{Ar}^+]_0$; (—) $[\text{Ar}_2^+]/[\text{Ar}_2^+]_0$	174
5.1	Diagrama esquemático da estrutura em escala macromolecular da biomassa lignocelulósica.	181
5.2	Representação na projeção de Haworth (McNaught & McNaught 1997) da molécula de celulose.	181
5.3	Representação na projeção de Haworth (McNaught & McNaught 1997) de uma possível molécula de xilano.	182
5.4	Representação dos precursores da lignina: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.	183
5.5	Representação esquemática da lignina do eucalipto, adaptado de (Santos, Queiróz, Colodette, Fernandes, Guimarães & Rezende 2012).	184
5.6	Diagrama esquemático da montagem para o tratamento da biomassa por plasma.	185
5.7	Diagrama esquemático do circuito ponte H, adaptado de (Mitchell 2012).	186
5.8	Representação esquemática da estrutura do grafeno oxidado.	189

5.9	Absortância normalizada das amostras de lignina tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h. Algumas linhas de absorção da lignina estão indicadas no gráfico.	190
5.10	Absortância normalizada da lignina e das amostras tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	190
5.11	Foto da amostra não tratada (esquerda) e da amostra tratada (direita) durante 4 h.	191
5.12	Gráfico logarítmico da absortância normalizada da lignina e das amostras tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	191
5.13	Gráfico ampliado da absortância normalizada das amostras de lignina tratadas com plasma no intervalo de número de onda entre 1200 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} . (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h. Algumas linhas de absorção da lignina estão indicadas no gráfico.	192
5.14	Gráfico da transmitância da lignina e amostras tratadas na faixa de 950 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . No detalhe, gráfico da absortância absoluta. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	192
5.15	Absortância normalizada das amostras de xilana tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	194
5.16	Gráfico logarítmico da absortância das amostras de xilana tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	195
5.17	Absortância normalizada das amostras de celulose tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	195
5.18	Gráfico logarítmico da absortância das amostras de celulose tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	196
5.19	Absortância normalizada das amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	196
5.20	Gráfico logarítmico da absortância normalizada das amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.	197
B.1	Perfil axial da temperatura do plasma sob um fluxo intenso de gás à uma velocidade uniforme v_c . A região 1 indica que o meio é apenas composto pelo gás, a uma temperatura T_0 , e a região 2 indica que o meio é um plasma à temperatura axial constante T_f	207

LISTA DE TABELAS

2.1	Condições de operação do plasma nas medidas em RGA.	64
2.2	Espécies cujas FDEI foram monitoradas. O bloco 1 corresponde ao primeiro grupo de medidas, realizadas no primeiro semestre de 2011, e o bloco 2 corresponde ao conjunto de experimentos de refinamento realizados no segundo semestre de 2013.	65
2.3	Condições de operação do plasma nas medidas em SIMS.	65
2.4	Padrão de fragmentação do H ₂ O em 70 eV (Stein 2014a).	67
2.5	Valores de R_e , G_r , $G_r P$ e $\frac{G_r}{R_e^2}$ para as temperaturas 500 K, 700 K e para os fluxos 2,5 SLM e 5 SLM.	76
2.6	Valores de τ_D , τ_r e τ_r/τ_D para as temperaturas 500 K, 700 K e para os fluxos 2,5 SLM e 5 SLM.	77
2.7	Principais reações de formação das espécies positivas, propostas por (Gaens & Bogaerts 2013).	89
2.8	Principais reações de formação das espécies negativas, propostas por (Gaens & Bogaerts 2013).	103
3.1	FWHM em nm para a linha H _{β} . A segunda coluna contém as expressões da FWHM somente em termos de T [K], p [atm] e n_e (cm ⁻³) e a terceira coluna contém os valores típicos calculados para um caso em que T [K] = 600 K, p [atm] = 1 atm e $n_e = 10^{14}$ cm ⁻³	127
3.2	Conjunto de reações que desempenham um papel importante no processo de criação e destruição de cargas em SWDs em pressão atmosférica. O símbolo Ar ^{m} representa os estados metaestáveis do Ar, 1s ₅ e 1s ₃ (notação de Paschen). Um conjunto mais detalhado de reações e as taxas de reação serão apresentados no capítulo 4.	136
4.1	Colisões elétron-molécula cujas seções de choque foram utilizadas para obter a solução da equação de Boltzmann em argônio e/ou calcular coeficientes de reação.	151

4.2	Reações incluídas no modelo cinético das espécies pesadas e os respectivos coeficientes de reação.	153
5.1	Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração (Santos et al. 2012, Gomes, Souza, Rocha & Almeida 2010).	181
5.2	Número de onda das bandas de absorção da lignina e o tipo de vibração associada a ela (Amorim, Oliveira, Souza-Corrêa & Ridenti 2013).	187
C.1	Notação de Paschen, Russell-Saunders e Racah para os estados $4s$ e suas respectivas energias. O símbolo “ ‘ ” na notação de Racah representa a configuração do núcleo do Ar como sendo $^2P_{1/2}$; na ausência do símbolo, a configuração do núcleo é $^2P_{3/2}$	211

LISTA DE ACRÔNIMOS E NOTAÇÃO

Acrônimos

EBE	Equação de Boltzmann dos Elétrons
FDEE	Função Distribuição de Energia dos Elétrons
FDEI	Função Distribuição de Energia dos Íons
CTE	Complete Thermodynamic Equilibrium (equilíbrio termodinâmico completo)
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium (equilíbrio termodinâmico local)
SLM	Standard Liter Per Minute (litros padrão por minuto)
EQP	Electrostatic Quadrupole Plasma (quadrupolo eletrostático para plasmas)
EM	Espectrometria de Massa
EMQ	Espectrômetro de Massa Quadripolar
SIMS	Secondary Ions Mass Spectrometer (espectrômetro de massa de íons secundários)
RGA	Residual Gas Analysis (análise de gás residual)
EOE	Espectroscopia Óptica de Emissão
VIS	Utilizado para designar a faixa do V ísivel no espectro eletromagnético
UV	Utilizado para designar a faixa do U ltra-violeta no espectro eletromagnético
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados
UHV	Ultra-High Vacuum (ultra-alto vácuo)
SWD	Surface Wave Discharge (descarga de onda de superfície)
DBD	Dielectric Barrier Discharge (descarga de barreira dielétrica)
APP	Atmospheric Pressure Plasma (Plasma em pressão atmosférica)

Grandezas físicas

n_e	densidade eletrônica
T_e	temperatura eletrônica
T_g	temperatura de translação dos átomos ou moléculas do plasma
A_{fi}	probabilidade de transição do estado f para o estado i por emissão espontânea
λ_{fi}	comprimento de onda da radiação emitida pela transição radiativa de um nível f ao i
f_{if}	força do oscilador de uma transição do estado de menor energia i para o estado de maior energia f
g_i	peso estatístico do estado i
α_i	grau de ionização
$C_{p,V}$	Capacidade térmica a pressão (volume) constante
$c_{p,V}$	Calor específico a pressão (volume) constante por unidade de massa
γ	Coefficiente de expansão adiabática $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

Constantes físicas

e	unidade de carga elementar $e = 1,602\ 176\ 565(35) \times 10^{-19}$ C
N_a	número de Avogadro $N_a = 6,022\ 141\ 29 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
m_e	massa do elétron $m_e = 9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$ kg
h	constante de Planck $h = 6,626\ 069\ 57 \times 10^{-34}$ J s
\hbar	constante de Planck sobre 2π , $\hbar = h/2\pi$
c	velocidade da luz no vácuo $c = 299\ 792\ 458$ m s ⁻¹
k_b	constante de Boltzmann $k_b = 8,617\ 3324 \times 10^{-5}$ eV K ⁻¹ ou $k_b = 1,380\ 6488(13) \times 10^{-23}$ J K ⁻¹
ϵ_0	permissividade elétrica do vácuo $\epsilon_0 = 8.854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$ F m ⁻¹
R	Constante universal dos gases $R = 8,314\ 4621$ J mol ⁻¹ K ⁻¹

INTRODUÇÃO GERAL

Plasmas em uma perspectiva histórica

Os fenômenos da natureza envolvendo sistemas físicos que hoje são conhecidos como plasmas tem sido observados pelo ser humano muito antes do seu estudo sistemático empreendido graças ao advento do método científico. Apesar de apresentarem distinções que à primeira vista não permitem entrever que de fato pertencem a um mesmo grande grupo, as realizações concretas dos plasmas na natureza - como o sol, o relâmpago, a aurora boreal - estão relacionados com entidades do mundo físico que têm intrigado o espírito humano, seja por sua beleza, poder ou importância na constituição do cosmos.

O termo plasma foi cunhado pela primeira vez por Irving Langmuir (Langmuir 1928) em seu trabalho para descrever a natureza das oscilações dos elétrons em meios gasosos fortemente ionizados. Langmuir propõe a definição de plasma para descrever o meio em que pretende estudar tais oscilações

It seemed that these oscillations must be regarded as compressional electric waves somewhat analogous to sound waves. Except near the electrodes, where there are *sheaths* containing very few electrons, the ionized gas contains ions and electrons in about equal numbers so that the resultant space charge is very small. We shall use the name *plasma* to describe this region containing balanced charges of ions and electrons¹.

Langmuir produzia em laboratório gases fortemente ionizados à baixa pressão em um volume enclausurado por um recipiente e submetido a um campo elétrico. Postulou que, exceto nas regiões na proximidade dos eletrodos, o plasma é um meio que contém íons e elétrons em quantidades aproximadamente iguais. Entende-se desde então que um plasma é um gás ionizado com um balanço nulo de cargas no volume. Sabe-se também que essa quantidade de cargas

¹“Parece que essas oscilações precisam ser vistas como ondas de compressão de alguma forma análoga às ondas sonoras. Exceto nas proximidades dos eletrodos, onde há *bainhas* contendo poucos elétrons, o gás ionizado contém íons e elétrons em quantidade aproximadamente igual, de modo que a carga de espaço resultante é muito pequena. Nós vamos utilizar o nome *plasma* para descrever essa região contendo quantidades balanceadas de íons e elétrons.”

(elétrons e íons) precisa ser suficientemente grande, pois caso contrário as propriedades elétricas do gás não são modificadas. Por causa dessa quantidade significativa de cargas não ligadas às moléculas do gás, o plasma é um meio que apresenta interação interna e responde fortemente a campos eletromagnéticos externos. Costuma-se dizer que o plasma é o *quarto estado da matéria*, na medida em que o aumento da temperatura de um corpo, com o decorrente aumento da energia média das moléculas, tende a transformá-lo em sequência desde o estado sólido, passando pelo líquido e gasoso, até a formação do plasma.

Os corpos que compartilham essas propriedades e podem ser chamados plasma não são apenas observados em sistemas produzidos de forma artificial, em laboratório, mas também ocorrem na natureza, sendo que há uma quantidade enorme de exemplos que podem ser extraídos da nossa experiência ordinária, como os relâmpagos, as faíscas, o sol, a aurora boreal etc. Na realidade, estima-se que mais de 99% da matéria visível do universo é constituída por plasma (Fridman 2008). Também vale sublinhar que os plasmas estão relacionados com as condições primordiais do planeta terra que permitiram o desenvolvimento da vida, na medida em que os relâmpagos podem ter desempenhado um papel fundamental na síntese dos blocos fundamentais da matéria orgânica.

Desde o momento em que começaram a ser produzidos em laboratório, os plasmas estão atrelados a processos de importância tecnológica. Muito antes da definição ter sido proposta por Langmuir pela primeira vez em 1928, Siemens já utilizava plasma para produzir ozônio em 1857 (Siemens 1857). Desde então a quantidade de aplicações é numerosa, dentre as quais podem ser destacados a síntese termonuclear, a microeletrônica, lasers, lâmpadas fluorescentes etc. Para se ter uma ideia do impacto dessas tecnologias na sociedade moderna, basta considerar que a maior parte dos componentes dos equipamentos eletrônicos, como o computador e o telefone celular, passam em algum estágio de fabricação por um processo envolvendo plasma. Muitas dessas tecnologias podem ser substituídas por outras, apresentando vantagens e desvantagens relativas, mas há algumas para as quais simplesmente não há substituto. Um exemplo é a microfabricação de ranhuras de largura e espessura precisas em cristais de silício, processo de importância fundamental na fabricação de circuitos integrados. Outro exemplo é a aplicação clássica de plasmas para a produção de ozônio, já que, mesmo depois de mais de 100 anos da sua primeira utilização para esse fim, ainda não foi proposto nenhum outro método mais eficiente. Uma das possíveis aplicações mais promissoras, que pode se tratar da solução para as futuras demandas energéticas da humanidade, é o desenvolvimento do reator termonuclear baseado na fusão nuclear controlada a plasma.

Classificação dos plasmas

Os plasmas costumam ser classificados em grupos em função de algum critério como o intervalo de pressão, o tipo de gás, o modo como são produzidos, a sua geometria, o intervalo de densidade e temperatura eletrônicas, o tipo de processos microscópicos dominantes e os tipos de equilíbrio físico-estatístico envolvidos etc. Há uma enorme variedade e, melhor do que empreender o esforço de abarcar todas as possibilidades, geralmente é mais interessante conhecer bem os critérios para que se possa identificar, caso a caso, quais se aplicam ao plasma que é

objeto de estudo. Evidentemente, as aplicações, os métodos experimentais e a descrição teórica mais adequados a um determinado tipo de plasma dependem dessas características específicas.

Somente do ponto de vista da temperatura eletrônica, os plasmas produzidos em laboratório podem apresentar desde valores um pouco superiores à temperatura ambiente a valores comparáveis ao do interior das estrelas. A densidade eletrônica pode abranger um intervalo de mais 15 ordens de magnitude, desde densidades da ordem de 10 elétrons por centímetro cúbico em plasmas interestelares, até densidades de 10^{17} cm^{-3} em arcos voltaicos em alta pressão. Esses exemplos mostram o quão variadas podem ser as condições físicas nos plasmas e deixam entrever em que medida uma variedade também grande de modelos e métodos experimentais são necessários para estudá-los.

Um critério importante a ser destacado é a divisão dos plasmas no grupo dos *fracamente ionizados* e no grupo dos *fortemente ou completamente ionizados*. Nos plasmas fracamente ionizados a maior parte das moléculas se encontra não ionizada (nesse caso, um valor menor ou igual a 0,01% das moléculas está ionizada), de modo que as colisões envolvendo portadores de carga ocorrem majoritariamente com um parceiro não carregado. Esses plasmas são também conhecidos como *plasmas colisionais* e geralmente seu estudo exige um foco especial nos aspectos atômicos e moleculares. Esse é o caso da maior parte dos plasmas para aplicações tecnológicas, sobretudo as que envolvem de algum modo a geração de espécies químicas reativas. Trata-se também da classe que melhor descreve o plasma que é objeto de estudo deste trabalho. Já no caso dos plasmas completamente ionizados, apenas as interações coulombianas entram em jogo, seja através de campos efetivos, seja por meio da interação binária entre partículas carregadas. É o caso dos plasmas gerados tendo em vista aplicações termonucleares. Nesse caso, o comportamento coletivo do sistema que resulta da interação das partículas carregadas com campos eletromagnéticos gerados por fontes externas e internas tem uma importância maior do que os aspectos atômicos e moleculares. No meio termo, se situam os plasmas fortemente ionizados, a meio caminho entre os dois casos.

Os plasmas fracamente ionizados de laboratório podem ser gerados em uma gama extensa de pressão, desde valores muito baixos, da ordem de 10^{-4} Torr até valores mais elevadas, como a pressão atmosférica. As diferenças das propriedades em função da pressão são notáveis. Em baixa pressão a frequência de colisão dos elétrons com as espécies neutras pesadas e a taxa de reação dos processos químicos são baixas, em razão do maior caminho livre médio das partículas. À medida que a pressão aumenta, certos processos químicos que antes não eram importantes por causa da baixa densidade (*e.g.* processos envolvendo colisões a três corpos), começam a entrar em jogo. Consequentemente, a composição de um plasma pode variar muito em função da pressão. Ao mesmo tempo, ocorre um aumento da frequência de colisão dos elétrons, o que tende a tornar mais prováveis as colisões ionizantes e a favorecer o aquecimento do gás como um todo devido à taxa mais elevada de transferência de momento dos elétrons para as espécies pesadas.

Historicamente os plasmas em baixa pressão receberam mais atenção da comunidade científica do que os plasmas em pressão atmosférica. Uma quantidade enorme de aplicações industriais foram desenvolvidas, entre as quais pode ser destacada a já mencionada microfabricação em cristais de silício. Mais recentemente os plasmas atmosféricos passaram a receber uma atenção

especial, em razão de certas aplicações que não podem ser realizadas em baixa pressão. Entre essas aplicações, destacam-se a medicina a plasma e o processamento de material biológico.

Até o momento, toda a discussão foi conduzida para chegar nos plasmas fracamente ionizados em pressão atmosférica. No entanto, convém mencionar que há vários exemplos de plasmas fortemente ionizados em pressão atmosférica, como os arcos voltaicos ou os relâmpagos. Esse tipo de plasma também possui aplicações importantes, como esferoidização de material particulado, metalurgia a plasma (soldagem e corte de metais), tratamento de lixo etc. No entanto, devido à elevada densidade eletrônica, a transferência de momento dos elétrons para as espécies pesadas através das colisões é suficientemente elevada para que a temperatura do meio como um todo atinja valores bastante elevados, da ordem de 10^4 K. Evidentemente, uma temperatura tão elevada impede a aplicação ao processamento de materiais termicamente sensíveis.

Os plasmas fortemente ionizados em pressão atmosférica são comumente chamados de plasmas térmicos. Em razão das elevadas taxas de interação entre as partes do sistema, ele pode ser caracterizado como um todo por uma mesma temperatura T , estando aproximadamente em equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, nos plasmas fracamente ionizados, certas interações podem não ocorrer a uma taxa suficientemente elevada e algumas partes do sistema podem não estar em equilíbrio com outras. É o caso dos elétrons relativamente às espécies pesadas. Na medida em que o campo elétrico externo é a fonte que transmite energia para o meio, em princípio apenas as partículas carregadas são suscetíveis à aquisição de energia. A transmissão dessa energia para as partículas neutras ocorre por meio das colisões. No entanto, a colisão elástica entre um elétron e uma espécie pesada resulta em uma transmissão muito pequena de energia. Por esse motivo, nos plasmas fracamente ionizados, em que a taxa de colisão é mais baixa, a energia média dos elétrons tende a ser muito maior do que a energia média das moléculas neutras, de modo que cada uma dessas espécies deve ser caracterizada por uma temperatura distinta, T_e para os elétrons e T_g para as espécies pesadas, sendo que $T_e \gg T_g$. Os íons positivos, por outro lado, também adquirem energia do campo, mas o seu livre caminho médio é muito maior, assim como a dissipação dessa energia na colisão, de modo que $T_i \gtrsim T_g$.

Nesse ponto, já é possível especificar a classe de plasma de interesse, a saber, os plasmas em pressão atmosférica não térmicos. Dentro desse grupo, há ainda subgrupos caracterizados pela forma como o campo elétrico externo é aplicado, pelo tipo de campo elétrico (constante, pulsado ou alternado), pela magnitude da frequência do campo alternado, pela geometria do plasma e dos eletrodos, pela localização do plasma (fora ou dentro do dispositivo) etc. Entre as várias possibilidades, podem ser destacados os jatos de plasma em rádio frequência (RF), os plasmas de corona, as descargas de barreira dielétrica e as descargas geradas por ondas de superfície em micro-ondas (Fridman, Chirokov & Gutsol 2005). A figura 1 contém um resumo esquemático dos diversos tipos de plasmas em pressão atmosférica.

O plasma que foi o objeto do estudo deste trabalho foi produzido em pressão atmosférica por meio de um dispositivo chamado *surfatron*, que é capaz de gerar as ondas de superfície em microondas que se propagam ao longo do meio formado pelo tubo contendo o plasma e ao mesmo tempo o sustenta. Esse tipo de plasma é conhecido como descarga de onda de superfície (SWD - *surface wave discharge*). Parte do plasma se propaga fora do tubo, através do ar ambiente, tratando-se de uma característica importante para a aplicação em vista. A descarga

é alimentada por um fluxo constante de argônio ao longo do tubo.

Tratando-se de um plasma em pressão atmosférica não térmico, pouco estudado teoricamente e experimentalmente, é preciso estabelecer os métodos experimentais mais adequados para o seu diagnóstico. Em muitos casos, os métodos convencionais de análise dos dados experimentais assumem certas hipóteses a respeito do equilíbrio térmico que muito frequentemente deixam de ser válidas nessas condições. Esse constitui um desafio à parte, que exige o estabelecimento de novos critérios e limites de aplicação de métodos estabelecidos de diagnóstico. O mesmo vale para os métodos de modelagem. Por fim, esses plasmas abrem uma perspectiva para aplicações para além das convencionais. De especial interesse no contexto desse trabalho, é a aplicação em material derivado de biomassa, tendo em vista sua utilização em processo de conversão em combustível ou novos materiais derivados de matéria biológica.

APPs

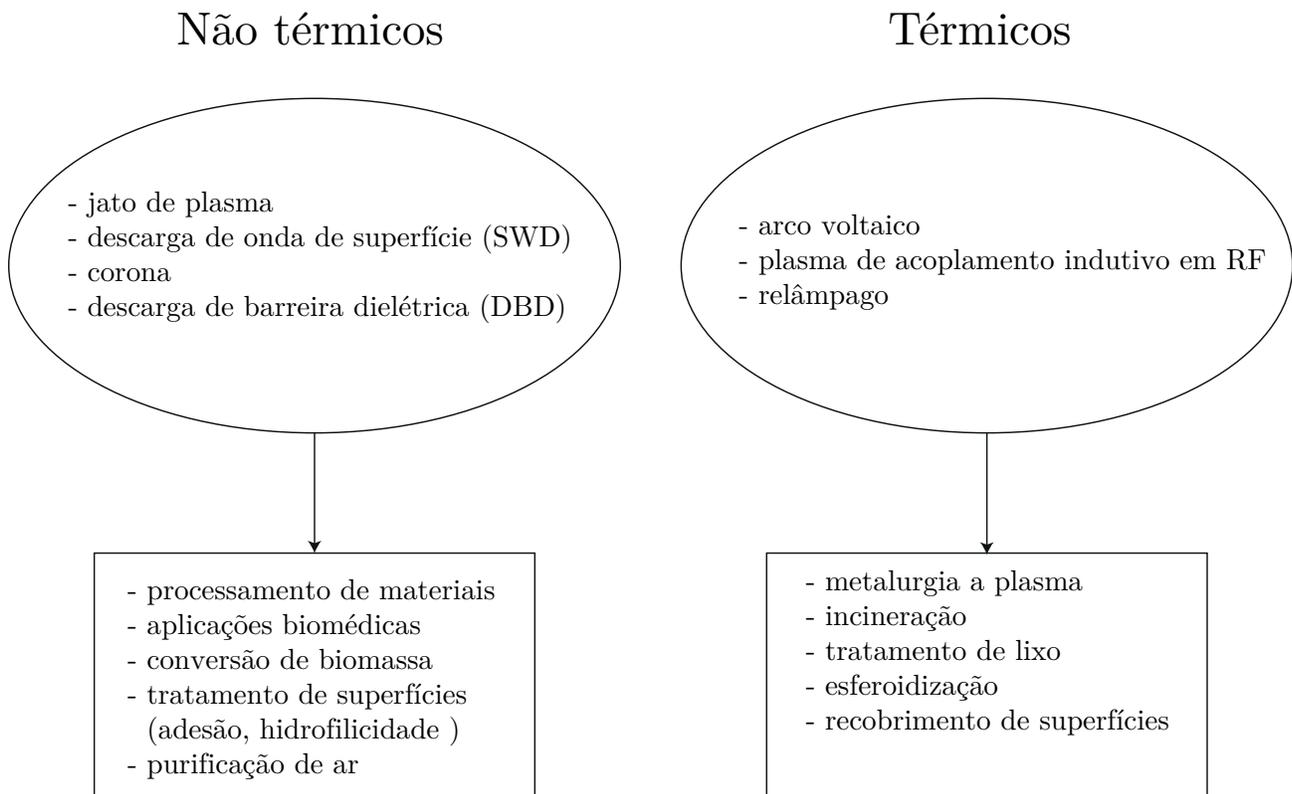


Figura 1: Resumo esquemático dos diversos tipos de plasmas em pressão atmosférica (APPs - *atmospheric pressure plasmas*) e suas aplicações.

Como exemplo das possibilidades de aplicação do plasma nesse campo pode ser destacada a deslignificação da biomassa na etapa de pré-tratamento anterior à hidrólise enzimática da celulose. Atualmente, muita atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de formas economicamente viáveis de aproveitar os resíduos da biomassa (*e.g.* bagaço da cana-de-açúcar) para obter produtos com valor agregado. Uma possibilidade é o chamado combustível de segunda geração, que resultaria da fermentação da glicose procedente da celulose. Um dos grandes gargalos

para a viabilização desse tipo de tecnologia é a própria estrutura microscópica da biomassa, na medida em que a lignina que permeia o espaço entre as paredes celulares dificulta a hidrólise enzimática da celulose. A aplicação de um plasma químico, devidamente ajustado, poderia ter uma ação seletiva, convertendo a lignina em produtos solúveis, mas sem afetar a celulose. Uma outra possibilidade é a utilização de plasma em biomassa para obter diretamente produtos de maior valor agregado. A modificação das propriedades da superfície de um material, como por exemplo a criação de superfícies hidrofóbicas em celulose, poderia gerar inovações interessantes para o setor industrial.

Visão geral da tese

Para o estudo do plasma em questão foi utilizada tanto uma abordagem experimental quanto uma abordagem teórica. Ambas se complementam mutuamente. Os métodos experimentais de diagnóstico fornecem uma visão geral das propriedades e do comportamento do plasma em função de diferentes parâmetros. O conhecimento que se adquire por meio dessa abordagem serve como um bom guia para o estabelecimento dos parâmetros de operação do plasma mais interessantes para as aplicações, mesmo que nem todas as propriedades sejam acessíveis pelos métodos experimentais disponíveis. No entanto, as medidas em geral são reflexo de processos mais fundamentais, que na maioria das vezes não são acessíveis experimentalmente. Nesse sentido, os modelos são úteis para estabelecer explicações prováveis para os fenômenos observados, que podem ser validados por meio do confronto entre a previsão e experimento. Ao mesmo tempo, uma vez validados, os modelos podem fornecer pistas a respeito de algumas propriedades do plasma que não puderam ser mensuradas e alargar as perspectivas relacionadas às aplicações. Em suma, a modelagem fornece uma visão mais fundamental da física por trás dos fenômenos experimentais. Por esse motivo optou-se por conciliar, ao longo do trabalho, ambas as abordagens, em vez de concentrar-se em apenas uma delas, o que também teria sido válido, considerando que em muitos contextos pode ser inviável conduzir simultaneamente ambas as frentes de trabalho.

Cada capítulo deste trabalho contém um resumo e uma introdução detalhada, de modo que nesse ponto é realizada apenas uma descrição geral da tese como um todo. No **capítulo 1**, é apresentada a teoria cinética utilizada para construir a equação de Boltzmann que descreve a função distribuição de energia dos elétrons. Esse ponto é importante dentro da formulação geral do modelo na medida em que o desvio do equilíbrio da distribuição de energia dos elétrons é uma característica a ser levada em consideração nos plasmas não térmicos e está por trás de muitos efeitos observados experimentalmente. Também é apresentada a teoria mais aceita para a descrição do mecanismo de sustentação da descarga de onda de superfície e é mostrado como ela estabelece certos comportamentos esperados para os parâmetros do plasma, que supostamente deveriam estar presentes nos resultados experimentais. Por fim, é feita uma discussão a respeito das propriedades do plasma que se encontram fora do equilíbrio termodinâmico, tendo em vista a sua aplicação na interpretação dos métodos de diagnóstico por espectroscopia óptica de emissão. Desse modo, pretende-se estabelecer os princípios teóricos que servirão como critério e ponto de partida para a interpretação dos resultados experimentais.

No **capítulo 2** estão apresentados os resultados experimentais obtidos por meio da espectrometria de massa. Por meio desse método, foi possível mensurar o fluxo de várias espécies de íons positivos e algumas espécies neutras em função da posição radial e axial na descarga. No **capítulo 3**, são apresentados os resultados do diagnóstico por espectroscopia óptica de emissão. Foram estimados os valores efetivos, em função da coordenada axial, da temperatura eletrônica, temperatura do gás, densidade eletrônica e densidade de um dos estados metaestáveis do grupo orbital $4s$. Esses diagnósticos foram realizados em várias condições distintas de potência aplicada e fluxo do gás de alimentação. A partir dos resultados, foi possível traçar um panorama geral a respeito do comportamento da descarga e estabelecer uma condição interessante para a aplicação. A descrição dos modelos e os resultados das simulações estão apresentados no **capítulo 4**. Foram desenvolvidos dois modelos, ambos baseados na solução da equação de continuidade das espécies carregadas e neutras presentes no meio: um deles é um modelo paramétrico 0D, tendo sido utilizado para simular as condições em que foram realizados os diagnósticos por espectroscopia óptica de emissão e o segundo é um modelo 1D radial, especialmente construído para descrever o processo de contração observado empiricamente. Por fim, o **capítulo 5** descreve o tratamento realizado sobre vários tipos de amostras derivadas de biomassa, a saber, lignina, celulose, xilana e bagaço de cana-de-açúcar. As superfícies tratadas foram analisadas por meio de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DF-TIR).

CAPÍTULO 1

TEORIA DOS PLASMAS FRACAMENTE IONIZADOS

O principal objetivo desse capítulo é apresentar os conceitos fundamentais de física de plasmas necessários à compreensão da tese. Não é o objetivo fazer uma revisão extensa e completa a respeito do assunto nem apresentar deduções detalhadas. É dada maior ênfase ao significado físico dos resultados e sua aplicabilidade aos problemas tratados neste trabalho.

Na primeira parte, são apresentados e discutidos os conceitos fundamentais da teoria de plasmas, como o comprimento de Debye e a frequência de plasma. Considerando que o foco deste trabalho são os plasmas químicos fracamente ionizados, optou-se pela descrição cinética dos elétrons por meio da função distribuição e da sua solução por meio da equação de Boltzmann (EB). Essa descrição constituirá o ponto de vista teórico principal deste trabalho. Também são definidas as grandezas que serão úteis nos próximos capítulos, como a temperatura eletrônica e os coeficientes de reação. Também é realizada uma discussão a respeito dos plasmas gerados em alta frequência e em pressão atmosférica, com uma ênfase particular nas descargas geradas e sustentadas por ondas de superfície na faixa das microondas. Por fim é discutido o problema das condições de equilíbrio termodinâmico nos plasmas, tópico de fundamental importância neste trabalho.

1.1 Conceitos fundamentais

Todo gás que se observa na natureza pode conter alguma fração de cargas livres, por exemplo, elétrons livres (não ligados a átomos ou moléculas) ou íons positivos (átomos ou moléculas com carga líquida positiva) ou íons negativos (átomos ou moléculas com carga líquida negativa). Se o surgimento desses portadores de carga for um evento muito raro, cada um deles poderá ser considerado como uma carga pontual isolada cuja influência nas propriedades físicas do gás como um todo é desprezível. Nesses casos, é possível afirmar que o gás está ionizado; no entanto, no que diz respeito à descrição macroscópica do sistema, o fato de haver portadores de cargas no meio é totalmente irrelevante.

Por outro lado, à medida que as partículas carregadas no meio vão se tornando menos raras, também a distância média entre elas diminui e a possibilidade de que o campo elétrico de uma se faça sentir sobre a outra aumenta. Na medida em que as cargas de mesmo sinal se repelem e podem se movimentar no meio, é desfavorável ou pouco provável que se observe um volume macroscópico com valores líquidos elevados de carga. Pela própria natureza das forças atrativas e repulsivas de Coulomb, um volume do meio que inicialmente se encontra com excesso de cargas evoluirá para um estado de neutralidade. Isso é possível por meio da difusão de cargas de mesmo sinal para fora e de sinal oposto para dentro do volume considerado. No entanto, para alguma escala de comprimento λ_D , suposto menor do que o comprimento característico do volume macroscópico anteriormente considerado, podem ser observadas flutuações apreciáveis na carga líquida. Isso é justificado pelo fato de que a energia cinética dos portadores de carga poderá agir no sentido de vencer a repulsão ou atração coulombiana. Esse efeito será tanto mais pronunciado quanto maior for a energia cinética média, ou seja, quanto maior for a temperatura. Por causa da existência dessas flutuações, costuma-se dizer que o meio é *quasineutro*.

Ao contrário do caso anterior, a presença de partículas carregadas no meio é relevante para a descrição das suas propriedades macroscópicas. Como exemplo, considere-se a situação em que um campo elétrico externo é aplicado na região que contém esse tipo de gás ionizado. Para simplificar, considere-se também que esse campo é gerado por uma distribuição esférica com carga positiva total q , tal que $e \ll q \ll n_e V$ e raio $r \sim \lambda_D$. Devido ao campo gerado, as partículas negativas do meio tenderão a se concentrar nas vizinhanças da distribuição, supondo que não haja possibilidade de penetração dessas na esfera de cargas. Essa distribuição negativa terá como efeito *blindar* o campo elétrico externo. Consequentemente, a contribuição do campo nas regiões exteriores à camada de concentração negativa será praticamente nula. Se o meio fosse simplesmente um gás, esse efeito de blindagem não poderia acontecer.

Assim como esse tipo de meio se comporta de modo peculiar na presença de um campo elétrico estático, outros efeitos igualmente particulares ocorrem na presença de campos magnéticos externos ou ondas eletromagnéticas. É evidente, portanto, que esse tipo de meio apresenta propriedades distintas de um simples gás.

Um outro exemplo é o modo como ocorre a difusão das partículas no meio. Em um gás, a difusão é um processo relacionado com as interações binárias de curto alcance entre as partículas e ocorre nos casos em que há um gradiente de concentração. No meio ionizado, os portadores de carga tendem a se difundir, do mesmo modo como no caso de um gás. No entanto, há uma diferença muito grande entre a mobilidade dos elétrons e a mobilidade das espécies pesadas, havendo uma tendência dos primeiros a se difundirem mais rapidamente do que os íons positivos. No entanto, à medida que aumenta a separação entre as cargas, as forças atrativas coulombianas tendem a retardar o movimento dos elétrons. Isso faz com que os elétrons e íons se difundam em sincronia, conservando a propriedade de quasineutralidade do meio. Fica assim em evidência um aspecto importante desse tipo de gás ionizado: várias de suas propriedades macroscópicas resultam do comportamento coletivo dos portadores de carga.

Tendo feito todas essas considerações, os elementos essenciais para formulação de uma definição do que seja um plasma já estão todos presentes.

Um plasma é um gás quasineutro de partículas carregadas e neutras que apresenta um com-

portamento coletivo.

A condição de quasineutralidade e o comportamento coletivo podem ser formulados de maneira quantitativa. Para que a condição de quasineutralidade se verifique, é necessário que o volume de comprimento característico λ_D em que se observa flutuações na carga total seja pequeno em comparação com o volume do plasma como um todo. Caso contrário, o gás ionizado apresentaria uma carga líquida não nula e a condição de quasineutralidade não se aplicaria. Traduzindo em termos quantitativos, o comprimento λ_D tem que ser muito menor do que o comprimento característico do recipiente, R (e.g. o raio de um tubo que serve como recipiente do plasma), ou seja, $\lambda_D \ll R$. O comprimento λ_D é conhecido como *comprimento de Debye* e *esfera de Debye* é o volume definido como a esfera de raio igual a λ_D . Dado que R também é a escala em que se observa diferenças grandes na densidade eletrônica, demonstra-se também que a condição $\lambda_D \ll R$ é necessária para que haja difusão ambipolar. Uma expressão analítica para λ_D pode ser determinada a partir das equações fundamentais do eletromagnetismo e da mecânica estatística (Moisan & Pelletier 2006, Chen 1984), sendo expressa em unidades S.I.¹ como

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 K T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}. \quad (1.1)$$

Essa expressão é válida no caso em que a energia cinética média dos íons positivos é muito menor do que a dos elétrons e podem ser considerados em repouso com relação aos últimos. Uma forma mais geral para a expressão 1.1 existe para o caso em que tal condição não se verifica, mas optou-se pelo caso particular pois neste trabalho o principal foco são os *plasmas frios*, em que se verifica a condição $T_e \gg T_{ion}$. Considerando a ordem de grandeza típica dos parâmetros n_e e T_e dos plasmas frios em pressão atmosférica como $n_e \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $T_e \approx 1 \text{ eV}$, o comprimento de Debye é igual a $\lambda_D \approx 0,7 \text{ }\mu\text{m}$. Em comparação com a ordem de grandeza do raio típico dos recipientes cilíndricos utilizados, $R \approx 1 \text{ mm}$, verifica-se de fato a condição $\lambda_D \ll R$.

As flutuações da carga total dentro da esfera de Debye resultam da flutuação estatística da energia cinética das partículas. Por esse motivo, o comprimento de Debye é um conceito que só faz sentido do ponto de vista estatístico, de modo que sua validade depende de que a quantidade de partículas carregadas dentro da esfera de Debye, N_D , seja grande, ou seja, $N_D = n_e \cdot \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3 \gg 1$. Essa constitui uma outra condição para a validade da hipótese da quasineutralidade. Considerando o mesmo exemplo acima exposto, a estimativa para o número de partículas é $N_D \approx 4 \cdot 10^7$, o que mostra que tal condição é satisfeita.

Um outro comportamento coletivo típico dos plasmas é a propagação de oscilações das cargas. Se uma pequena perturbação na quasineutralidade é produzida em algum ponto do meio ionizado, ela tenderá a se propagar em razão das forças restaurativas coulombianas. No modelo de plasma frio, é possível deduzir a seguinte expressão para a frequência das oscilações (Delcroix & Bers 1994a, Moisan & Pelletier 2006, Chen 1984),

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (1.2)$$

¹Salvo indicação contrária, as unidades das grandezas físicas nas fórmulas apresentadas ao longo deste trabalho estão em S.I. . Nos exemplos ao longo do texto, as grandezas podem ser expressas por meio de unidades não S.I. e as conversões de unidades estão implícitas nos cálculos.

Se o plasma não estiver totalmente ionizado, os portadores de carga podem sofrer colisões binárias com as espécies neutras do meio. Se a frequência típica com que ocorrem essas colisões, ν , for muito menor do que a frequência do plasma, ω_{pe} , então a sua existência é pouco relevante para a descrição das propriedades macroscópicas. Caso contrário, as colisões binárias serão importantes e, em vários aspectos, o gás ionizado se comportará de modo análogo a um gás.

A frequência típica de colisão pode ser calculada por meio do formalismo baseado na teoria cinética que será desenvolvido nas próximas seções. Considerando um gás ionizado de Ar, sob uma pressão $p = 10^5$ Pa, grau de ionização $\alpha_i = n_{ion}/(N + n_e) = 10^{-5}$ e campo elétrico reduzido² $E/N = 0,5$ Td, então $\nu \approx 6,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ e $\omega_{pe} \approx 8,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. O fato de o gás ionizado ocorrer em uma pressão considerada elevada (pressão atmosférica) e em um meio em que a densidade de partículas neutras é ainda muito superior à densidade de cargas explica a ocorrência de uma frequência de colisão com a mesma ordem de grandeza que a frequência de oscilação do plasma. Isso mostra que nesses casos as colisões dos elétrons com as partículas neutras são importantes para a descrição do gás ionizado e suas propriedades não dependem unicamente das interações coulombianas entre os portadores de carga.

Alguns autores utilizam o critério $\omega_{pe}/\nu > 1$ como condição necessária para que se tenha um plasma (Chen 1984). No entanto, em certos gases fracamente ionizados, é possível que, com exceção desse, todos os outros critérios se verifiquem. No âmbito deste trabalho esses meios também serão considerados plasmas. Nesses casos, as colisões dos elétrons com as espécies neutras desempenham um papel importante. A descrição desse tipo de plasma, sobretudo no que diz respeito à propagação de ondas, exigirá uma teoria que as leve em consideração. Em todo caso, mesmo em um gás fracamente ionizado satisfazendo todos os critérios, ainda assim as colisões desempenham um papel crucial na descrição da dissipação de energia, da condutividade, da distribuição de energia dos elétrons e das propriedades químicas.

1.1.1 Plasmas fracamente ionizados

Plasmas fracamente ionizados são plasmas em que apenas uma pequena porcentagem das partículas, por unidade de volume, estão ionizadas. Pode ser expresso matematicamente como (Delcroix & Bers 1994b)

$$\alpha_i = \frac{n_+}{N + n_-}, \quad (1.3)$$

onde N é a densidade de espécies neutras, n_+ é a densidade de cargas positivas e n_- é a densidade de cargas negativas. No caso em que as únicas partículas com carga negativa são os elétrons é possível escrever $n_e = n_-$. Da condição de quasineutralidade, pode-se considerar a densidade dos elétrons igual à densidade dos íons positivos, isto é, $n_{ion} = n_e$, ou, no caso mais geral, $n_+ = n_-$.

Se no plasma praticamente todas as partículas tem carga líquida não nula, então $N \cong 0$ e $\alpha_i \cong 1$. Nesse caso, costuma-se dizer que o plasma está totalmente ionizado (*fully ionized plasma*). Note-se que, pela condição de quasi-neutralidade, $0 < \alpha_i \leq 1$. No caso em que $\alpha_i \ll 1$,

²O campo elétrico reduzido é definido como o campo elétrico dividido pela densidade do gás N e é geralmente expresso em *townsend* (Td). O grau de ionização é definido como o quociente entre a densidade de cargas positivas e a densidade $N + n_-$ (partículas neutras mais partículas carregadas negativamente). Nas seções 1.1.1 e 1.1.2 o significado dessas grandezas serão discutidos em maior detalhe.

costuma-se dizer que o plasma está fracamente ionizado, e pode ser calculado simplesmente como $\alpha = n_e/N$ ou, no caso de um plasma com uma densidade N_- de átomos ou moléculas negativas, como $\alpha = (n_e + N_-)/N$.

O grau de ionização não caracteriza completamente as propriedades do plasma, sendo na realidade mais importante para a sua classificação os valores absolutos da densidade e temperatura eletrônicas. Mesmo assim, o grau de ionização revela a importância relativa das colisões binárias entre os elétrons e as partículas neutras. Em um plasma fracamente ionizado, em que $\alpha_i \ll 1$, as colisões entre os elétrons e as espécies pesadas representam o processo mais importante de transferência de energia para o meio. Desse modo, a descrição de certas propriedades do plasma – como a dissipação de energia, a distribuição de energia dos elétrons, a condutividade elétrica etc – exigem o conhecimento detalhado dos processos colisionais.

1.1.2 Campo elétrico reduzido

Na descrição de gases fracamente ionizados é comum utilizar o conceito de campo elétrico reduzido, definido como a razão entre o campo elétrico e a densidade de partículas N . Dividindo o campo elétrico pelo número de partículas por unidade de volume, obtém-se uma quantidade que expressa a potencialidade do campo para transferir energia aos elétrons.

Em gases fracamente ionizados, existe uma lei de similaridade relacionando os parâmetros de transporte dos elétrons, como a mobilidade e o coeficiente de difusão, e os coeficientes reacionais, como a taxa de ionização, por exemplo, com o campo elétrico reduzido. Isso significa que todos esses parâmetros só dependem de E/N , de modo que, mesmo em pressões distintas, as propriedades de transporte dos elétrons serão as mesmas, contanto também que E/N seja o mesmo nos dois casos. Essa lei tem fundamento empírico, mas também pode ser compreendida conceitualmente da seguinte forma. O caminho livre-médio, λ_l , de colisão dos elétrons será tanto menor quanto maior a densidade de espécies neutras. Entre as colisões, os elétrons aceleram sob o efeito do campo, sendo que a energia adquirida será tanto maior quanto maior for λ_l . As propriedades de transporte e os coeficientes dependerão essencialmente da energia adquirida pelos elétrons entre as colisões. Desse modo, uma redução no caminho livre-médio produzido por um aumento da pressão pode ser compensado por um aumento do campo elétrico. A lei de similaridade se baseia então na noção de que se o campo for aumentado na mesma proporção que a pressão, as propriedades de transporte dos elétrons não se modificarão.

Alguns autores preferem utilizar a razão E/p , em vez de E/N . No entanto, por causa da dependência do livre-caminho médio com a temperatura, atualmente é mais comum a utilização de E/N . Essa definição tem a vantagem de permitir a normalização dos resultados experimentais obtidos a diferentes temperaturas³. No S.I., o campo elétrico reduzido tem unidades de V m^2 , sendo mais usual a expressão dessa grandeza em *townsend*⁴, definido como $1 \text{ Td} \equiv 10^{-21} \text{ V m}^2$.

³A lei de similaridade do E/N é aproximada. Em vários casos, podem ser observados outros tipos de dependência com T e p . No limite de E/N tender a zero, por exemplo, a temperatura dos elétrons deve tender ao equilíbrio à temperatura das espécies pesadas e a lei de similaridade deixa de valer. Outro exemplo é o regime em que as colisões entre os elétrons são importantes, caso em que os parâmetros de transporte e coeficientes reacionais dependerão de n_e .

⁴O nome da unidade se deve a John Sealy Edward Townsend (1868-1957), físico que realizou estudos importantes sobre a condução de elétrons em gases.

1.2 Equação de Boltzmann

O objetivo da equação de Boltzmann é descrever a evolução da função distribuição simples de um número muito grande de partículas no espaço de fase. Considera-se que as partículas são clássicas, ou seja, sua posição e momento são perfeitamente definidos e qualquer efeito relativístico é desprezado⁵. Essas partículas podem estar sujeitas a um campo externo, mas a condição fundamental que essas partículas devem satisfazer é que as interações entre elas ocorram por meio de colisões entre pares de partículas (colisões binárias) que decorrem de interações de curto alcance e que as velocidades entre as partículas não estejam correlacionadas (*hipótese do caos molecular*). A extensão espacial onde essas interações ocorrem (*raio de colisão*) deve ser muito menor do que a distância média entre as partículas. Ao mesmo tempo, fora do raio de colisão a interação entre as partículas deve ser desprezível. Por outro lado, dentro do raio de colisão as forças externas devem ser tais que seu efeito possa ser desconsiderado. Além disso, a duração da interação deve ser muito menor do que o intervalo de tempo entre duas colisões subsequentes de uma mesma partícula.

Essas hipóteses são perfeitamente adequadas para descrever gases rarefeitos, em que colisões binárias são os processos mais prováveis. Essa é a aplicação mais comum da equação de Boltzmann e o seu desenvolvimento histórico está relacionado com o estudo da cinética dos gases. No entanto, muitos outros sistemas apresentam características semelhantes, como íons e elétrons em gases fracamente ionizados, nêutrons em um reator ou até mesmo conjunto de galáxias. Neste trabalho, será dada ênfase à sua aplicação ao estudo da cinética dos elétrons em plasmas frios.

A noção de função distribuição tem um papel crucial na descrição cinética de um sistema. Consideremos um sistema de N partículas idênticas contidas em uma região do espaço de volume V que satisfazem todas as hipóteses mencionadas. O número de partículas $\delta N(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ contidas em um volume do espaço de fase $d\mathbf{x}d\mathbf{v}$ com a extremidade centrada em (\mathbf{x}, \mathbf{v}) é igual à função distribuição das partículas $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ multiplicada pelo volume, isto é

$$\delta N(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{x}d\mathbf{v} , \quad (1.4)$$

de modo que $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ deve satisfazer a condição de normalização

$$N = \int dN = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{x}d\mathbf{v} . \quad (1.5)$$

A integral no espaço das velocidades resulta em uma densidade $n(\mathbf{x})$, isto é,

$$N = \int \left(\int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \right) d\mathbf{x} = \int n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} . \quad (1.6)$$

Em muitas situações de interesse, essa densidade pode ser considerada constante.

No caso mais geral, em sistemas em que a hipótese do caos molecular não se verifica, é necessário definir a função distribuição das partículas ϱ como uma função das coordenadas de cada uma das N partículas, de modo que

$$N = \int dN = N \int \varrho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N . \quad (1.7)$$

⁵É possível, no entanto, deduzir uma equação de Boltzmann consistente com as hipóteses da mecânica quântica ou da teoria da relatividade (Cercignani 1988).

O número de partículas N deve ser multiplicado ao segundo membro da equação pois a função distribuição ϱ está normalizada a 1. A função de distribuição ϱ é regida pela equação de Liouville

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\dot{\mathbf{x}}_i \frac{\partial \varrho}{\partial \mathbf{x}_i} + \ddot{\mathbf{x}}_i \frac{\partial \varrho}{\partial \dot{\mathbf{x}}_i} \right) = 0 \quad (1.8)$$

e portanto deve conter toda a informação necessária para caracterizar completamente o sistema de N partículas. A função distribuição ϱ pode ser relacionada à função distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ por meio da expressão

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{v} = N \left(\int \varrho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N, t) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{v}_1 \quad (1.9)$$

onde os índices foram eliminados no primeiro membro da equação em virtude da indiscernibilidade das partículas. No caso particular em que as partículas são indiscerníveis e suas velocidades não são correlacionadas, a função distribuição pode ser escrita como

$$\varrho = (\varrho_0)^N. \quad (1.10)$$

A condição de normalização impõe que

$$1 = \left(\int \varrho_0 d\mathbf{x} d\mathbf{v} \right)^N \Rightarrow 1 = \int \varrho_0 d\mathbf{x} d\mathbf{v}. \quad (1.11)$$

Nesse caso, a função distribuição pode ser expressa como

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = N \left(\int \varrho_0 d\mathbf{x} d\mathbf{v} \right)^{N-1} = N \varrho_0. \quad (1.12)$$

Portanto, para sistemas em que a hipótese do caos molecular se verifica a descrição através da função distribuição é suficiente para caracterizar completamente um sistema de partículas indiscerníveis. De fato, a equação de Boltzmann se limitará a descrever a evolução da função distribuição simples no caso em que as partículas são indiscerníveis e não correlacionadas, em consequência da hipótese de caos molecular. Caso o sistema possua partículas discerníveis, mas a hipótese do caos molecular ainda se verifique, então deve-se definir uma função distribuição simples para cada conjunto de partículas indiscerníveis e escrever uma equação de Boltzmann para cada uma delas. Esse procedimento será válido contanto que as partículas não sejam correlacionadas.

Há vários procedimentos para deduzir a equação de Boltzmann, que podem ser facilmente encontrados em livros especializados no assunto. Uma dedução “tradicional” da equação pode ser consultada na obra de referência sobre teoria cinética de Chapman e Cowling (Chapman & Cowling 1970). Uma outra dedução, mais geral, pois parte da equação Liouville, utiliza as duas primeiras equações da hierarquia BBGKY e mostra que ela se reduz à equação de Boltzmann contanto que todas as hipóteses sejam formuladas de modo preciso (Delcroix & Bers 1994a). Para o caso de um sistema em que o parceiro de colisão é sempre do mesmo tipo e em que há apenas colisões binárias elásticas, a equação de Boltzmann pode ser escrita como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} \right) = \iint (f' f'_1 - f f_1) c \sigma(c, \Omega) d\Omega d\mathbf{v}_1, \quad (1.13)$$

onde c é o módulo da velocidade relativa antes da colisão, $\sigma(c, \Omega)$ é a seção de choque diferencial de colisão, $f' = f(\mathbf{v}')$ é a função distribuição calculada para a velocidade \mathbf{v}' pós-colisional e \mathbf{F} representa a resultante das forças externas. Essa força deve satisfazer a condição $\text{div}_{\mathbf{v}}(F) = 0$, que de fato se verifica no caso da força ser conservativa ou ter a forma eletromagnética⁶

$$\mathbf{F} = -\nabla\phi(\mathbf{x}) + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (1.14)$$

A equação de Boltzmann é uma equação íntegro-diferencial. A função distribuição f_1 pode ser igual à distribuição f no caso de um sistema contendo um único tipo de partícula, como no caso dos gases monoatômicos. Nesse caso é uma equação não-linear em f . Em outros casos, como no exemplo que iremos tratar na próxima seção, a densidade de espécies 1 é muito maior do que a densidade de espécies cuja função de distribuição se deseja determinar, de modo que as colisões entre as partículas da mesma espécie podem ser desprezadas. Nesse caso, a distribuição f_1 deve ser primeiramente determinada por sua equação de Boltzmann. Em muitas aplicações, felizmente, pode-se assumir uma distribuição de equilíbrio termodinâmico para f_1 .

O segundo e o terceiros termos da equação 1.13 podem ser escritos como

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} = \text{div}_{\mathbf{r}}(\mathbf{v}f) , \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} = \text{div}_{\mathbf{v}}\left(\frac{\mathbf{F}}{m}f\right) . \quad (1.16)$$

O termo 1.15 pode ser interpretado como a divergência da corrente de partículas no espaço das configurações, contendo o efeito dos fenômenos de difusão. Já o termo 1.16 pode ser interpretado como a divergência da corrente de partículas no espaço das velocidades, decorrente do efeito produzido pelas forças aplicadas.

A equação de Boltzmann é uma equação irreversível em relação ao tempo. De fato, a equação 1.13 não permanece invariante sob a transformação de reversão temporal que se obtém substituindo $t \rightarrow -t$ e $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$; o seu lado esquerdo muda de sinal, mas o lado direito não. No entanto, a equação de Liouville, que representa a solução exata do problema, é invariante sob o mesmo tipo de transformação. A razão para isso está no fato de que a equação 1.13 só é válida na situação em que não existe correlação entre as partículas (hipótese do *caos molecular*). No entanto, o estado de *caos molecular* não existe em um intervalo de tempo da ordem de grandeza do tempo de colisão, t_c , caso em que as velocidades das partículas são correlacionadas. Após várias colisões, a correlação entre elas se perde. Portanto, essa hipótese se verifica em um intervalo δt na escala de tempo da evolução do sistema para o equilíbrio⁷.

⁶Se \mathbf{B} não for uniforme, a força 1.14 não será necessariamente conservativa, pois nesse caso $\nabla \times \mathbf{F} = 0$ pode não se verificar. No entanto, ainda assim se verifica a condição $\text{div}_{\mathbf{v}}(\mathbf{F}) = 0$, o que é suficiente para que a equação 1.13 seja válida.

⁷A perda de correlação entre as partículas está intimamente relacionada com a irreversibilidade da evolução temporal do sistema, isto é, o aumento da entropia. Rigorosamente, do ponto de vista clássico, a trajetória de todas as partículas, mesmo após as colisões, deveria ser totalmente determinística, e em princípio poderia ser conhecida contanto que se conhecesse também, com total precisão, todas as condições iniciais e a natureza das interações. Por isso, a hipótese do *caos molecular* não se coaduna com os princípios mais fundamentais da mecânica clássica. No entanto, no contexto da mecânica quântica, é possível harmonizar essa hipótese com a

Dessa forma, a equação de Boltzmann descreve a variação da função distribuição em intervalos de tempo δt , menores do que o tempo de relaxação do sistema para o equilíbrio, mas maiores do que o tempo de colisão t_c . Descreve um processo estocástico Markoviano, na medida em que o valor da função distribuição f em $t + \delta t$ depende apenas de seu valor no instante imediatamente anterior t . Ao mesmo tempo, ela apenas descreve a evolução espacial à escala de distância $\delta r = c\Delta t \gg r_c$, onde r_c é o raio de colisão. Portanto, não é uma equação adequada para descrever sistemas não homogêneos em uma escala de distância comparável ao raio de colisão.

Se $f'f'_1 = ff_1$, o termo de colisão da equação de Boltzmann se anula. É possível demonstrar que a única função não nula que satisfaz essa condição em um gás monoatômico homogêneo é a função distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann,

$$f(\mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m|\mathbf{v}-(\mathbf{v})|^2}{2k_b T}}, \quad (1.17)$$

de modo que é condição necessária e suficiente para o equilíbrio termodinâmico que se verifique $f'f'_1 = ff_1$. Uma prova dessa proposição pode ser encontrada em (Chapman & Cowling 1970, Kremer 2005).

1.3 Cinética dos Elétrons em Gases Fracamente Ionizados

Uma das aplicações possíveis da equação de Boltzmann é a descrição da cinética de elétrons livres em um meio gasoso. Esse tipo de situação física ocorre em plasmas fracamente ionizados e todas as aplicações da eletrônica gasosa (e.g. detectores de radiação gasosos, diodos gasosos em baixa pressão). Uma característica marcante dos gases fracamente ionizados é o fato de que a maior parte das colisões eletrônicas ocorre entre elétrons e as partículas pesadas neutras do gás. Na situação geral, o termo colisional da equação de Boltzmann deve levar em conta a colisão entre os elétrons e as partículas neutras do gás, a colisão entre elétrons e íons e a colisão dos elétrons entre si⁸, de modo que

$$\left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{col} = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{e-i} + \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{e-o}. \quad (1.18)$$

onde f_e representa a função distribuição dos elétrons. Em um plasma fracamente ionizado, o termo das colisões entre elétrons e as espécies neutras é dominante e portanto

$$\left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{col} \simeq \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{e-o}. \quad (1.19)$$

teoria, em um raciocínio semelhante ao de Landau e Lifchitz (Landau & Lifchitz 1967) para justificar a segunda lei da termodinâmica. Neste caso, os estados das partículas estão sujeitas a sofrer o colapso por intermédio das interações com os objetos macroscópicos. Se uma partícula colapsa após uma interação A e depois participa de uma interação B , o resultado desta depende do estado colapsado em A . No entanto, não se pode saber a priori, a não ser com algum grau de probabilidade, qual é o estado colapsado. Na prática, após a segunda colisão, perde-se informação a respeito do estado inicial. Isso justifica a hipótese do caos molecular. Essa explicação, no entanto, se baseia em um ponto ainda não elucidado da mecânica quântica; a interação entre objetos quânticos e clássicos e o colapso da função de onda.

⁸Os termos que contabilizam as interações de longo alcance não tem a mesma forma que a integral de colisão de processos binários, tal como na equação 1.13. A dedução desses termos é feita de maneira distinta, pois algumas hipóteses utilizadas no caso binário de curto alcance já não são válidas (Delcroix & Bers 1994a)

No caso de um plasma fortemente ionizado ou totalmente ionizado, a situação é inversa; as interações entre as partículas carregadas são dominantes. Esse caso, no entanto, não pode ser tratado por meio da equação de Boltzmann, pois as interações coulombianas são diferentes dos processos colisionais de curto alcance. O desvio na trajetória dos elétrons causado pelas interações coulombianas decorrem do acúmulo de pequenas deflexões na trajetória das partículas dentro da esfera de Debye, de modo que não pode ser tratado da mesma forma que um forte desvio produzido por uma colisão de curto alcance. Como mencionado anteriormente, a equação cinética que melhor descreve esses sistemas é a equação de Fokker-Planck.

As partículas neutras que compõem o gás também devem satisfazer uma equação de Boltzmann, contanto que a sua pressão não seja excessivamente elevada para que processos de colisão a três corpos não possam ser desprezados. Admitindo que esse gás é homogêneo, puro e livre de forças externas, a sua equação de Boltzmann pode ser escrita simplesmente como

$$\frac{\partial F_o}{\partial t} = \left(\frac{\partial F_o}{\partial t} \right)_{o-o}, \quad (1.20)$$

onde F_o é a função distribuição das partículas neutras. Na maior parte as situações de interesse, pode-se considerar que o gás se encontra em equilíbrio termodinâmico, de modo que F_o corresponderá a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$F_o(V_o) = n_o \left(\frac{M}{2\pi T_o} \right)^{3/2} e^{-\frac{MV_o^2}{2k_b T_o}}, \quad (1.21)$$

onde k representa a constante de Boltzmann, T_o a temperatura do gás, M a massa do átomo ou molécula e n_o a densidade do gás.

O objetivo dessa seção é apresentar a forma da equação de Boltzmann adotada neste trabalho para descrever a cinética dos elétrons. Por brevidade, foi feita a opção por apenas citar os artigos originais onde as deduções dos termos colisionais foram apresentados, em vez de levar à cabo a tarefa excessivamente extensa de compilar todas elas.

Essa equação descreve plasmas fracamente ionizados sujeitos a um campo elétrico homogêneo, ou, pelo menos, um campo elétrico cuja taxa de variação seja desprezível em um intervalo comparável ao livre caminho médio. Nessa situação, também se considera que o efeito de carga espacial é desprezível. Os processos colisionais dominantes tem como partícula alvo as espécies neutras. Para descrever uma situação realista, não somente as colisões elásticas, mas também as colisões inelásticas devem ser levadas em consideração. Essa aproximação em que apenas são incluídas as colisões binárias entre elétrons e partículas é conhecida como modelo de Lorentz⁹. Ela é válida em situações em que o grau de ionização do plasma é baixo, isso é, $\alpha_1 < 10^{-5}$. À medida que o grau de ionização aumenta, as colisões entre os elétrons passa a ser importante.

No caso mais geral em que ocorrem colisões inelásticas binárias entre o elétron e as partículas neutras, deve-se incluir também o termo colisional desses processos. Para o caso de interesse é

⁹Na literatura, às vezes a expressão “gás de Lorentz perfeito” é utilizada para se referir à situação em que a troca de energia entre os elétrons e as moléculas é desprezada, isto é, no caso em que o elétron não perde energia ao colidir com a molécula. No caso em que ocorre essa troca, pode-se utilizar o termo “gás de Lorentz imperfeito”. Neste trabalho, será utilizada uma forma da equação de Boltzmann que leva em conta a troca energética.

suficiente considerar um processo de excitação por colisão eletrônica do tipo



onde A representa a partícula alvo no estado fundamental, que pode ser um átomo ou uma molécula, e A^* representa um estado excitado da partícula, que pode ser um estado excitado eletrônico, vibracional ou rotacional. O processo inverso também pode ocorrer



e é comumente chamado de *colisão do segundo tipo* ou *superelástica*.

Os processos de ionização são tratados de forma análoga ao processo de excitação. No entanto, a reação inversa é mais complexa, por ser uma reação de três corpos, e não é incluída nos cálculos. Ainda assim, a taxa de reação desse processo pode ser calculada *a posteriori*. A ionização tem como efeito a criação de cargas e, à rigor, o termo colisional deveria levar a um aumento da densidade de elétrons. No entanto, os problemas de interesse são estacionários, ou seja, a densidade eletrônica permanece constante no tempo. Nessas situações, assume-se sempre que a taxa de criação por ionização é compensada pela taxa de destruição.

Por simplicidade, considere-se inicialmente um gás puro¹⁰. Nesse caso, há apenas um tipo de partícula no estado fundamental, com uma função distribuição maxwelliana $F_A(V_A)$. Nesse caso, o termo colisional da equação de Boltzmann pode ser expresso como (Delcroix & Bers 1994a)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{e-o} &= \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{elas} + \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{inel} = \left(\iint (f'_e F'_A - f_e F_A) c_{eA} \sigma(c_{eA}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_A \right) \\ &+ \sum_i \left(\iint (f'_e F'_{A_i^*} - f_e F_A) c_{eA} \sigma(c_{eA}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_A + \iint (f''_e F''_A - f_e F_{A_i^*}) c_{eA_i^*} \sigma(c_{eA_i^*}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_{A_i^*} \right). \end{aligned} \quad (1.24)$$

onde a soma em i é feita sobre todos os estados excitados considerados no problema¹¹.

A equação de Boltzmann pode ser escrita por extenso, incluindo o primeiro termo de 1.13. Nos problemas que serão tratados neste trabalho, que em geral envolvem situações em que o caminho livre médio das partículas é muito menor do que as dimensões macroscópicas do plasma e em que o gradiente de campo é baixo, o termo 1.15 tem contribuição pouco importante no que diz respeito à determinação da distribuição de velocidades e pode ser desprezado. A exclusão desse termo seria perfeitamente válida no caso de um plasma homogêneo; nos casos aqui tratados o plasma é considerado localmente homogêneo. Além disso, são tratados apenas as situações estacionárias, isto é, problemas em que a função distribuição permanece constante no tempo. Nesse caso, a equação de Boltzmann pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_e}{\partial \mathbf{v}_e} \cdot \frac{e\mathbf{E}}{m} &= \left(\iint (f'_e F'_A - f_e F_A) c_{eA} \sigma(c_{eA}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_A \right) + \\ &+ \sum_i \left(\iint (f'_e F'_{A_i^*} - f_e F_A) c_{eA} \sigma(c_{eA}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_A + \iint (f''_e F''_A - f_e F_{A_i^*}) c_{eA_i^*} \sigma(c_{eA_i^*}, \Omega) d\Omega d\mathbf{V}_{A_i^*} \right). \end{aligned} \quad (1.25)$$

¹⁰O caso mais geral das misturas pode ser formulado sem grandes dificuldades utilizando a concentração percentual de cada uma das suas componentes.

¹¹Como já mencionado nos parágrafos anteriores, a ionização é considerada como um processo de excitação, mas o processo inverso (recombinação a três corpos) não é levado em conta

onde \mathbf{E} é um campo elétrico exterior.

Nessa aproximação, calcula-se unicamente a dependência da função distribuição com a velocidade das partículas. Mesmo após essa simplificação, uma solução da equação íntegro diferencial 1.25, ainda que numérica, permanece sendo um problema extremamente complicado. Uma estratégia consagrada para atacar o problema é a expansão da função distribuição em harmônicos esféricos.

1.3.1 Expansão em harmônicos esféricos e a aproximação de dois termos

A presença de um campo elétrico gera uma anisotropia na função distribuição, pois nesse caso f_e não depende apenas do módulo de \mathbf{v}_e , como no caso em que não há campos externos atuando sobre a partícula, mas também da direção da velocidade. De fato, se há um campo elétrico atuando sobre as partículas, é mais provável encontrar um elétron com velocidade antiparalela ao campo do que um elétron com velocidade paralela. Isso sugere uma expansão de f_e em série de funções esféricas, com o eixo axial definido na direção da anisotropia (direção antiparalela ao campo)

$$f_e(\mathbf{x}, \mathbf{v}_e, t) = \sum_{l=0}^{\infty} f_e^l(\mathbf{x}, v_e, t) P_l(\cos \theta), \quad (1.26)$$

onde θ corresponde ao ângulo entre \mathbf{v}_e e a direção da anisotropia e $P_l(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de grau l . Deve-se destacar o fato de que as funções f_e^l dependem apenas do módulo da velocidade. Essa expansão já é uma simplificação decorrente da existência de simetria azimutal, válida no caso da anisotropia ser causada apenas por um campo elétrico. Na presença de campos magnéticos, é necessário escrever a série completa de termos em função dos harmônicos esféricos.

Em virtude das relações de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, o momento de qualquer função $h(v_e)$, que seja função apenas do módulo da velocidade, dependerá unicamente da componente isotrópica f_e^0

$$\begin{aligned} \int h(v_e) f_e(\mathbf{x}, \mathbf{v}_e, t) d\Omega &= \sum_l \int h(v_e) f_e^l(\mathbf{x}, v_e, t) P_l(\cos \theta) P_0(\cos \theta) d\Omega \\ &= 4\pi h(v_e) f_e^0(\mathbf{x}, v_e, t). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Desse modo, a densidade e a energia médias das partículas dependem apenas da componente isotrópica

$$\begin{aligned} n_e(\mathbf{x}, t) &= \int f_e(\mathbf{x}, \mathbf{v}_e, t) d\mathbf{v}_e \\ &= 4\pi \int f_e^0(\mathbf{x}, v_e, t) v_e^2 dv_e \end{aligned} \quad (1.28)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \epsilon(\mathbf{x}, t) \rangle &= \frac{1}{n_e(\mathbf{x}, t)} \iint u(v_e) f_e(\mathbf{x}, \mathbf{v}_e, t) v_e^2 dv_e d\Omega \\ &= \frac{4\pi}{n_e(\mathbf{x}, t)} \int u(v_e) f_e^0(\mathbf{x}, v_e, t) v_e^2 dv_e, \end{aligned} \quad (1.29)$$

onde $u(v_e) = \frac{1}{2}mv_e^2$ é a energia cinética do elétron. Por outro lado, demonstra-se que a velocidade média $\langle \mathbf{v}_e \rangle$ será função de f_e^1 apenas,

$$\langle \mathbf{v}_e \rangle = \frac{1}{n_e(\mathbf{x}, t)} \int \frac{4\pi}{3} \mathbf{f}_e^1(\mathbf{x}, v_e, t) v_e^3 dv_e, \quad (1.30)$$

onde \mathbf{f}_e^1 tem direção antiparalela ao campo elétrico e módulo igual a f_e^1 . Se não houver anisotropia, $\langle \mathbf{v}_e \rangle = 0$. A grandeza $\langle \mathbf{v}_e \rangle$ costuma ser chamada de velocidade de deriva e é mensurável por meio de experimentos de *swarm* (Ridenti 2010). A partir da velocidade de deriva define-se a mobilidade dos elétrons μ

$$\mu = \frac{v_{ed}}{E} = \frac{1}{E n_e(\mathbf{x}, t)} \int \frac{4\pi}{3} f_e^1(\mathbf{x}, v_e, t) v_e^3 dv_e \quad (1.31)$$

e o fluxo Γ_e

$$\Gamma_e = n_e \langle \mathbf{v}_e \rangle = \int \frac{4\pi}{3} \mathbf{f}_e^1(\mathbf{x}, v_e, t) v_e^3 dv_e. \quad (1.32)$$

Em situações em que a anisotropia da deriva dos elétrons não é muito grande, é de se esperar que os termos com $l \geq 2$ terão uma contribuição desprezível. Essa aproximação é válida em situações em que o campo elétrico reduzido não é muito elevado. Comparações com outros métodos mais acurados, como o método Monte Carlo, mostram que, no caso do Ar, desvios apreciáveis nos parâmetros de transporte começam a ocorrer apenas a partir de $E/N > 300$ Td (Sakai, Tagashira & Sakamoto 1977, Tagashira, Sakai & Sakamoto 1977). Conhecida como aproximação de dois termos, a função distribuição pode ser aproximada como

$$f_e(v, \theta) \approx f_e^0(v) + \cos \theta f_e^1(v). \quad (1.33)$$

A aproximação em esféricos harmônicos pode ser substituída no termo colisional da equação de Boltzmann e pode ser escrito de modo simplificado. O procedimento para a simplificação do termo colisional é bastante extenso e difere no caso das colisões elásticas com relação às colisões inelásticas. O termo correspondente às colisões elásticas em primeira aproximação na expansão em esféricos harmônicos foi obtido pela primeira vez por Morse *et al* (Morse, Allis & Lamar 1935), utilizando apenas argumentos físicos. Na mesma linha, Margenau complementou esse resultado acrescentando um termo para garantir a convergência da solução para uma distribuição maxwelliana no limite em que o campo tende a zero (Margenau 1946). Esse resultado foi confirmado por Desloge e Matthysse a partir da dedução de primeiros princípios, isto é, partindo do termo colisional (Desloge & Matthysse 1960). O termo inelástico foi proposto pela primeira vez por Holstein, que o demonstrou utilizando argumentos físicos (Holstein 1946). Um método rigoroso de dedução dos termos colisionais a partir da expansão em esféricos harmônicos foi proposto por Bayet, Delcroix e Denisse (Bayet, Delcroix, Denisse et al. 1954).

No formalismo de Bayet, Delcroix e Denisse, a expansão do termo colisional em harmônicos esféricos resulta em uma hierarquia de equações relacionando o termo f_e^l com o termo f_e^{l+1} . Na aproximação de dois termos, obtém-se o seguinte sistema de duas equações (Delcroix & Bers 1994a)

$$\frac{\partial f_e^0}{\partial t} + \frac{eE}{m} \frac{1}{3v_e^2} \frac{\partial}{\partial v_e} (v_e^2 f_e^1) = I^0(f_e^0) + J^0(f_e^0) \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial f_e^1}{\partial t} + \frac{eE}{m} \frac{\partial f_e^0}{\partial v_e} = I^1(f_e^1) + J^1(f_e^1), \quad (1.35)$$

onde I^n e J^n são as n -ésimas componentes da expansão dos termos colisionais de colisão elástica e inelástica/superelástica, respectivamente. Esse sistema pode ser resolvido para o termo isotrópico f_e^0 , resultando na seguinte equação¹²

$$\frac{dG}{du} = \frac{d}{du} (G_E + G_c) = \sum_{s,j,j'} n_s [(u + u_{s,jj'}) \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'} (u + u_{s,jj'}) f(u + u_{s,jj'}) - \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'}(u) f(u) + (u - u_{s,jj'}) \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'} (u - u_{s,jj'}) f(u - u_{s,jj'}) - u \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'}(u) f(u)], \quad (1.37)$$

onde u é a energia cinética dos elétrons em eV ($u = \frac{mv^2}{2}$), n_s é a densidade da espécie s , $u_{s,jj'}$ é o limiar de excitação, $\sigma_{s,jj'}$ é a seção de choque de um estado j para um estado superior j' , $\sigma'_{s,jj'}$ é a seção de choque de de-excitação do estado j' para um estado inferior j e $\delta_{s,j}$ é a população das partículas pesadas da espécie s no estado j . Os fluxos de potência G_E e G_c são escritos como

$$G_E = -\frac{2e}{3m} \frac{E^2 u^{3/2}}{\nu(u)} \frac{df}{du}, \quad (1.38)$$

$$G_c = -N \sqrt{\frac{2e}{m}} \left(\sum_s \frac{2m}{M_s} \delta_s \sigma_s^{m,e} \right) u^2 \left(f + T_g \frac{df}{du} \right), \quad (1.39)$$

onde N é a densidade total das partículas pesadas, δ_s e n_s é a fração e a densidade de partículas no estado fundamental s ($\sum_s \delta_s = 1$, $\sum_s n_s = N$), $\sigma_s^{m,e}$ é a seção de choque elástica para a transferência de momento, M_s é a massa da espécie s , T_g é a temperatura do gás em eV e $\nu(u)$ é a frequência de colisão total para a transferência de momento, definida como,

$$\nu(u) = \sqrt{\frac{2e}{m}} N \sum_s \delta_s u^{1/2} \sigma_s^m, \quad (1.40)$$

onde σ_s^m é a seção de choque total para transferência de momento da espécie s . A seção de choque para transferência de momento σ_s^m é definida para o caso de forças de interação centrais como¹³

$$\sigma_s^m(v_e) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \chi_0) \sigma_s(v_e, \chi_0) \sin \chi_0 d\chi_0. \quad (1.43)$$

¹²A partir desse ponto, a parte isotrópica da função distribuição f_e^0 será indicada simplesmente como f . Além disso, a função f é expressa agora em função de u e não mais de v_e . A nova função $f(u)$ agora se exprime em função de $f_e^0(v_e)$ como

$$f(u) = 2\pi \left(\frac{2e}{m} \right)^{3/2} \frac{f_e^0(v_e)}{n_e} \quad (1.36)$$

e a nova condição de normalização é expressa como $1 = \int_0^\infty f(u) \sqrt{u} du$

¹³A expressão “seção de choque para transferência de momento” está relacionada com o fato de que a transferência de momento do elétron para a partícula alvo no referencial do laboratório e na direção da velocidade da partícula incidente é igual a

$$\Delta p_{\mathbf{v}_e} = m v_e (1 - \cos \chi_0). \quad (1.41)$$

Isso significa que a seção de choque para a transferência de momento atribui maior peso para as colisões que transferem maior quantidade de momento. Se as colisões forem isotrópicas, de modo que a seção de choque não depende de Ω , então ela coincidirá com a seção de choque total $\sigma_s^T(v_e)$ da espécie s

$$\sigma_s^T(v_e) = \int \frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega. \quad (1.42)$$

Um caso especial é a seção de choque elástica para a transferência de momento $\sigma_s^{m,e}$. A diferença com relação à definição anterior é que nesse caso apenas é considerada a seção de choque diferencial elástica no cômputo de 1.43. Analogamente, define-se a frequência para a colisão elástica $\nu_e(u)$. Os valores médios de $\nu_e(u)$ e $\nu(u)$ podem ser calculados por meio da integral sobre a função de distribuição, sendo indicados ao longo do texto pelos mesmos símbolos, ν_e e ν , omitindo a dependência em u .

Para obter a equação 1.37, foram utilizadas as seguintes formas explícitas dos operadores colisionais (Bayet et al. 1954, Holstein 1946)

$$\begin{aligned} J^0(f^0(u)) + I^0(f^0(u)) &= \sum_{s,j,j'} n_s [(u + u_{s,jj'}) \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'}(u + u_{s,jj'}) f(u + u_{s,jj'}) - \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'}(u) f(u) \\ &\quad + (u - u_{s,jj'}) \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'}(u - u_{s,jj'}) f(u - u_{s,jj'}) - u \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'}(u) f(u)] \\ &\quad + N \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{d}{du} \left[\left(\sum_s \frac{2m}{M_s} \delta_s \sigma_s^{m,e} \right) u^2 \left(f + T_g \frac{df}{du} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$I^1(f^1(u)) + J^1(f^1(u)) = -\nu(u) f^1(u) . \quad (1.45)$$

Para dar uma interpretação física da equação 1.37, considere-se o caso em que não há colisões inelásticas. Nesse caso, a equação 1.37 se escreve simplesmente como

$$\frac{dG}{du} = \frac{d}{du} (G_E + G_c) = 0 . \quad (1.46)$$

onde

$$G_E^0 = -\frac{2e}{3m} \frac{E^2 u^{3/2}}{\nu(u)} \frac{df}{du} > 0 \quad (1.47)$$

$$G_c^0 = -N \sqrt{\frac{2e}{m}} \left(\sum_s \frac{2m}{M_s} \delta_s \sigma_s^{m,e} \right) u^2 \left(f + T_g \frac{df}{du} \right) < 0 , \quad (1.48)$$

O termo G_E pode ser interpretado como o ganho de energia em virtude do campo e o termo G_c representa a perda de energia em virtude das colisões dos elétrons com as partículas pesadas. O ganho total $G = G_E + G_c$ é constante, de acordo com a equação 1.46. Esse resultado decorre da conservação da energia do sistema e significa que a energia que os elétrons recebem do campo é compensada pela energia que os elétrons perdem nas colisões. De fato, potência dissipada por unidade de volume (densidade de potência), pode ser colocada em termos de G_E e G_c por meio da equação 1.29

$$n_e \frac{d}{dt} \langle u \rangle = \int_0^\infty u \frac{d}{dt} [f(u)] \sqrt{u} du = \int_0^\infty (G_e + G_c) du = 0 . \quad (1.49)$$

A densidade de energia por unidade de tempo recebida do campo, Θ_E , e dissipada nas colisões elásticas, Θ_c são expressas como

$$\Theta_E = \int_0^\infty G_e du \quad (1.50)$$

$$\Theta_c = - \int_0^\infty G_c du . \quad (1.51)$$

Uma vez compreendido o caso mais simples em que apenas ocorrem colisões elásticas, considere-se agora o caso em que as colisões inelásticas também são incluídas. Em primeiro lugar, é necessário compreender o significado físico do segundo membro da equação 1.37. Ele tem quatro termos e cada um deles pode ser interpretado como um tipo diferente de ganho ou perda de energia por um processo do tipo 1.22–1.23. O diagrama 1.1 ilustra cada um desses casos.

Os dois primeiros termos representam um efeito do processo tipo 1.22, que é sempre endotérmico. O termo positivo, proporcional a $(u + u_{s,jj'})$, representa um elétron com exatamente essa quantidade de energia e que sofre uma colisão inelástica e passa a ter uma energia igual a u . Esse evento contribui para aumentar a quantidade de partículas com energia u , e por isso o sinal é positivo. No caso em que a partícula colide com uma energia u e sofre a colisão elástica, ela passa a ter uma energia $(u - u_{s,jj'})$. A contribuição desse processo é representado pelo segundo termo e o seu sinal é negativo.

Os dois últimos termos representam os processos superelásticos. O termo positivo, proporcional a $(u - u_{s,jj'})$, representa um elétron que colide superelásticamente e após a colisão adquire a energia u . Sua contribuição é positiva, pois gera um aumento na população dos elétrons com energia u . O último termo, negativo, representa o elétron que colide com uma energia igual a u e adquire uma energia $(u + u_{s,jj'})$.

Com a inclusão do termo que contabiliza os processos inelásticos e superelásticos, o balanço de potência pode agora ser escrito como

$$\Theta_E = \Theta_c + \Theta_{inel} - \Theta_{sup} \quad (1.52)$$

onde Θ_{inel} é a potência dissipada nas colisões inelásticas,

$$\Theta_{inel} = \int_0^\infty \sum_{s,j,j'} n_s [(u + u_{s,jj'})\delta_{s,j}\sigma_{s,jj'}(u + u_{s,jj'})f(u + u_{s,jj'}) - \delta_{s,j}\sigma_{s,jj'}(u)f(u)] u du , \quad (1.53)$$

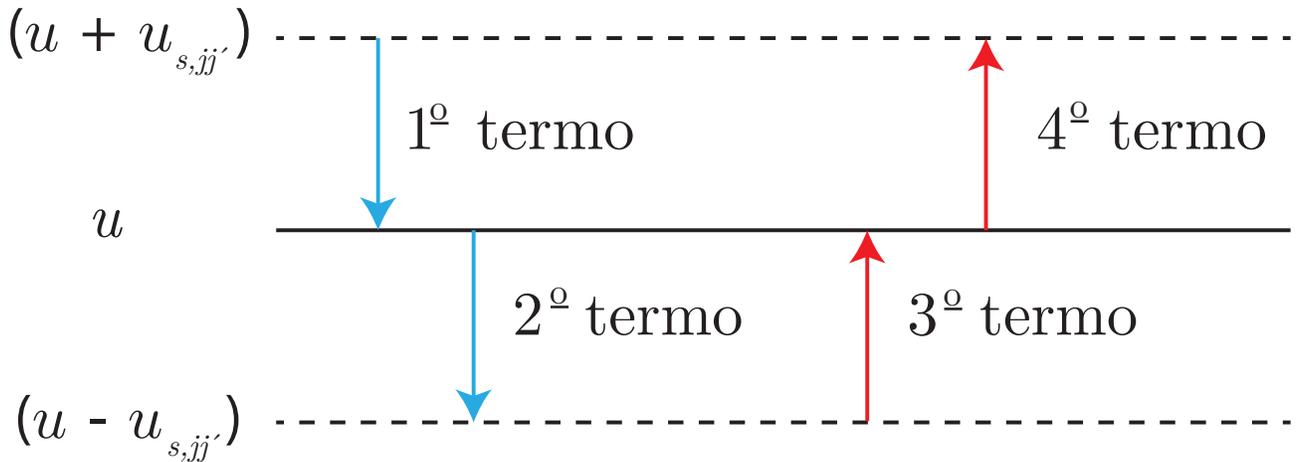


Figura 1.1: Diagrama ilustrando o efeito de cada termo do segundo membro da equação 1.37 na população energética dos elétrons com energia u . Em azul são indicados os processos inelásticos (endotérmicos) e em vermelho os processos superelásticos (exotérmicos).

e Θ_{sup} é a potência cedida pelas colisões superelásticas

$$\Theta_{inel} = \int_0^\infty \sum_{s,j,j'} [(u - u_{s,j,j'})\delta_{s,j'}\sigma'_{s,j,j'}(u - u_{s,j,j'})f(u - u_{s,j,j'}) - u\delta_{s,j'}\sigma'_{s,j,j'}(u)f(u)] u du . \quad (1.54)$$

Como já observado anteriormente, o termo colisional pode representar processos inelásticos envolvendo excitações rotacionais, vibracionais ou inelásticas. Em gases atômicos, os processos rotacionais (e também vibracionais) não ocorrem, mas no caso dos gases moleculares, o pequeno limiar e espaçamento dos níveis de energia exigem um procedimento numérico que utilize uma grade de energia com passos muito pequenos. Nessa condição, a simulação da cinética eletrônica pode ser inviável computacionalmente.

Uma solução para o problema, proposta por Frost e Phelps (Frost & Phelps 1962), consiste em aproximar o efeito de um número grande de estados rotacionais por uma função contínua da energia eletrônica. Para derivar essa expressão, foi utilizada uma expressão analítica para as seções de choque rotacionais, válida para moléculas diatômicas homonucleares, obtidas por Gerjuoy e Stein (Gerjouy & Stein 1954). A condição necessária para a validade dessa expressão é que a energia média dos elétrons u seja muito maior do que a energia térmica $k_b T_g$, que, por sua vez, seja muito menor do que o espaçamento de energia $u_{jj'}$. Nessas condições, o primeiro membro da equação 1.37 pode ser escrito como

$$\frac{dG}{du} = \frac{d}{du} (G_E + G_c + G_{rot}) \quad (1.55)$$

onde G_{rot} corresponde ao termo contínuo derivado por Frost e Phelps e tem a seguinte forma

$$G_{rot} = -4N \left(\sum_s B_{0,s} \sigma_{0,s} \delta_s \right) u f . \quad (1.56)$$

No caso muito especial de campos elétricos reduzidos muito pequenos, em que a energia característica dos elétrons é da mesma ordem de grandeza do que a energia térmica, é possível demonstrar a validade da seguinte expressão¹⁴

$$G_{rot} = -4N \left(\sum_s B_{0,s} \sigma_{0,s} \delta_s \right) u \left(f + T_g \frac{df}{du} \right) . \quad (1.57)$$

onde $\sigma_{0,s} = 8\pi Q_s^2 a_0^2 / 15$, Q é a constante de quadrupolo da espécie s em unidades de ea_0 , e a_0 é o raio de Bohr.

Esses resultados são de especial interesse para a descrição de plasmas em misturas contendo gases diatômicos. Embora a maior parte dos experimentos tenham sido realizados em condições em que pequenas proporções desses tipo de gás estava presente como impureza (*e.g.* N_2 , O_2), as simulações aqui propostas não os levaram em consideração. De qualquer modo, foi feita a opção pela apresentação da equação de Boltzmann em uma forma mais geral, válida para mistura contendo tanto gases atômicos quanto gases diatômicos homonucleares, tendo em vista desenvolvimentos futuros.

¹⁴A demonstração dessa expressão e das suas aplicações ao estudo das derivas eletrônicas em baixo campo elétrico reduzido em gases diatômicos homonucleares é tema de um trabalho do autor (Ridenti, Alves, Guerra & Amorim 2014). As deduções não foram totalmente desenvolvido aqui, por não estar entre os tópicos principais da tese.

Por último, é interessante observar que, em alguns casos, como o H_2 , o espaçamento entre os níveis rotacionais é elevado em comparação com as energias térmicas típicas em plasmas frios. Nessas condições, as aproximações no contínuo não são válidas. No entanto, pelo fato mesmo de o espaçamento e o limiar desses níveis serem mais elevados, a aproximação no contínuo não é necessária.

1.3.2 Colisões $e - e$

Em condições de baixo campo elétrico reduzido e elevada concentração eletrônica as colisões entre os elétrons são importantes e tem como efeito produzir uma alteração na função distribuição de energia dos elétrons (FDEE) no sentido de aproximá-la de uma maxwelliana (ver figura 1.2). Na medida em que as interações entre os elétrons é coulombiana, uma força de longo alcance, a hipótese de colisões binárias, necessária à dedução da EB, deixa de ser válida. Nesse caso, o termo de colisional deve ser deduzido de outra forma; a variação na função distribuição deve ser descrita em termos de eventos muito frequentes que geram pequenas variações na velocidade das partículas. A equação adequada a esse caso é a equação de Fokker-Planck, que pode ser escrita como (Rosenbluth, MacDonald & Judd 1957)

$$\left(\frac{\partial f_e}{\partial t}\right) = - \sum_i \frac{\partial}{\partial v_i} (f_e \langle \Delta v_i \rangle) + \sum_{ij} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} (f_e \langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle), \quad (1.58)$$

onde a soma é feita sobre as coordenadas cartesianas da velocidade, $\langle \Delta v_i \rangle$ é a variação média de uma das componentes cartesianas da partícula por unidade de tempo, definida como

$$\langle \Delta v_i \rangle = \int d\mathbf{v}' f_e(v') \int d\Omega \sigma(u, \Omega) c \Delta v_i. \quad (1.59)$$

A dedução dessa equação se baseia na hipótese de que as pequenas variações em v_i são muito mais prováveis, o que permite desprezar termos de ordem superior em $\langle \Delta v_i \rangle$ (Rosenbluth et al. 1957, Chandrasekhar 1943, Spitzer & Härm 1953). Analogamente, o termo $\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle$ se escreve como

$$\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle = \int d\mathbf{v}' f_e(v') \int d\Omega \sigma(u, \Omega) c \Delta v_i \Delta v_j. \quad (1.60)$$

O primeiro termo do segundo membro da equação 1.58 tem um sinal negativo, de modo que $\langle \Delta v_i \rangle$, que tem unidade de aceleração, pode ser interpretado como uma “desaceleração de atrito” que faz a velocidade do elétron tender à velocidade média do sistema. O segundo membro tem um sinal positivo e $\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle$ pode ser interpretado como um coeficiente de difusão no espaço das velocidades. Esse termo difusivo garante que a velocidade quadrática média de qualquer partícula tenda à velocidade média do conjunto.

O problema de calcular a contribuição das colisões $e - e$ se resume então a calcular o segundo membro da equação 1.58, utilizando as expressões 1.59 e 1.60 e a bem conhecida seção de choque de Rutherford. Esse problema foi resolvido por Spitzer e colaboradores (Spitzer & Härm 1953, Cohen, Spitzer & Routly 1950) para o caso da aproximação de dois termos na expansão em harmônicos esféricos, por Chandrasekhar (Chandrasekhar 1943) para o caso de uma função distribuição isotrópica e por Rosenbluth *et al* para o caso geral (Rosenbluth et al. 1957).

Na aproximação de dois termos, que é o caso que interessa, a contribuição para a componente isotrópica da função distribuição em termos da energia se escreve como (Rockwood 1973)

$$G_{ee} = -8\pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \right)^2 \frac{\ln \Lambda}{v^3} n_e u^{3/2} \left[I(u)f + J(u) \frac{df}{du} \right], \quad (1.61)$$

onde

$$I(u) = \int_0^u f \sqrt{x} dx; \quad J(u) = \frac{2}{3} \left(\int_0^u f x^{3/2} dx + u^{3/2} \int_u^\infty f dx \right), \quad (1.62)$$

e $\ln \Lambda$ é o logaritmo de Coulomb, definido nesse caso como

$$\ln \Lambda = \ln(12\pi n_e \lambda_D^3). \quad (1.63)$$

O termo G_{ee} tem uma dependência em n_e , ao contrário dos outros termos encontrados até agora. Isso significa que a contribuição deste é tanto mais importante quanto maior a densidade eletrônica e o seu efeito, como já mencionado anteriormente, é modificar a FDEE no sentido de levá-la para uma distribuição maxwelliana. É possível provar que a contribuição desse termo para a potência total é nula, isto é

$$\int_0^\infty G_{ee} du = 0. \quad (1.64)$$

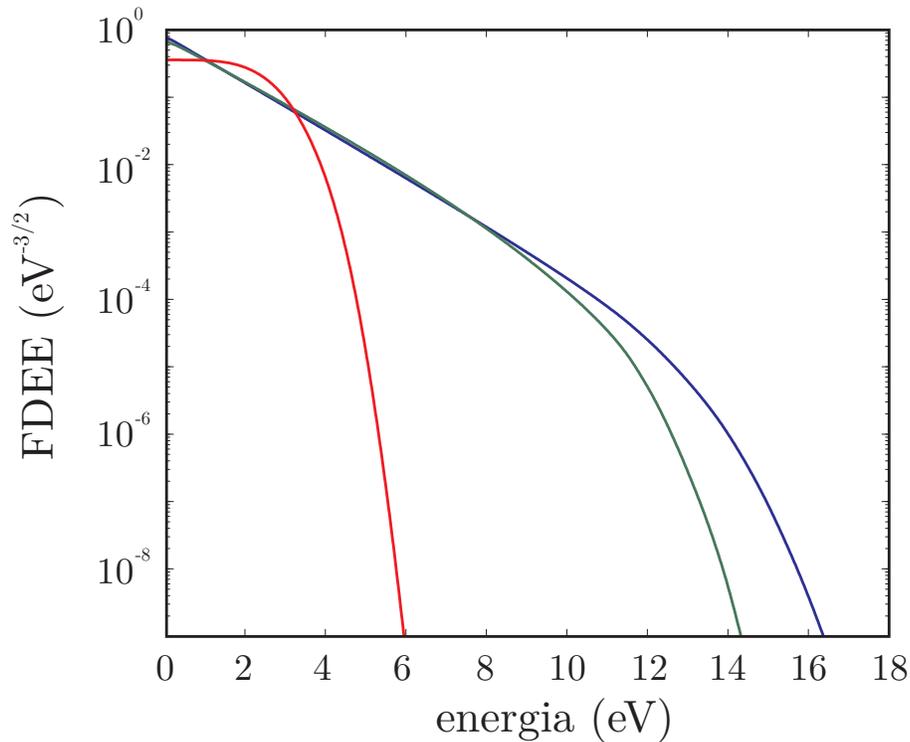


Figura 1.2: Distribuição de energia dos elétrons em um campo elétrico reduzido de 0,5 Td em Ar, $T_g = 300$ K e $p = 10^5$ Pa determinada a partir da solução numérica da equação de Boltzmann homogênea e estacionária na aproximação de dois termos, considerando as colisões entre os elétrons, para diversos valores de grau de ionização. (—) $\alpha = 10^{-4}$, $\langle u \rangle = 1,846$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,459$; (—) $\alpha = 10^{-5}$, $\langle u \rangle = 1,922$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 1,311$; (—) $\alpha = 10^{-5}$, $\langle u \rangle = 1,702$ eV, $\langle u \rangle / u_k = 0,567$. A figura mostra como as colisões $e - e$ são cruciais no caso de baixos campos reduzidos, caso típico de descargas em pressão atmosférica.

Finalmente, é obtida a equação de Boltzmann na forma tal como foi resolvida numericamente para a descrição da cinética dos elétrons

$$\begin{aligned} \frac{dG}{du} = \frac{d}{du} (G_E + G_c + G_{ee} + G_{rot}) = \\ \sum_{s,j,j'} n_s [(u + u_{s,jj'}) \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'}(u + u_{s,jj'}) f(u + u_{s,jj'}) - \delta_{s,j} \sigma_{s,jj'}(u) f(u) \\ + (u - u_{s,jj'}) \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'}(u - u_{s,jj'}) f(u - u_{s,jj'}) - u \delta_{s,j'} \sigma'_{s,jj'}(u) f(u)] . \end{aligned} \quad (1.65)$$

O esquema numérico para a solução da equação acima está apresentada no apêndice A. No capítulo 4 será apresentado o contexto em que foi aplicada.

Para completar a discussão, a figura 1.3 mostra vários exemplos de FDEE's para diversos gases na mesma condição, com $E/N = 0,5$ Td, $T_g = 300$ K, $p = 10^5$ Pa e $\alpha = 10^{-5}$ obtidos a partir da solução numérica de 1.65. Os gases estudados foram o N_2 , O_2 , Ar e He, tendo sido utilizados jogos completos de seção de choque extraídos dos bancos de dados LXCat-Phelps (Phelps 2014), nos casos do N_2 e O_2 , LXCat-Hayashi (Hayashi 2014), no caso do Ar, e LXCat-ISTLisbon (Alves & Ferreira 2014) no caso do He. Foram consideradas apenas situações de derivas nos gases puros e a concentração das espécies excitadas foi desconsiderada (colisões superelásticas não entram em jogo nesse caso).

Esses resultados tem um significado físico bastante interessante e tem implicações práticas importantes, considerando que essas são condições típicas dos plasmas frios em pressão atmosférica¹⁵. O Ar é o gás que gera a distribuição com maior energia média. Isso ocorre por causa do pronunciado mínimo de Ramsauer das seções de choque elásticas. Ao mesmo tempo, as seções de choque inelásticas tem um limiar (~ 12 eV) muito elevado em comparação com a energia média dos elétrons e por isso pouco contribuem para o amortecimento da FDEE. No caso do He, esse limiar é ainda mais elevado (~ 20 eV), mas sua seção de choque elástica é em média maior do que a do Ar e não apresenta o mínimo de Ramsauer. Na realidade, em situações em que o campo elétrico reduzido é mais elevado do que o do exemplo, é possível obter energias médias maiores em He do que em Ar. Em muitas aplicações, sobretudo em medicina a plasma, o He é utilizado para gerar APPs. Já no caso do O_2 e do N_2 a energia média é ainda menor. Isso se explica não só pelo fato de a seção de choque elástica ser mais elevada, mas também pela existência de processos de colisão inelástica vibracional, cujo limiar é da ordem de 0,1 eV. Embora não seja impossível obter APPs nesses gases ou em misturas em que são majoritários, como o ar atmosférico, geralmente são necessárias configurações que produzam campo elétricos reduzidos elevados. Em muitas aplicações, pequenas frações desses gases são adicionados ao Ar ou ao He.

Esses resultados ajudam a explicar por que, em pressão atmosférica, é mais difícil obter plasmas em O_2 e N_2 , ou, em outras palavras, é necessário um campo elétrico muito mais elevado para sustentá-los do que no caso do Ar. Quando ocorrem espontaneamente nessas condições, geralmente se concretizam em fenômenos drásticos, como arcos voltaicos, faíscas, relâmpagos, cuja densidade eletrônica é bastante elevada, reflexo da necessidade de campos elétricos elevados

¹⁵É importante chamar a atenção para o fato de que essa análise é um tanto simplista por não considerar a presença de estados metaestáveis, que podem ter um efeito importante na FDEE e no mecanismo de manutenção das descargas. No entanto, suas previsões explicam qualitativamente bem as propriedades experimentais.

para produzir a disrupção. Os gases nobres, por outro lado, são mais suscetíveis à ignição em pressão atmosférica. Por esse motivo, seu emprego é muito comum em APPs.

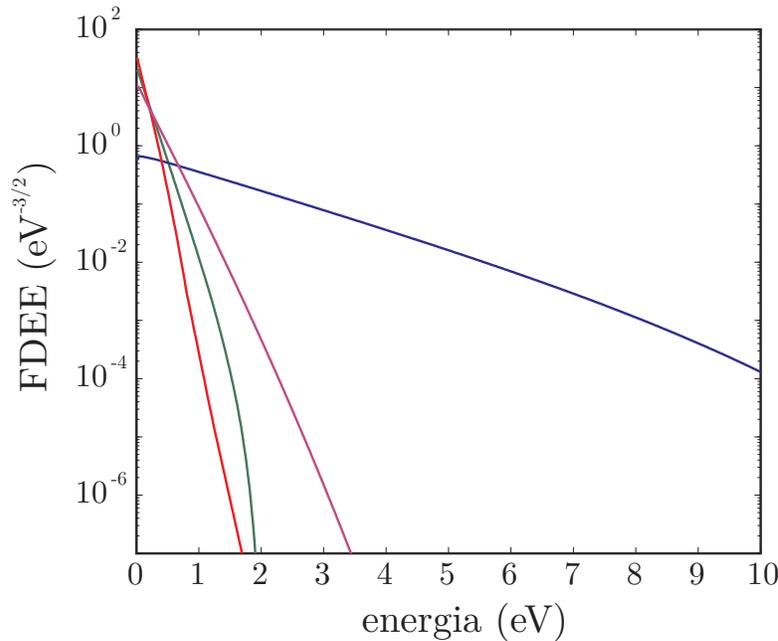


Figura 1.3: Distribuição de energia dos elétrons na condição em que $E/N = 0,5$ Td, $T_g = 300$ K, $p = 10^5$ Pa e $\alpha = 10^{-5}$ para os gases N_2 , O_2 , Ar e He. (—) Ar, $\langle u \rangle = 1,922$ eV, $\langle u \rangle/u_k = 1,311$; (—) N_2 , $\langle u \rangle = 0,201$ eV, $\langle u \rangle/u_k = 1,448$; (—) O_2 , $\langle u \rangle = 0,1415$ eV, $\langle u \rangle/u_k = 1,398$; (—) He, $\langle u \rangle = 0,3046$ eV, $\langle u \rangle/u_k = 1,478$.

1.3.3 Coeficientes de reação e coeficientes de transporte

Na aplicação da equação de Boltzmann à solução das equações de fluidos (equação da continuidade, equação da difusão etc) interessa conhecer as grandezas derivadas da FDEE que estão presentes nelas como parâmetros. É o caso do coeficiente de difusão, a mobilidade dos elétrons e os coeficientes reacionais das colisões por impacto eletrônico.

Na aproximação de dois termos a mobilidade eletrônica pode ser calculada a partir da equação 1.31. Para tanto, é necessário conhecer a componente anisotrópica da função distribuição, $f^1(u)$. Da solução da equação 1.34, é possível obter a relação entre f^1 e f (já em termos de u)

$$f^1(u) = -\frac{E}{\nu_c} \sqrt{\frac{2e}{m}} u^{1/2} \frac{df}{du}. \quad (1.66)$$

Assim a mobilidade fica expressa como

$$\mu_e = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{2e}{m}} \int_0^\infty \frac{u}{\sum_s \delta_s \sigma_s^m} \frac{df}{du} du. \quad (1.67)$$

O coeficiente de difusão livre pode ser deduzido a partir da equação de Boltzmann não homogênea. No formalismo da expansão em dois termos ela é dada pela seguinte expressão

$$D_e = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2e}{m}} \int_0^\infty \frac{u}{\sum_s \delta_s \sigma_s^m} f du. \quad (1.68)$$

Por causa da anisotropia da deriva dos elétrons, a difusão na realidade não é isotrópica. A expressão 1.68 é uma boa aproximação para a difusão transversal (James H. Parker & Lowke 1969, Lowke & Parker 1969). A razão entre a difusão transversal e a mobilidade definem uma outra grandeza, com dimensão de energia, chamada energia característica, u_k , que assim como a mobilidade e a difusão, pode ser determinada experimentalmente de forma direta. No caso de uma distribuição termalizada, vale a relação de Einstein, isto é, $u\langle u \rangle / u_k = 3/2$.

Uma outra grandeza de interesse é o coeficiente reacional. Esses coeficientes são necessários para o cálculo das taxas de reação de todos os processos envolvendo impacto eletrônico e por isso são de particular importância na descrição de plasmas químicos. A expressão do coeficiente de reação C_{ij} de uma transição entre o estado i e j induzida por impacto eletrônico é

$$C_{ij} = \langle \sigma_{ij}(v_e)v_e \rangle = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{ij}(u)f(u)udu , \quad (1.69)$$

Na medida em que essa expressão é calculada a partir da solução numérica da FDEE, a integral precisa ser obtida numericamente. No caso muito particular em que uma forma analítica para as seções de choque e para a FDEE são conhecidas, é possível obter uma expressão analítica para o coeficiente reacional, que será uma função de T_e .

Uma outra grandeza interessante do ponto de vista físico é a frequência de relaxação da energia, ν_e . O inverso dessa grandeza representa o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio térmico após o desligamento do campo elétrico. Utilizando a expressão 1.37 sem o termo G_E , é possível estimar a frequência de relaxação como

$$\nu_r = \frac{2m_e}{M}\nu_e + \sum_{j,j',s} [\nu_{jj',s} + \nu_{j'j,s}] , \quad (1.70)$$

onde as frequências de cada reação estão relacionadas com os coeficientes reacionais por

$$\nu_{jj',s} = n_s \delta_{s,j} C_{jj',s} . \quad (1.71)$$

Por causa do fator $\frac{2m_e}{M} \ll 1$, a frequência de relaxação da energia é muito menor do que a frequência total para a transferência de momento, $\nu_r \ll \nu$, contanto também que as colisões elásticas sejam dominantes¹⁶. Na medida em que o tempo de relaxação da anisotropia é igual a $1/\nu$, a relaxação da energia é muito mais lenta do que a relaxação anisotrópica da distribuição. Isso significa, por exemplo, que o tempo necessário para que se estabeleça a energia de equilíbrio é muito maior do que o tempo necessário para que se estabeleça a velocidade de deriva de equilíbrio. Esse fato será explorado na seção seguinte, ao tratar do problema da cinética dos elétrons em campos alternados a uma frequência muito elevada, como no caso das micro-ondas.

1.3.4 Descrição cinética dos elétrons em campos elétricos alternados

Considere-se agora uma situação em que o movimento dos elétrons no plasma ocorre sob a influência de um campo alterado do tipo

$$\mathbf{E} = E_0 \cos \omega t \hat{z} , \quad (1.72)$$

¹⁶Há algumas espécies cujas seções de choque não preenchem esse requisito em todo intervalo de energia relevante, como no caso o metano. No entanto, essa condição é satisfeita na maior parte dos casos de interesse, incluindo o caso particular dos gases nobres.

onde E_0 é a amplitude do campo, $\omega = 2\pi T$ é a frequência angular, T é o período e \hat{z} é o versor unitário que define a sua direção.

Se o período do campo for muito maior do que o tempo característico de relaxação do sistema, isto é, $T \gg 1/\nu_r$, então a FDEE acompanha quase instantaneamente ao valor do campo elétrico. Isso significa que a FDEE a cada instante t corresponderá à solução da EB não dependente do tempo em que o campo elétrico é $E = E(t)$. Esse é o caso das descargas que ocorrem em baixa frequência e não fazem parte do caso de interesse deste trabalho, que são as descargas em frequência micro-ondas.

No outro limite está o caso em que o período de oscilação da onda é muito menor do que o tempo de relaxação da energia, isto é, $T \ll 1/\nu_r$. Nessa situação, a FDEE não responde instantaneamente ao campo e as oscilações produzem um efeito médio ao longo do tempo. Embora receba a influência do campo, a FDEE pode ser considerada, com boa aproximação, constante. O caso das descargas em micro-ondas (*e.g.* frequência $\sim 2,45$ GHz) em pressão atmosférica é bem descrito nesse limite. Para descrever o sistema de interesse, será mostrado nessa seção como o formalismo descrito nas seções precedentes pode ainda ser adaptado aos campos alternados no limite em que $T \ll 1/\nu_r$.

Por fim, há também situações em que $T \sim 1/\nu_r$. Em pressão atmosférica, isso pode ocorrer na faixa de rádio-frequência. Nesses casos, a FDEE pode variar com o tempo, mas agora a frequência já não é tão baixa e a aproximação adiabática deixa de ser válida. Portanto, essa é uma condição intermediária que precisa ser tratada por meio da solução da equação de Boltzmann (*i.e.* 1.34 e 1.35) dependente do tempo.

Para dar início à discussão do limite em que $T \ll 1/\nu_r$, considere-se inicialmente a situação idealizada em que simplesmente não ocorrem colisões. Nessa situação, a equação do movimento de um elétron cuja posição é descrita pela coordenada z é simplesmente

$$\ddot{z} = -\frac{eE_0}{m_e} \cos(\omega_0 t) . \quad (1.73)$$

A equação acima pode ser integrada considerando uma trajetória cuja velocidade inicial é nula, fornecendo a velocidade de deriva do elétron em função do tempo,

$$v_d(t) = -\frac{qE_0}{m\omega} \text{sen}(\omega t) = -\frac{qE_0}{m\omega} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) . \quad (1.74)$$

Verifica-se que a velocidade está defasada de $\pi/2$ com relação ao campo elétrico $E(t)$. Uma consequência disso é que a potência média por unidade de volume adquirida pelos elétrons ao longo do tempo é nula, pois

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} dt = \frac{en_e}{T} \int_0^T v_e(t) E(t) dt = 0 , \quad (1.75)$$

onde \mathbf{J}_e é a densidade de corrente. No entanto, em uma situação real, ocorrem colisões e há dissipação de energia, de modo que a potência fornecida pelo campo de fato não é nula. Para considerar o efeito das colisões, considere-se agora a equação para a componente anisotrópica f_e^1 da função distribuição. Ao contrário da componente isotrópica, a função f_e^1 deve variar no tempo, dado que a relaxação da anisotropia é rápida. Naturalmente, a componente de Fourier

dominante em $f_e^1(t)$ deve corresponder à frequência angular do campo, ω , de modo que pode ser escrita, com boa aproximação, como a parte real do termo correspondente da expansão

$$f_e^1(v, t) = \text{Re} \{ \bar{f}_e^1(v) \exp(i\omega t) \} . \quad (1.76)$$

Substituindo a equação 1.76 em 1.35, determina-se o vetor dependente apenas da velocidade,

$$\bar{f}_e^1 = -\frac{1}{\nu + i\omega} \frac{eE_0}{m} \frac{df_e^0}{dv} = \frac{eE_0}{m} \frac{\exp(-i\theta)}{(\sqrt{\nu^2 + \omega^2})} \frac{df_e^0}{dv} , \quad (1.77)$$

onde $\theta = \text{arc tg}(-\omega/\nu)$. Escrevendo a parte real da equação acima, obtém-se a seguinte expressão para a componente anisotrópica

$$f_e^1 = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{(\nu^2 + \omega^2)} [\omega \text{sen}(\omega t) - \nu \cos \omega t] \frac{df_e^0}{dv} = \frac{eE_0}{m} \zeta(\omega, \nu) \frac{df_e^0}{dv} . \quad (1.78)$$

Utilizando a definição da velocidade de deriva, 1.30, obtém-se o seguinte resultado

$$v_d(t) = \frac{eE_0}{n_e m_e} \int_0^\infty \zeta(\omega, \nu) \frac{df_e^0}{dv} \frac{4\pi}{3} v^3 dv . \quad (1.79)$$

Em geral, a frequência total para transferência de momento depende da energia. Para simplificar os cálculos e ao mesmo tempo ganhar algum *insight* a respeito do comportamento da solução, considere-se o caso em que ν é constante. A equação 1.79 pode ser integrada analiticamente, fornecendo o seguinte resultado

$$v_d(t) = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\nu_c^2 + \omega^2} [\omega \text{sen}(\omega t) - \nu \cos \omega t] . \quad (1.80)$$

No limite em que as colisões podem ser totalmente desprezadas, $\nu \rightarrow 0$, recupera-se a expressão 1.74. Por outro lado, no limite em que $\omega/\nu \rightarrow 0$, a velocidade passa a estar em fase com o campo, tal como tinha sido previsto inicialmente.

A partir da expressão 1.80, pode-se obter a potência adquirida pelos elétrons. De imediato, percebe-se que o termo em quadratura com o campo será nulo, mas não a potência média, em razão do termo em fase. Calculando então a potência média nesse caso, obtém-se

$$\langle P \rangle = \frac{en_e}{T} \int_0^T v_e(t) E(t) dt = \frac{1}{2} \frac{n_e e^2 E_0^2 \nu}{\nu^2 + \omega^2} . \quad (1.81)$$

Conclui-se desse resultado que as colisões são necessárias para que a potência média não se anule. Naturalmente, o caráter resistivo da deriva dos elétrons no gás sob a ação do campo alternado se deve a elas. As colisões evitam que a velocidade dos elétrons esteja permanentemente em quadratura com o campo.

Para obter a componente isotrópica da função distribuição, pode-se substituir 1.76 em 1.34. Retendo apenas a componente constante no tempo do desenvolvimento em série de Fourier de $f_e^0(v, t)$, obtém-se a seguinte equação

$$-\frac{1}{2\nu^2} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^2 \frac{d}{dv} \left[\frac{v^2}{3\nu} \frac{1}{1 + (\omega/\nu)^2} \frac{df_e^0}{dv} \right] = I^0(f_e^0) + J^0(f_e^0) . \quad (1.82)$$

Definindo um campo efetivo E_{ef} dependente da frequência como

$$E_{\text{ef}} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^2}}, \quad (1.83)$$

a equação de Boltzmann pode ser colocada na mesma forma que 1.65, contanto que seja feita a substituição de E por E_{ef} .

Em pressão atmosférica, geralmente $\omega \ll \nu$, mesmo na faixa de micro-ondas, pois, tal como já mencionado na primeira seção do capítulo, $\nu \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$, ao passo que $\omega \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$. Nesse caso, o campo alternado não tem efeito apreciável sobre a componente isotrópica. Em baixa pressão, por outro lado, ocorre o inverso, e $\omega \gg \nu$. A figura 1.4 mostra uma comparação entre a FDEE em campo alternado, com $f = 2,45 \text{ GHz}$, e a FDEE em campo constante, para uma pressão de $p = 10^3 \text{ Pa}$. No caso do Ar, como a frequência de colisão $\nu(u)$ é menor em baixas energias, o campo efetivo também será menor e portanto haverá uma tendência de a FDEE estar mais populada nas regiões de baixas energias. De fato, isso se verifica na comparação entre as curvas da figura 1.4.

Para validar a hipótese feita sobre a taxa de relaxação de energia, a saber, $T \ll 1/\nu_r$, a EB foi resolvida numericamente em uma situação típica dos plasmas em pressão atmosférica, com $\alpha = 10^{-4}$, $T_g = 600 \text{ K}$, $E/N = 0,5 \text{ Td}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ e $f = 2,45 \text{ GHz}$. Nessa situação, $T = 1/f \approx 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ e $1/\nu_r \approx 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, de modo que se verifica de fato a hipótese feita inicialmente.

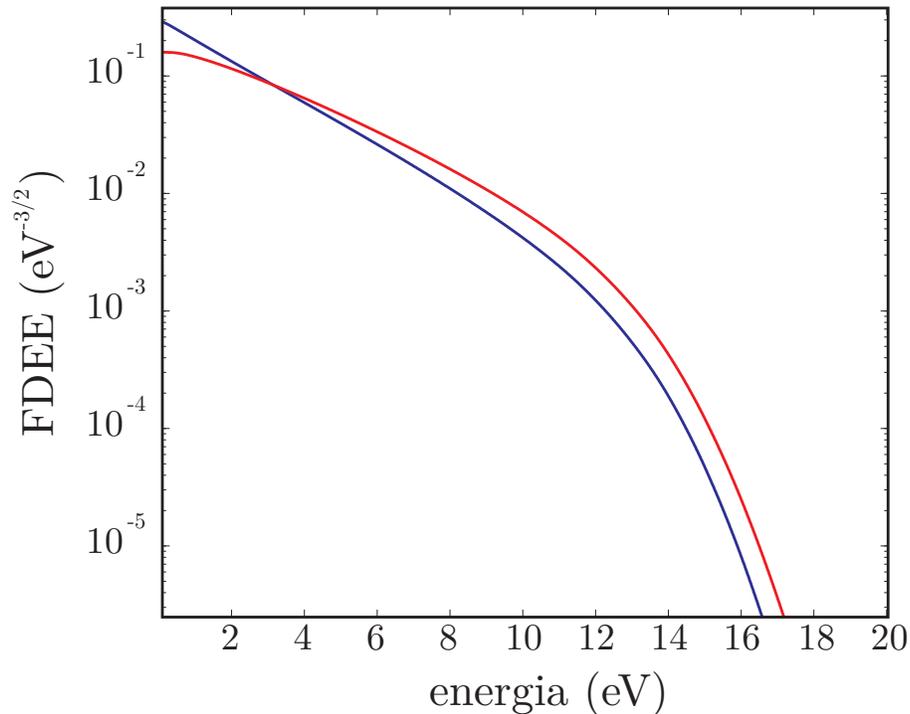


Figura 1.4: Distribuição de energia dos elétrons em um campo elétrico reduzido de 10 Td em Ar, $T_g = 300 \text{ K}$, $\alpha = 10^{-4}$ e $p = 10^3 \text{ Pa}$, determinada a partir da solução numérica da equação de Boltzmann homogênea e estacionária na aproximação de dois termos, considerando as colisões entre os elétrons, no caso de campo contínuo e campo alternado. (—) $f = 2,45 \text{ GHz}$; (—) $f = 0 \text{ GHz}$.

1.4 Sustentação da descarga por ondas de superfície

A teoria estabelecida para descrever o mecanismo de sustentação da coluna de plasmas gerada a partir de uma cavidade ressonante (um surfatron, por exemplo) se baseia no princípio de que o plasma é sustentado por uma onda de superfície azimutal que é gerada a partir do lançador. Nessa seção, será apresentada uma formulação dessa teoria tal como proposta por Zhelyazkov e Benova (Zhelyazkov & Benova 1989) e Glaude *et al* (Glaude, Moisan, Pantel, Leprince & Marec 1980). A finalidade é estabelecer uma base teórica que possa servir como ponto de partida para a interpretação dos resultados.

Neste modelo, assume-se que a densidade eletrônica e o número de onda k são grandezas que variam lentamente com a coordenada axial z . Além disso, também é suposto que o plasma é caracterizado ponto a ponto por uma densidade eletrônica média $n_e(z) = 2/R^2 \int_0^R r n_e(z,r) dr$ e uma temperatura eletrônica efetiva $T_e(z) = 2/(R^2 n_e(z)) \int_0^R r T_e(z,r) n_e(z,r) dr$. Por fim, considera-se que a onda que sustenta o plasma se propaga em modo transversal magnético (TM₀₀), com ordem azimutal e radial nula, e reflexões da onda ou componentes de ordem superior não são considerados.

Nesse modo de propagação, o campo elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{B} têm componentes $\mathbf{E} = (E_r, 0, E_z)$ e $\mathbf{B} = (0, B_\phi, 0)$, que estão relacionadas entre si pelas equações de Maxwell

$$\frac{\partial B_\phi}{\partial z} = j \frac{\omega}{c^2} \epsilon E_r, \quad (1.84)$$

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r B_\phi) \right] = -j \frac{\omega}{c^2} \epsilon E_z, \quad (1.85)$$

$$\frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r} = j \omega B_\phi \quad (1.86)$$

onde ϵ é a constante dielétrica relativa do meio. É assumido que as componentes E_r , B_ϕ , E_z são proporcionais a um termo do tipo $\exp(-j\omega t + j \int_z k(z') dz')$, onde $k = \beta + j\alpha$, sendo β o número de onda e α o coeficiente de atenuação espacial. A constante dielétrica depende do meio, sendo 1 no caso do vácuo, ϵ_d no caso do meio dielétrico (~ 4 , no caso do quartzo, por exemplo), e, no caso do plasma,

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} + j \frac{\nu}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} = 1 - \xi + j \frac{\nu}{\omega} \xi, \quad (1.87)$$

onde $\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$ é a frequência de oscilação do plasma.

A partir das equações de Maxwell (1.84, 1.85 e 1.86) é possível deduzir uma equação para a componente E_z ,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} + \frac{d(\ln \epsilon)}{dz} \frac{\partial E_z}{\partial z} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon E_z = 0. \quad (1.88)$$

Admitindo uma solução para E_z do tipo

$$E_z(r, z) = \text{Re} \left[F_z(r) \exp \left(j \int_z k(z') dz' \right) \right], \quad (1.89)$$

e desprezando o termo envolvendo a derivada em z do logaritmo da constante dielétrica, chega-se à seguinte equação

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial F_z}{\partial r} \right) + \zeta^2 F_z = 0, \quad (1.90)$$

onde $F_z(r, z)$ é em geral uma função complexa e

$$\zeta^2 = -k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon. \quad (1.91)$$

Essa equação pode ainda ser colocada em uma forma padrão,

$$r^2 F_z'' + r F_z' + \zeta^2 r^2 F_z = 0. \quad (1.92)$$

A solução geral dessa equação, qualquer que seja o meio i com constante dielétrica ϵ_i , pode ser escrita por meio de funções complexas com argumentos complexos, (Glaude et al. 1980)

$$F_{z,i}(r) = A_i J_0 \left[\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_i - k^2 \right)^{1/2} r \right] + B_i H_0^{(1)} \left[\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_i - k^2 \right)^{1/2} r \right], \quad (1.93)$$

onde J_0 é a função de Bessel do primeiro tipo e de ordem zero e $H_0^{(1)}$ é a função de Hankel do primeiro tipo e primeira ordem. As constantes A_i e B_i podem ser determinadas a partir das condições de contorno nas interfaces entre os meios e dos limites esperados em $r = 0$ e $r \rightarrow \infty$. No sistema coaxial plasma-dielétrico-vácuo, $B_i = 0$ no plasma e $A_i = 0$ no dielétrico, pela exigência de que a solução seja finita nos limites $r = 0$ e $r \rightarrow \infty$, respectivamente. O sinal do argumento das raízes foi escolhido de modo que a parte imaginária do argumento das funções J_0 e $H_0^{(1)}$ fosse positiva. Isso é necessário para que a função $H_0^{(1)}$ tenda a zero quando $r \rightarrow \infty$ (Glaude et al. 1980).

Da condição de continuidade das componentes tangenciais do campo elétrico, é possível determinar α e β . Esses valores dependerão também dos parâmetros n_e , ω_p e ν , na medida em que a permissividade do plasma depende deles. É possível encontrar na literatura curvas de dispersão $\beta \times (\omega/\omega_p)$ e de atenuação $\alpha \times (\omega/\omega_p)$ (Glaude et al. 1980).

1.4.1 Balanço de potência e perfil axial da densidade eletrônica

A taxa de variação em z da potência $P(z)$ do campo é igual à potência dissipada por unidade de comprimento, $Q(z)$, isto é,

$$\frac{dP}{dz} = -Q. \quad (1.94)$$

A potência dissipada pode ser determinada a partir da solução da equação

$$Q = 2\pi \int_0^R \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \rangle r dr \quad [\text{Wm}^{-2}] \quad (1.95)$$

e a potência do campo é calculada a partir do fluxo do vetor de Poynting na região ocupada pelo plasma através do plano normal à coluna

$$P = 2\pi \int_0^R \int_0^{z_f} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{z} \rangle dz r dr \quad (1.96)$$

A expressão para o balanço de potência também pode ser escrita em termos do coeficiente de atenuação α (Moisan & Zakrzewski 1991a)

$$\frac{dP}{dz} = -Q = -2\alpha P. \quad (1.97)$$

No plasma, a potência dissipada por efeito Joule deve ser igual à potência líquida perdida por elétron, Θ , que pode ser calculada a partir da EB. Portanto,

$$-2\alpha P = \pi R^2 n_e(z) \Theta. \quad (1.98)$$

Calculando a derivada logarítmica com relação a z , e após algumas manipulações algébricas, chega-se à seguinte expressão

$$\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dz} = -2\alpha \left(1 - n_e \left(\frac{d\alpha}{dn_e} \frac{1}{\alpha} - \frac{d\Theta}{dn_e} \frac{1}{\Theta} \right) \right)^{-1}. \quad (1.99)$$

Dada a densidade em algum ponto da descarga, é possível obter o perfil axial da densidade eletrônica, contanto que α e Θ sejam conhecidos. Como visto anteriormente, α em função de n_e pode ser obtido a partir da solução de Maxwell. Já Θ em função de n_e pode ser calculada por meio da solução da EB.

É possível demonstrar que a variação da densidade eletrônica com a coordenada axial z é negativa. Se $\omega_{pe} > \omega$, como de fato é o caso nas descargas típicas em pressão atmosférica em micro-ondas ($\omega_{pe} \approx 5,6 \cdot 10^{11}$ rad/s e $\omega \approx 1,5 \cdot 10^{10}$ rad/s), o coeficiente de atenuação diminui em função da densidade eletrônica se a frequência do campo é mantida constante. Isso ocorre pois o máximo de atenuação ocorre quando ω se aproxima de ω_{pe} . Quando a densidade eletrônica diminui, ω_{pe} também diminui e se aproxima mais de ω , o que gera um aumento da atenuação. Isso pode ser verificado, por exemplo, nos cálculos explícitos em (Glaude et al. 1980, Moisan & Zakrzewski 1991a). Portanto, $d\alpha/dn_e < 0$.

Por outro lado, no caso do Ar, como demonstrado anteriormente, o aumento da densidade eletrônica tem como consequência o aumento da população dos elétrons de maior energia. Isso acaba por gerar coeficientes de reação inelástica maiores, o que se reflete em uma maior potência dissipada. Desse modo, $d\Theta/dn_e > 0$.

As desigualdades estabelecidas acima implicam necessariamente em $dn_e/dz < 0$. Fica assim estabelecido um critério para determinar se o plasma obtido experimentalmente é pelo menos compatível com a descrição do modelo de auto-sustentação por uma onda de superfície no modo TM_{00} . Se, por exemplo, for obtido em algum caso um perfil experimental tal que $dn_e/dz > 0$, poder-se-á então afirmar que tal modelo deixa de ser aplicável.

Um critério para estabelecer um limite mínimo para a densidade eletrônica consiste em determinar o valor de n_e que satisfaz a condição de ressonância $\omega = \omega_{pe}$. Para o caso de um campo em micro-ondas, com oscilação de 2,45 GHz, esse valor será $n_{e,min} \approx 7,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Essa é a ordem de grandeza da densidade eletrônica esperada no final da coluna. Em pressão atmosférica, a frequência de colisão ν é usualmente maior do que ω e a densidade média costuma ser da ordem de $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Como consequência, o coeficiente de atenuação é apreciavelmente maior do que nos casos de baixa pressão, e, na prática, uma densidade eletrônica tão pequena dificilmente se observa experimentalmente por métodos usuais, mesmo na ponta do plasma.

1.4.2 Produção da onda de superfície

O dispositivo capaz de gerar eficientemente um plasma de onda de superfície é denominado *lançador*. Ele deve ser constituído de duas partes: o aplicador do campo e um casador de impedância. O aplicador do campo deve fornecer a distribuição de campo eletromagnético na região em que a onda de superfície será excitada. Já o casador de impedância tem a função de otimizar a transferência de energia para o plasma. Ele pode ser um circuito externo ao aplicador ou, ao contrário, pode estar de alguma forma integrado à estrutura do aplicador.

Há várias maneiras de gerar a distribuição de campo; em geral, utiliza-se algum tipo de cavidade ressonante ou um guia de onda. Assim sendo, o lançador pode ser entendido como um “transdutor”, ou seja, um dispositivo que transfere a energia de um determinado modo em um guia de onda ou cavidade ressonante para um outro modo em um outro guia de onda (*e.g.* plasma). Na maior parte dos casos, o modo de excitação do plasma é o TM_{00} , embora seja possível também excitar outros modos, como o TM_{01} (Moisan & Zakrzewski 1991a).

A eficiência do lançador dependerá da sua capacidade de converter a potência incidente (P_I) em potência efetivamente transferida ao plasma (P_A). No processo de conversão, pode ocorrer de uma parte da potência incidente ser refletida (P_R) ou dissipada por radiação (P_S). Desse modo, a potência total pode ser escrita como

$$P_I = P_A + P_R + P_S . \quad (1.100)$$

Na prática, os lançadores estabelecidos são capazes de minimizar a perda por radiação, contanto que sejam operados na faixa de frequência e potência para a qual foram projetados. Assim, a sua eficiência η pode ser escrita como

$$\eta \equiv P_A/P_I \cong (P_I - P_R)/P_S . \quad (1.101)$$

Como mencionado anteriormente, o casador de impedância tem a função de minimizar a potência refletida. Para melhor compreender o seu princípio de funcionamento, costuma-se utilizar o modelo em que a fonte de alimentação é considerada uma linha de transmissão de impedância Z_0 , de valor real, tendo como a sua terminação o lançador, com uma impedância Z_L . Nesse caso, o coeficiente de reflexão é dado pela expressão

$$\Gamma_L = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} , \quad (1.102)$$

sendo que o seu valor absoluto ao quadrado fornece a relação entre a potência refletida e a potência incidente

$$|\Gamma_L|^2 = \frac{P_R}{P_I} . \quad (1.103)$$

Para que a reflexão seja nula, a condição $\Gamma_L = 0$ deve ser satisfeita, ou seja, $R_L = Z_0$ e $X_L = 0$, onde $Z_L = R_L + jX_L$. Isso significa que pelo menos duas reatâncias no circuito equivalente do lançador devem ser ajustáveis, ou, em termos práticos, que o casador de impedância esteja equipado pelo menos com dois dispositivos de ajuste (Moisan & Zakrzewski 1991a).

O *Surfatron*

Historicamente, o surfatron foi o primeiro de uma família de dispositivos similares com a capacidade de produzir plasmas a partir de ondas de superfície (Moisan, Beaudry & Leprince 1975). Também é a versão mais difundida para estudos fundamentais de física de plasmas e aplicações (Moisan & Zakrzewski 1991a).

Nesse dispositivo, o aplicador do campo e o casador de impedância estão integrados em uma mesma estrutura (figura 1.5). O aplicador é uma estrutura coaxial metálica com um interstício ou *gap* capacitivo em uma das terminações. A outra terminação consiste em um anel condutor que estabelece um curto entre o cilindro externo e o interno. Dependendo da configuração, sua posição pode ser variada (figura 1.6). O aplicador é alimentado por meio de um cabo coaxial, cujo condutor externo é mantido em contato com a estrutura metálica do surfatron. O condutor interior do cabo é mantido em contato com uma extensão condutora que penetra na cavidade ressonante e em cuja ponta é soldada uma folha metálica com uma dimensão típica de $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ e $\sim 1\text{ mm}$ de espessura (figura 1.5). As reatâncias do sistema como um todo são ajustadas por meio do acoplador capacitivo e do contato de curto móvel. A onda de superfície no plasma é excitada a partir do interstício capacitivo, que é uma região com um forte gradiente do potencial eletromagnético.

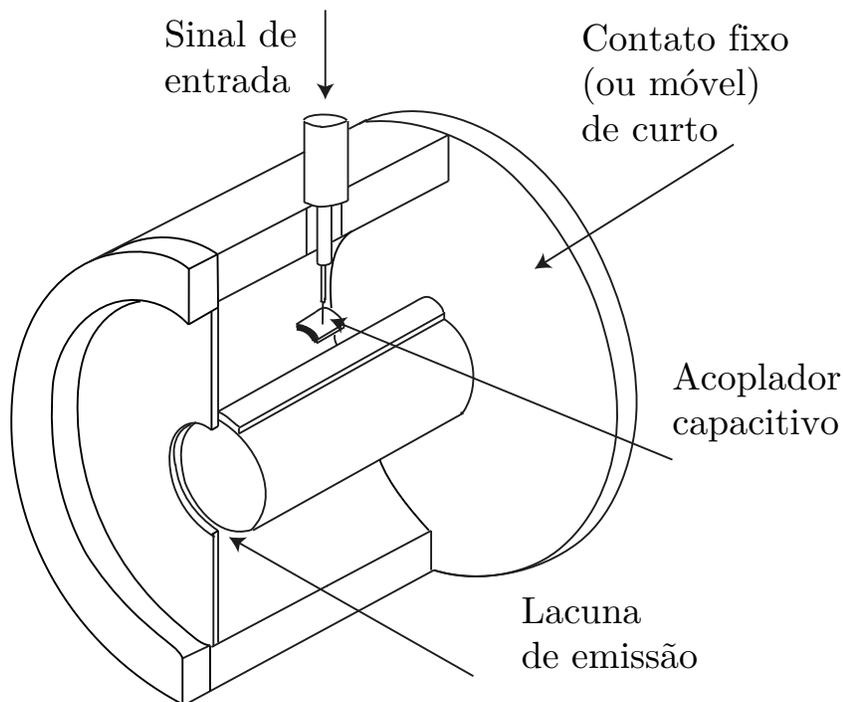


Figura 1.5: Diagrama esquemático do surfatron.

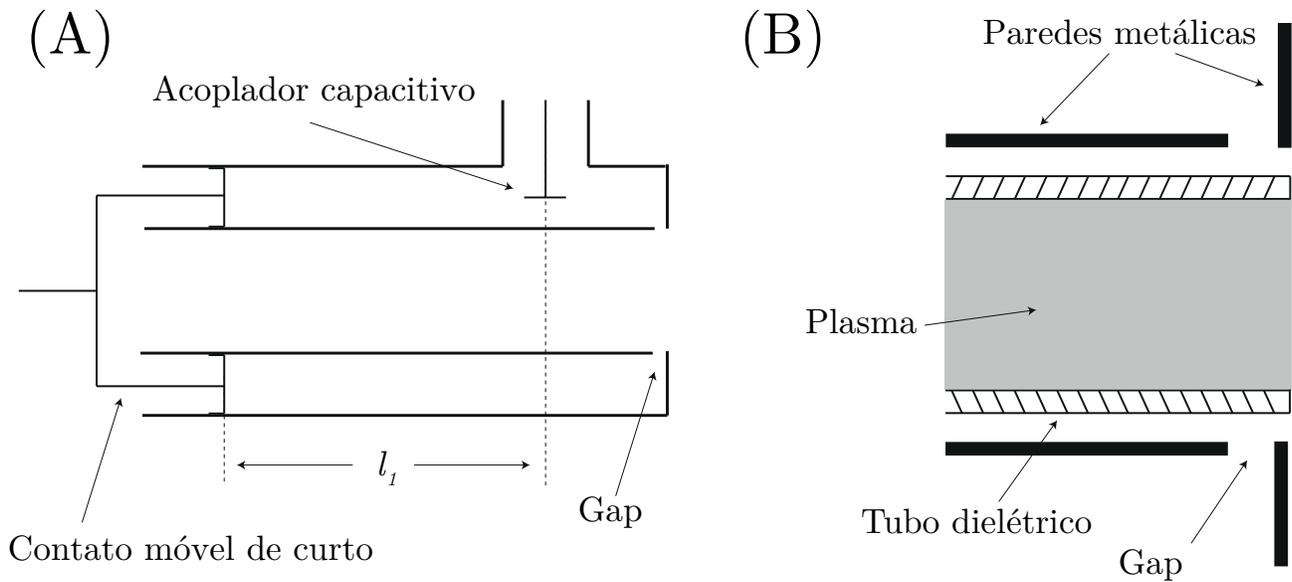


Figura 1.6: (A) Visão longitudinal do surfatron com um contato móvel de curto para o ajuste do comprimento l_1 . (B) Visão ampliada da região do *gap* do lançador, que é a região de forte gradiente do potencial elétrico a partir de onde a onda de superfície é excitada.

1.5 Equilíbrio termodinâmico em plasmas

Um plasma é um sistema composto essencialmente de fótons e partículas massivas, como os átomos neutros, íons e elétrons¹⁷. Como visto no início do capítulo, para que se tenha de fato um plasma é necessário que uma certa fração dos íons e elétrons estejam dissociados dos átomos e molécula neutras.

A energia do sistema como um todo é a soma da energia distribuída nos diversos graus de liberdade das diferentes espécies. Independentemente de como ocorre a interação entre os diversos tipos de partículas do sistema, se para todo processo de interação a taxa direta é contrabalançada pela sua taxa inversa, então o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico. O fato de que os sistemas físicos tendam a esse equilíbrio tem um apoio em uma vastíssima gama de exemplos da experiência e está enunciado na segunda lei da termodinâmica. No entanto, em um sistema que não seja perfeitamente isolado, nem sempre é possível que se estabeleça o equilíbrio entre processos diretos e inversos. Isso pode ocorrer, por exemplo, quando algumas das espécies simplesmente “escapa” do sistema, como costuma acontecer no caso dos fótons.

Para que um plasma possa estar em equilíbrio termodinâmico, é necessário que possa ser considerado, com boa aproximação, um sistema isolado. Na prática, essa aproximação é válida nos plasmas existentes no interior das estrelas ou no centro de explosões muito intensas (Drawin 1971). No entanto, na maior parte das situações, tanto nos casos dos plasmas produzidos em laboratório quanto nos plasmas astrofísicos, é necessário levar em conta possíveis desvios de

¹⁷A palavra plasma aqui se restringe a sistemas em que a força eletromagnética é a única mediadora entre as partículas. O conceito de plasma pode ser também transposto a um sistema em que a força nuclear forte é a principal mediadora, como no caso da interação entre quarks e glúons em um sistema em que existem “quarks não confinados”, isto é, não ligados para formar a matéria hadrônica usual (*quark-gluon plasma*)

equilíbrio. A natureza e o grau dos desvios depende das condições físicas em que o plasma é mantido.

Nas seções seguintes, serão apresentadas as propriedades esperadas de um plasma em equilíbrio termodinâmico total (CTE). Essa condição especial servirá de ponto de partida para discutir algumas formas de desvio de equilíbrio, em particular o caso dos plasmas frios em pressão atmosférica.

1.5.1 Equilíbrio termodinâmico completo (CTE)

Plasmas em equilíbrio termodinâmico completo podem, em princípio, ser completamente compreendidos, pois unicamente a partir das leis da termodinâmica e da estatística de equilíbrio é possível determinar a distribuição de energia nos diversos graus de liberdade do sistema e todas as suas propriedades macroscópicas. Uma condição para que isso seja possível, logicamente, é que todos os possíveis estados de energia de cada uma das espécies sejam conhecidos. Essas propriedades particulares geralmente dependem pouco do estado macroscópico do sistema e geralmente estão atreladas a sua natureza intrínseca. É o caso, por exemplo, dos níveis de energia dos átomos, moléculas e íons do sistema, que, salvo algumas poucas exceções, não dependem das outras espécies, a não ser talvez por meio de pequenas perturbações.

Equilíbrio de Planck

Um plasma em equilíbrio termodinâmico completo pode ser realizado conceitualmente como um sistema contido em um corpo negro cujas paredes estão a uma temperatura T_{par} . Nessa condição, pode-se considerar que o campo de radiação está em equilíbrio, ou seja, a taxa de absorção da radiação é igual à taxa de emissão, para toda frequência ν . O campo de radiação pode ser considerado isotrópico e a densidade espectral de energia $u(\nu, T_{rad})$ é dada pela lei de Planck

$$u(\nu, T_{rad}) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_b T_{rad})}. \quad (1.104)$$

Equilíbrio de Maxwell-Boltzmann

As interações mútuas entre as partículas massivas do plasma conduzem o sistema a um estado de equilíbrio caracterizado por uma distribuição $f_M(\mathcal{E}, T_{cin})$ da energia cinética $\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2$ das partículas, onde v representa o módulo da velocidade de translação. Como visto na seção 1.2, a teoria cinética mostra que essa distribuição de equilíbrio, conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann, anula o operador colisional da equação de Boltzmann, garantindo o equilíbrio direto e inverso das taxas das colisões elásticas ($f'f'_1 = ff_1$). Em termos da energia \mathcal{E} , essa distribuição pode ser escrita como

$$f_M(\mathcal{E}, T_{cin}) = \frac{2\sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{\pi}(k_b T_{cin})^{3/2}} \exp\left(\frac{-\mathcal{E}}{k_b T_{cin}}\right). \quad (1.105)$$

Equilíbrio de Boltzmann

Considere-se que o sistema possui r tipos de espécies, cada uma com uma densidade n_r , sendo que a densidade total é calculada como a soma $n = \sum_r n_r$. Na maior parte dos casos, essas espécies tem graus de liberdade internos, de modo que a população das partículas podem também ser caracterizada pela densidade $n_{r,i}$, representando o número de partículas r no estado i por unidade de volume e $n_r = \sum_i n_{r,i}$. Para uma dada espécie r , a condição de equilíbrio impõe uma distribuição mais provável para a população dos estados i , conhecida como distribuição de Boltzmann

$$\frac{n_{r,i}}{n_r} = \frac{g_{r,i} \exp(-E_{r,i}/k_b T_{exc})}{Z}, \quad (1.106)$$

onde $g_{r,i}$ é o peso estatístico do estado i , $E_{r,i}$ a sua energia e Z é a função equipartição definida como

$$Z = \sum_i g_{r,i} \exp(-E_{r,i}/k_b T_{exc}). \quad (1.107)$$

A distribuição de Boltzmann também pode ser vista como a distribuição que garante o balanço detalhado de processos de excitação e de-excitação dos estados excitados, como por exemplo o processo por impacto eletrônico



onde A é uma espécie qualquer no estado fundamental e A_i a mesma espécie no estado excitado i . O balanço detalhado exige que as taxas do processo direto e inverso sejam iguais, isto é

$$n_e n_{r,i} \langle v \sigma_{inv} \rangle = n_e n_r \langle v \sigma_{dir} \rangle. \quad (1.109)$$

Em geral, podem existir outros processos de excitação e de-excitação, como por exemplo a emissão espontânea de um fóton a partir do estado excitado para um estado de menor energia, e, no sentido inverso, a absorção do fóton.

Equilíbrio de Saha

Por fim, é possível estabelecer a relação entre a população das espécies n_r a partir da lei das massas que rege os processos de transformação. Para os processos do tipo



é possível estabelecer a partir da mecânica estatística de equilíbrio (Dirac 1924) a relação entre as densidades das espécies envolvidas como

$$\frac{n_A n_B}{n_C} = \frac{Z_A Z_B}{Z_C} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) \frac{(2\pi k_B T_{reac})^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{AB} - \Delta E_{AB}}{k_B T_{reac}}\right), \quad (1.111)$$

onde E_{AB} é a energia de reação e ΔE_{AB} é a diminuição da energia de reação devido à interação com outras partículas do plasma.

No caso de um processo de associação/dissociação química, a energia E_{AB} corresponde à energia de dissociação e ΔE_{AB} é nulo. Um importante caso particular das reações do tipo 1.110 é o processo de ionização



onde $A^{+(n)}$ representa o íon positivo obtido a partir da n -ésima ionização da espécie A . Considerando que a função partição do elétron é igual a dois, a equação 1.111 se reduz à seguinte expressão, conhecida como relação de Saha

$$\frac{n_{r,n+1}n_e}{n_{r,n}} = \frac{2Z_{r,n+1}}{Z_{r,n}} \frac{(2m_e\pi k_B T_{saha})^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{n+1,n} - \Delta E_{n+1,n}}{k_B T_{saha}}\right), \quad (1.113)$$

onde $E_{n+1,n}$ corresponde à energia necessária para ionizar o íon $A^{+(n)}$. O valor de $\Delta E_{n+1,n}$ pode ser estimado com base na interação coulombiana (Drawin 1971).

Em um plasma em CTE não só todas essas distribuições são válidas, mas também a temperatura que as caracteriza é a mesma, isto é,

$$T = T_{par} = T_{rad} = T_{exc} = T_{cin} = T_{reac}. \quad (1.114)$$

Cabe mencionar também que, na condição CTE, valem as relações fundamentais da termodinâmica, a partir das quais podem ser determinados os potenciais e coeficientes termodinâmicos.

1.5.2 Equilíbrio termodinâmico local (LTE)

Em situações práticas, a radiação produzida no volume do plasma facilmente escapa do sistema, pois as paredes do recipiente que o contém geralmente não são opacas em todo o espectro de frequência. A perda radiativa necessariamente representa um fluxo de potência para fora do sistema, que, se não for compensado, poderá afastar o plasma da condição de equilíbrio. Além disso, o escape da radiação em certas faixas de frequência produzirá uma distribuição radiativa distinta da distribuição de Planck e o balanço detalhado de certos processos pode não ser satisfeito. Como exemplo, considere-se o processo de recombinação radiativa



Se a densidade de energia nessa frequência não for suficientemente elevada para satisfazer o balanço detalhado, a taxa da reação de recombinação será maior do que a de fotoionização. Além do escape radiativo, uma outra causa para o desvio de equilíbrio são os gradientes de temperatura que podem se estabelecer no sistema como consequência de as temperaturas nas regiões de contorno serem mantidas em valores fixos.

Em sistemas em que o fluxo de energia perdido pelo escape radiativo é muito pequeno em comparação com o fluxo de energia trocado nas colisões, as leis de distribuição de equilíbrio continuam a valer, com exceção da lei de Planck. Isso é possível, por exemplo, se os processos desbalanceados por causa da perda radiativa forem compensados por outros. No exemplo acima, isso seria possível se a diminuição na taxa de fotoionização fosse compensada pela ionização por impacto eletrônico. Esse tipo de compensação é chamado de *balanço impróprio*.

Ao mesmo tempo, se os gradientes de temperaturas forem muito pequenos em comparação com o caminho livre médio das interações das partículas, é possível que o equilíbrio termodinâmico se estabeleça localmente, em um pequeno volume que possa ser bem caracterizado por uma temperatura $T(\mathbf{r})$ e em que sejam válidas todas as distribuições de equilíbrio, com exceção da lei de Planck. Nessas condições, costuma-se dizer que o plasma se encontra em condição de equilíbrio local (LTE). Também permanecem válidas as relações fundamentais da termodinâmica, mas apenas localmente.

1.5.3 Plasmas fora do equilíbrio termodinâmico (non-LTE)

Os plasmas que não satisfazem todas as condições de LTE são considerados sistemas fora do equilíbrio termodinâmico. Em princípio, suas propriedades podem ser determinadas a partir das equações de taxa de todos os processos. Para que as taxas sejam determinadas, as funções distribuição no espaço de fase, as seções de choque dos processos de interação e os coeficientes de emissão e absorção radiativa precisam ser conhecidos. As funções distribuição das partículas massivas e dos fótons podem ser calculadas a partir da equação de Boltzmann. As seções de choque e os coeficientes de emissão e absorção radiativa também podem ser calculados ou determinados experimentalmente. No entanto, em situações reais, não é possível resolver esse sistema sem nenhuma simplificação, pois, dada a complexidade do problema, seria numericamente inviável. Além disso, na maior parte dos casos não existe um conhecimento completo e suficientemente acurado das seções de choque e nem mesmo todos os processos possíveis de interação são conhecidos.

1.5.4 Desvio de equilíbrio em plasmas frios

Desvios importantes do LTE podem ocorrer quando certas espécies do sistema estão fracamente acopladas com outras. Quando em um plasma o processo de interação dominante são as colisões elásticas entre elétrons e as moléculas ou átomos neutros, isso ocorre se a densidade eletrônica não for muito elevada. Como a fração média de energia transmitida pelo elétron ao alvo de massa M é proporcional a $2m_e M / (M + m_e)^2 \approx 2m_e / M$ ($m_e \ll M$), as espécies pesadas do plasma precisam estar sujeitas a uma taxa de colisão muito elevada, caso contrário a pequena fração de energia que recebem das colisões eletrônicas é facilmente compensada pelos processos naturais de arrefecimento (perda de energia nas bordas, por exemplo). Se a densidade eletrônica for suficientemente elevada, o fluxo de energia trocado nas colisões pode ser grande o suficiente para que o equilíbrio entre as espécies pesadas e os elétrons se estabeleça. No entanto, há várias situações experimentais em que isso não se verifica.

Nos plasmas produzidos por um campo elétrico, as espécies que primeiramente recebem energia do campo são os elétrons e os íons. Na condição de baixa densidade eletrônica, o que normalmente se verifica em plasmas fracamente ionizados, os elétrons podem ser caracterizados por uma distribuição estacionária com uma temperatura média T_e . Para simplificar, considere-se o caso particular em que sua distribuição é Maxwelliana (densidades eletrônicas não muito baixas). Por causa do fraco acoplamento entre os elétrons e as espécies pesadas, se verificará a condição $T_e \gg T$, onde T é a temperatura das espécies neutras. Os íons, por sua vez, embora recebam energia do campo, perdem-na a uma taxa elevada pelas colisões com as espécies neutras, dado que nesse caso a diferença entre as massas é pequena. Dessa forma, os íons podem ser caracterizados por uma temperatura $T_{ion} \cong T$. Os plasmas frios são assim chamados precisamente por apresentarem essas propriedades. Isso não significa que T deve necessariamente ter um valor igual ou menor do que a temperatura ambiente; no entanto deve-se verificar $T_e \gg T$. Para diferenciar o caso em que T é apreciavelmente superior à temperatura do laboratório, mas em que ainda se verifica $T_e \gg T$, alguns autores utilizam o termo “plasma morno”, *warm plasma*.

Estabelecida a relação entre a temperatura dos elétrons e a temperatura das espécies pesa-

das, é necessário agora compreender como elas poderiam estar relacionadas com T_{saha} e T_{exc} , considerando, em princípio, que as populações das espécies carregadas e dos estados excitados são regidas por distribuições de equilíbrio. Ainda considerando uma situação em que a densidade eletrônica não é muito baixa, é possível conceber uma condição em que essas populações são regidas principalmente pelos processos envolvendo impacto eletrônico, *i.e.*,



Esse regime é conhecido como *equilíbrio de saturação eletrônica*. Se outros processos de criação de cargas não envolvendo impacto eletrônico podem ser desprezados, como a fotoionização ou a ionização Penning, se estabelecerá um equilíbrio das populações das espécies carregadas e dos estados excitados à temperatura dos elétrons, ou seja, $T_{saha} = T_{exc} = T_e$. O modelo que assume essa condição é conhecido como modelo de plasma a duas temperaturas (2T).

Na prática, no entanto, há processos radiativos que dificilmente podem ser desprezados, e, em alguns casos, são frequentemente mais importantes do que os processos por impacto eletrônico. Os processos radiativos mais importantes que controlam a conversão das populações dos estados excitados e das espécies carregadas são¹⁸



Via de regra, a taxa de decaimento é tanto maior quanto menor for a energia do estado excitado. Por outro lado, também é igualmente geral o fato de que a seção de choque por impacto eletrônico será tanto maior quanto maior for a energia E_i . Isso significa que, para níveis de energia menores, dificilmente o processo de decaimento radiativo poderá ser desprezado em face da de-excitação por impacto eletrônico 1.116. Pelo contrário, para esses níveis a tendência é que se estabeleça um equilíbrio impróprio em que a excitação por impacto eletrônico é contrabalançada pela de-excitação por decaimento radiativo. Essa condição é conhecida como *equilíbrio de corona*.

Resultados obtidos de cálculos baseados nas equações de taxa, envolvendo tanto processos radiativos quanto processos por impacto eletrônico, mostram que os estados excitados não seguem sempre uma distribuição de Boltzmann (Benoy, Van der Mullen, Van Der Sijde & Schram 1991). Esses autores mostram que é possível definir um nível de energia mínimo a partir do qual a população dos estados é regida pela distribuição de Boltzmann a uma temperatura $T_{exc} = T_e$. Uma condição necessária para que isso se verifique é que o equilíbrio de Saha também se verifique, ou seja, que as taxas dos processos ionização/recombinação 1.117 estejam balanceados. Dessa forma, $T_{saha} = T_{exc} = T_e$. Abaixo desse nível de energia, a população está desviada do valor esperado de uma distribuição de equilíbrio¹⁹.

¹⁸O decaimento induzido não está listado entre as reações, pois é feita a suposição de que a densidade de energia radiativa é baixa assim como as densidades dos estados excitados em comparação com o estado fundamental. Em um plasma na condição de meio ativo de um *laser*, por exemplo, esse processo seria evidentemente importante.

¹⁹ Cabe destacar que esses resultados foram obtidos na suposição de que a distribuição de energia dos elétrons é bem descrita por uma maxwelliana; até onde chega o conhecimento do autor, não existem estudos similares

Para quantificar o desvio com relação ao equilíbrio de Saha, define-se o parâmetro $b(p)$ como a relação entre a densidade real de partículas em um estado quântico efetivo p e a densidade esperada

$$b(p) = \frac{n(p)}{n^S(p)}. \quad (1.120)$$

O estado quântico efetivo p é definido $p = C_s(E_H/E_{ip})^{1/2}$, onde C_s é a carga nuclear efetiva, E_H é o potencial de ionização do átomo de hidrogênio e E_{ip} é a energia de ionização a partir do estado p . De acordo com os resultados de (Benoy et al. 1991), existe um valor p_{min} a partir do qual todos os níveis estarão em equilíbrio de Saha, isto é $b(p > p_{min}) = 1$. Para $p < p_{min}$, duas situações são possíveis (ver figura 1.7), $b(p) < 1$ ou $b(p) > 1$. No primeiro caso, as populações são menores do que as esperadas, e um plasma com essa característica é conhecido como *plasma recombinativo*. Recebe esse nome pois esse tipo de distribuição se verifica no transiente após o desligamento abrupto da fonte que mantém o plasma, condição em que a taxa líquida de recombinação/excitação para os estados de maior energia supera a taxa de recombinação para os estados de menor energia. Essa condição pode também se verificar em condições estacionárias. No segundo caso, $b(p) > 1$, as populações são maiores do que as esperadas, caracterizando a distribuição típica no que é conhecido como *plasma ionizante*. Essa situação se verifica no transiente durante o processo de ignição do plasma, condição em que a taxa líquida de ionização/de-excitação é maior para os estados de maior energia. Também nesse caso esse tipo de desvio pode existir em condições estacionárias.

Os plasmas em argônio estudados neste trabalho apresenta vários graus de desvio do equilíbrio. Em primeiro lugar, pelo pequeno diâmetro da coluna ($\sim 2\text{mm}$), o plasma dificilmente retém uma quantidade apreciável da radiação nele produzida e, por isso, pode ser considerado um plasma fino. Ainda que alguma auto-absorção de radiação possa ocorrer no meio, o escape é elevado, mesmo no caso em que há paredes confinando o plasma (tubo de quartzo, alumina etc.). Por esse motivo, o equilíbrio do campo radiativo pode ser descartado. Ao mesmo tempo, as densidades eletrônicas não são suficientemente elevadas para produzir o equilíbrio entre as espécies pesadas e os elétrons, de modo que em todas as situações estudadas se verifica experimentalmente que $T_e \gg T$ (capítulo 3). Além disso, também foi verificado experimentalmente que o equilíbrio de Boltzmann dos estados atômicos, a uma mesma temperatura, simplesmente não se verifica, embora seja possível definir uma temperatura de excitação válida apenas para estados de um mesmo grupo (estados com um mesmo número quântico principal n do elétron de valência). Ainda assim, em geral $T_{exc,n} \neq T_e$. Embora não tenham sido realizadas medidas diretas da FDEE, a teoria sugere que de fato há um desvio importante com relação à distribuição de Boltzmann nas energias próximas aos limiares de excitação (capítulo 4). Quanto ao problema de os plasmas serem recombinativos ou ionizantes, os resultados experimentais obtidos neste trabalho sugerem que pertençam ao segundo tipo (capítulo 3). Na literatura a respeito de plasmas similares em argônio, há alguma controvérsia a respeito do assunto, sendo que alguns

considerando FDEEs fora do equilíbrio. Na medida em que esse tipo de desvio se verifica frequentemente em plasmas frios, sobretudo na faixa de energias próximas aos limiares de excitação, pode ter uma influência importante no problema da distribuição dos estados excitados. Em uma situação limite, de forte desvio da FDEE, a distribuição dos estados excitados pode não convergir para uma distribuição de Boltzmann, seja qual for o valor do nível de energia.

autores afirmam se tratar de um plasma recombinativo (Calzada, Moisan, Gamero & Sola 1996), e outros autores afirmam se tratar de um plasma ionizante (Palomares, Iordanova, Gamero, Sola & v d Mullen 2010). Os últimos se baseiam em uma determinação direta da função distribuição dos estados atômicos, o que parece deixar pouca margem à dúvida. Caberia ainda verificar se as pequenas diferenças entre as condições experimentais em que foram produzidos os plasmas em todos esses casos poderiam justificar as diferenças na natureza da distribuição atômica.

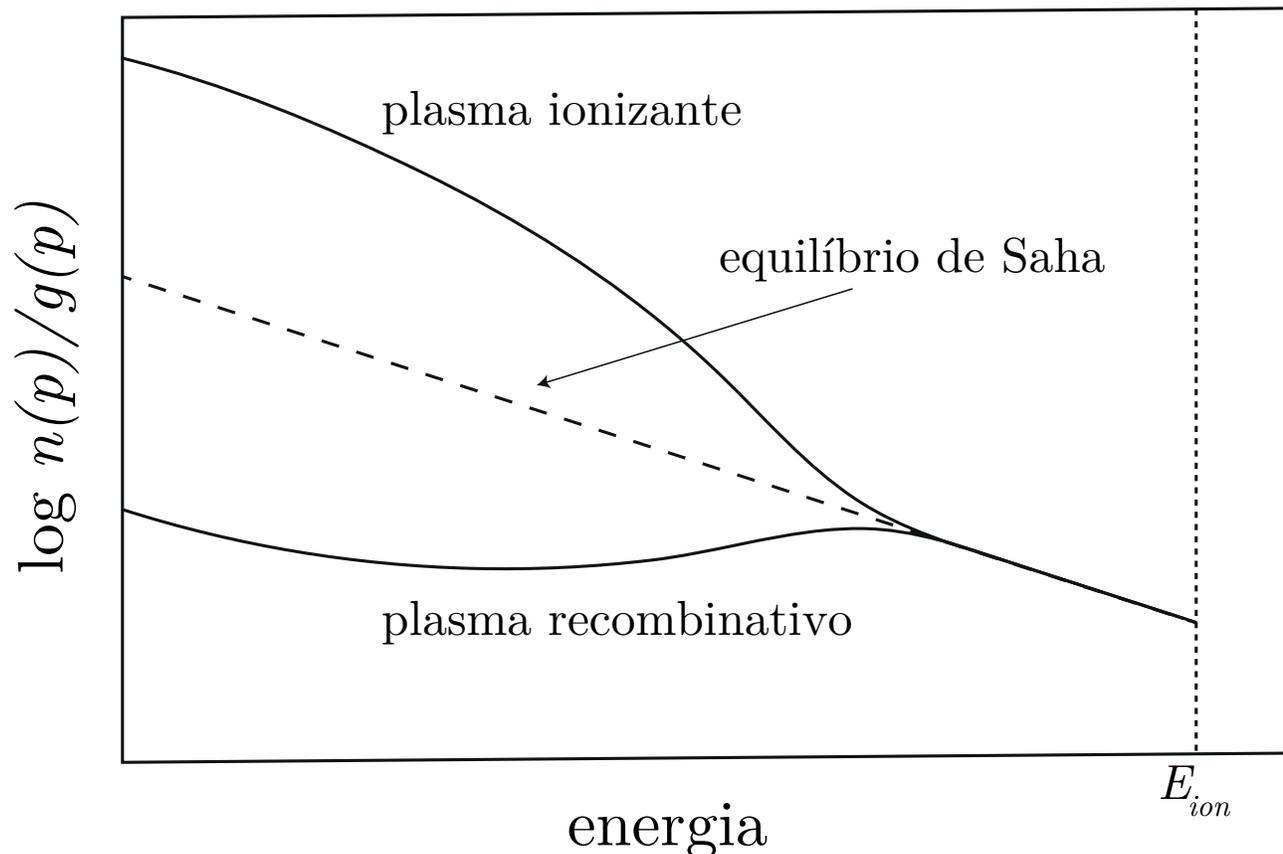


Figura 1.7: Esquema ilustrativo do aspecto típico da distribuição de energia atômica nos casos recombinativo ($b(p) < 1$) e ionizante ($b(p) > 1$). No eixo das ordenadas, $n(p)/g(p)$ é o quociente entre a população no estado quântico efetivo p e o seu peso estatístico $g(p)$.

CAPÍTULO 2

ESPECTROMETRIA DE MASSA

O objetivo desse capítulo é apresentar os resultados de diagnóstico por espectrometria de massa (EM). Por meio dessa técnica, foi possível extrair informação sobre a composição química do plasma. Do ponto de vista da investigação aplicada, a EM das espécies neutras e carregadas possibilitou a identificação das espécies que podem ter alguma influência no tratamento de superfícies de biomassa. Já do ponto de vista da investigação pura, os experimentos foram importantes para esclarecer a relação entre a composição química com outros parâmetros experimentais, como a posição ao longo da descarga, a potência aplicada e o fluxo do gás, a temperatura do gás, a temperatura eletrônica, a densidade eletrônica etc. Dentre todos os resultados obtidos no conjunto de experimentos de EM, deve ser destacado como uma contribuição especialmente importante para a física fundamental de plasmas a comprovação experimental do papel dos íons moleculares no processo de contração da descarga em gases raros (Ridenti, Spyrou & Amorim 2014).

Outro resultado importante foi a verificação experimental dos mecanismos que produzem a entrada das espécies do ar circundante para dentro da descarga. Em fluxo elevado, verificou-se que a intrusão dessas partículas ocorre devido ao movimento turbulento do fluxo e, dependendo da temperatura, também à difusão. No caso de baixos fluxos, verificou-se que o principal mecanismo é a difusão, sendo tanto mais importante quanto maior a temperatura. Essas observações foram importantes para identificar os principais regimes hidrodinâmicos de operação da descarga.

A parte inicial do capítulo é dedicada à apresentação dos princípios de operação do EM quadripolar e do método experimental de redução de pressão para a admissão das espécies do plasma, produzido em pressão atmosférica, para o interior do instrumento, onde é mantido ultra-alto vácuo. Em seguida, é apresentado o arranjo experimental, assim como o procedimento de medição e os cuidados experimentais. Por fim, os resultados são apresentados e discutidos.

2.1 Espectrômetro de massa quadripolar (EMQ)

Dentre os vários tipos de espectrômetros de massa, o quadripolar destacou-se como a escolha preferencial na aplicações em diagnóstico de plasmas (Benedikt, Hecimovic, Ellerweg & von Keudell 2012). Na maior parte das aplicações nesse campo, deseja-se realizar uma amostragem rápida dos espectros, algo do qual esse tipo de espectrômetro é capaz. A baixa resolução é uma desvantagem desse tipo de solução com relação a outras, mas não representa uma limitação severa, pois são mais raras as situações em que é necessário distinguir entre partículas cuja massa difere de um valor inferior a uma unidade atômica.

Para selecionar as partículas com uma dada relação entre a massa e a carga, m/Z , onde Z é um número natural que representa o múltiplo de uma carga elementar, utiliza-se uma configuração espacial e temporal do campo elétrico em uma dada região do espaço que permite a passagem das partículas com o mesmo valor m/Z , mas impede a passagem das partículas com valores distintos. Na prática, nunca é possível selecionar o valor exato m/Z . Por limitações intrínsecas ao instrumento, são selecionadas todas as partículas contidas em um pequeno intervalo, que define a resolução do equipamento.

Essa configuração de campo é geralmente produzida por quatro eletrodos cilíndricos cujos eixos de simetria são dispostos em paralelo e em coincidência com as quatro arestas de um romboedro com seção transversal quadrada. A um par de eletrodos diametralmente opostos é aplicada uma tensão Φ_0 e ao outro uma tensão de sinal contrário, $-\Phi_0$. Essa tensão é composta por uma componente constante, U_0 , e outra variável, $V(t)$, senoidal na variável temporal, t , com uma frequência angular de oscilação ω_0 , isto é,

$$\Phi_0 = U_0 - V_0 \cos \omega_0 t . \quad (2.1)$$

A solução do campo em todo o espaço, *i.e.*, $\Phi(x,y,z,t)$, não tem uma forma analítica nesta configuração de eletrodos. No entanto, para o caso idealizado em que os contornos dos eletrodos são aproximados por quatro superfícies hiperbólicas retangulares de abertura norte-sul e leste-oeste, definidas no mesmo centro, com semi-eixo r_0 e extensão longitudinal infinita, é possível expressar $\Phi(x,y,t)$ analiticamente. Portanto, também a equação do movimento de uma partícula com carga Ze pode ser escrita de forma explícita, tendo a seguinte forma (de Hoffmann & Stroobant 2001, March, Hughes & Todd 1989):

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 , \quad (2.2)$$

onde u representa ou a variável x ou a variável y e ξ , a_u e q_u são escritos como

$$\xi = \frac{\omega t}{2} , \quad a_u = a_x = -a_y = \frac{8ZeU_0}{m\omega^2 r_0^2} \text{ e } q_u = q_x = -q_y = \frac{4ZeV_0}{m\omega^2 r_0^2} . \quad (2.3)$$

A expressão 2.2 é conhecida como equação diferencial de Mathieu, em referência ao físico do século XIX que a estabeleceu ao estudar o problema de propagação de ondas em membranas (Mathieu 1868).

Dependendo dos valores dos parâmetros a_u e q_u a trajetória das partículas pode ser estável ou instável. Por trajetória estável entende-se toda solução $(x(t),y(t))$ cuja amplitude máxima

$r(t) = \sqrt{x(t)^2 + y(t)^2}$ é sempre menor do que r_0 qualquer que seja o instante t . Do ponto de vista físico, elas correspondem às trajetórias cujas partículas carregadas não são neutralizadas nos eletrodos. É importante chamar a atenção para o fato de que podem existir valores (a_u, q_u) para os quais a solução estável só existe para uma das componentes. A figura 2.1 indica algumas regiões em que a solução é estável. A região com área hachurada em 45° corresponde a toda solução estável em $x(t)$, ao passo que a região com área hachurada em -45° corresponde a toda solução estável em $y(t)$. A interseção entre elas define um conjunto de valores (a_u, q_u) em que a trajetória é estável. Embora outras regiões de estabilidade existam, a região destacada com o preenchimento em cinza corresponde à área comumente utilizada nos EMQs.

Para uma dada configuração do espectrômetro, os parâmetros r_0 e ω_0 são constantes, enquanto que os valores U_0 e V_0 podem ser variados. A razão m/Z , que também é uma fator nas expressões de a_u e q_u , depende apenas do íons, sendo portanto totalmente independente do instrumento. Portanto, de todos as variáveis que determinam os parâmetros da equação de Mathieu, as únicas que podem ser ajustadas de modo a determinar uma trajetória estável são os valores U_0 e V_0 .

Dados os valores fixos da razão m/Z e dos parâmetros r_0 e ω_0 , as regiões de estabilidade podem ser representadas em um gráfico $U_0 \times V_0$. Escrevendo os potenciais em função dos parâmetros a_u e q_u , resulta

$$U_0 = a_u \frac{m \omega^2 r_0^2}{Z 8e} \quad \text{e} \quad V_0 = q_u \frac{m \omega^2 r_0^2}{Z 4e}. \quad (2.4)$$

Essas equações mostram que a razão m/Z funciona como um “fator de escala” da região de estabilidade. Na figura 2.2 estão representados os três contornos da região de estabilidade correspondentes a diferentes valores de massa obedecendo à relação $m_1 < m_2 < m_3$, sendo a carga dos íons supostas iguais. Se os valores de U_0 e V_0 forem variados de acordo com uma relação linear, da mesma forma como a reta tracejada representada na figura 2.2, então na interseção com as regiões de estabilidade as partículas terão uma trajetória estável.

Nesse tipo de configuração, os EMQs usualmente detectam razões de massa inferiores a 4000 Th, onde Th é definida como a razão entre uma unidade atômica, Da, por uma unidade da carga fundamental, e . Em 3000 Th a resolução é muito baixa. Usualmente, os EMQs operam em uma resolução de massa igual a um Da. Operando a uma taxa de varredura constante, o instrumento pode chegar a uma velocidade de aquisição igual 1000 Th s^{-1} (de Hoffmann & Stroobant 2001). Portanto, são equipamentos adequados para experimentos e análises que não exigem resoluções superiores a um Da ou que exijam um escaneamento rápido.

2.2 Espectrometria de massa em plasmas

A espectrometria de massa (EM) para diagnóstico de plasma tem sido utilizada há várias décadas (Venugopalan 1971). Os trabalhos pioneiros estabeleceram as técnicas experimentais para a amostragem adequada das espécies do plasma para o interior da região de ultra-alto vácuo do espectrômetro (Venugopalan 1971). Atualmente, com a difusão de equipamentos comerciais, o uso dessa técnica se ampliou e muitos estudos experimentais em plasmas químicos tem sido publicados nos últimos anos (Benedikt et al. 2012, Bradley, Bäcker, Aranda-Gonzalvo, Kelly &

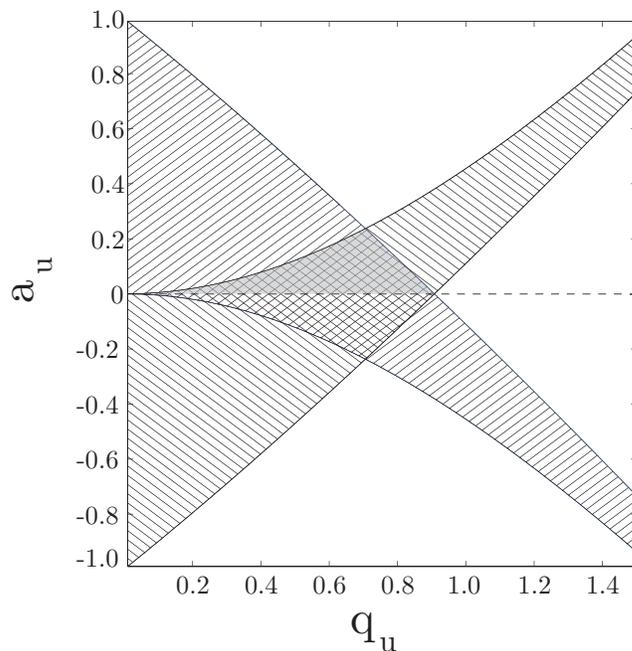


Figura 2.1: A área hachurada em 45° corresponde à região de estabilidade em $x(t)$, ao passo que a região com área hachurada em -45° corresponde à região de estabilidade em $y(t)$. A intersecção corresponde à região em que a trajetória é estável. Em destaque, está indicada a região usualmente escolhida para a operação do EMQ.

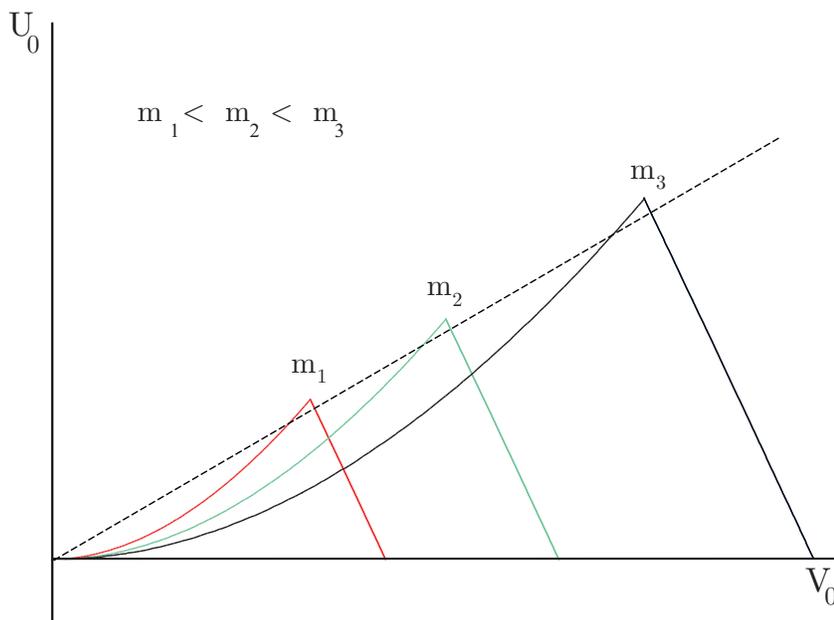


Figura 2.2: Regiões de estabilidade em um diagrama $U_0 \times V_0$ para três valores de massa distintas, $m_1 < m_2 < m_3$. O valor da carga é suposto igual nos três casos. A reta tracejada indica um modo adequado de variar U_0 em função de V_0 de modo a conseguir uma boa resolução.

Arnell 2002, Benedikt, Ellerweg, Schneider, Rügner, R, Kersten & Benter 2013, McKay, Oh, Walsh & Bradley 2013, Liu, Liu, Bi, Gao & Wang 2014).

A EM é reconhecidamente uma ferramenta poderosa para o estudo experimental de plasmas. Ela possibilita a detecção de espécies neutras estáveis, de radicais e de íons negativos e positivos. Também permite inferir a densidade relativa e absoluta das espécies neutras e dos radicais (Benedikt et al. 2012).

No caso dos íons, a espectrometria de massa fornece os fluxos relativos das espécies. Em tese, se a distribuição de velocidades dos íons e a densidade de alguma espécie são conhecidas, também no caso dos íons é possível estimar a densidade absoluta. Alguns espectrômetros de massa possuem um analisador energia, possibilitando uma medida da distribuição de energia dos íons.

A gama de aplicações em física de plasmas químicos é bastante ampla. Na literatura há um diversificado conjunto de casos de aplicação de EM, por exemplo, no estudo de jatos de microplasmas em He (McKay et al. 2013, Benedikt et al. 2013), de plasmas capacitivamente acoplados de frequência dual em baixa pressão (Liu et al. 2014), de descargas magnetron pulsadas (Bradley et al. 2002) etc. Com as devidas adaptações, é possível conduzir experimentos de diagnóstico tanto em plasmas em pressões baixas ou intermediárias, quanto em plasmas em alta pressão. A aplicação da EM para o estudo de plasmas muito quentes ($T_g > 1500^\circ\text{C}$) também é possível, embora cuidados especiais tenham que ser tomados na escolha do material das peças de vedação e no mecanismo de resfriamento.

Não se poderia deixar de mencionar que a aplicação da EM para diagnóstico de plasmas não só exige cuidados especiais na montagem experimental, mas também na análise dos dados. Além disso, as medidas em geral precisam ser interpretadas levando em conta algumas limitações físicas que são devidas aos fenômenos de interação entre o plasma e o instrumento. Um caso importante é a bainha que se forma na interface entre a sonda do EMQ e o plasma, afetando significativamente a distribuição de energia das espécies iônicas. Nas seções seguintes, essas questões serão explicitadas e discutidas.

Os experimentos conduzidos neste trabalho envolveram a detecção de espécies neutras estáveis e de espécies iônicas, sobretudo positivas, também estáveis. Na seção 2.3.2 será discutido em maior detalhe os modos de operação do EMQ para a detecção das espécies neutras e das espécies iônicas. No caso das espécies neutras, foram determinados os espectros de 1 Da a 50 Da e também foram monitoradas as distribuições de energia das espécies Ar, O₂, O, N e N₂ após terem sido ionizadas ou fragmentadas pelo canhão de elétrons. Já no caso das espécies iônicas, os espectros foram determinados na mesma faixa de massa, sendo que em alguns experimentos mais refinados a faixa foi estendida para 100 Da. Na maior parte dos experimentos foram monitoradas as densidades de energia das espécies Ar⁺, ArH⁺, H₂O⁺, N⁺, NO⁺, N₂⁺, NO₂⁺, O⁺, O₂⁺ e OH⁺. Em um conjunto de experimentos mais refinados também foram realizadas amostragens dos íons negativos NO₂⁻, OH⁻ e O⁻ e dos íons positivos Ar₂⁺, (H₂O)H⁺ e (H₂O)₂H⁺ (ver tabela 2.2).

2.3 O espectrômetro Hiden HPR60/EQP

O espectrômetro quadripolar Hiden HPR60/EQP foi utilizado em todos os experimentos de diagnóstico por EM. Esse instrumento é constituído fundamentalmente pelos estágios de redução de pressão diferencial, pelo sistema de lentes eletrostáticas para a focalização do feixe, um estágio de extração dos íons, um canhão de elétrons, o analisador de energia, o quadrupolo e o detector (ver figuras 2.3 e 2.4). Outros módulos importantes para o funcionamento do instrumentos são as bombas mecânicas e turbomoleculares, os barômetros utilizados para monitorar a pressão, a fonte de alta frequência e alta tensão acopladas ao quadrupolo e a unidade de controle. A montagem como um todo compõe um instrumento complexo, que será descrito brevemente nessa seção, com os objetivos de clarificar o método experimental e auxiliar a interpretação das medidas.

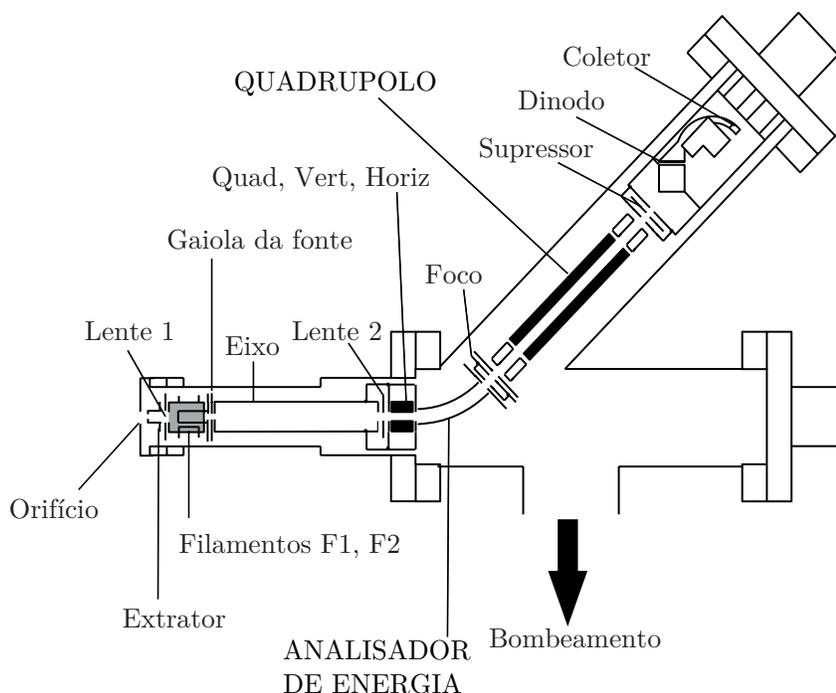


Figura 2.3: Representação esquemática do HPR60/EQP.

2.3.1 Redução de pressão e amostragem

O sistema de redução de pressão está esquematizado na figura 2.4. A interface que é colocada diretamente em contato com o plasma tem um pequeno orifício através do qual algumas partículas do meio exterior são amostradas. O diâmetro desse orifício era igual a $\phi_1 = 0,1$ mm. No primeiro estágio (região A), a pressão é mantida em um valor no intervalo 1-0,5 Torr. No segundo estágio (região B), a pressão reduz para a faixa $3-0,3 \times 10^{-4}$ Torr, e, por fim, no terceiro estágio, já na cavidade do espectrômetro, deve estar na faixa $3-0,1 \times 10^{-6}$ Torr.

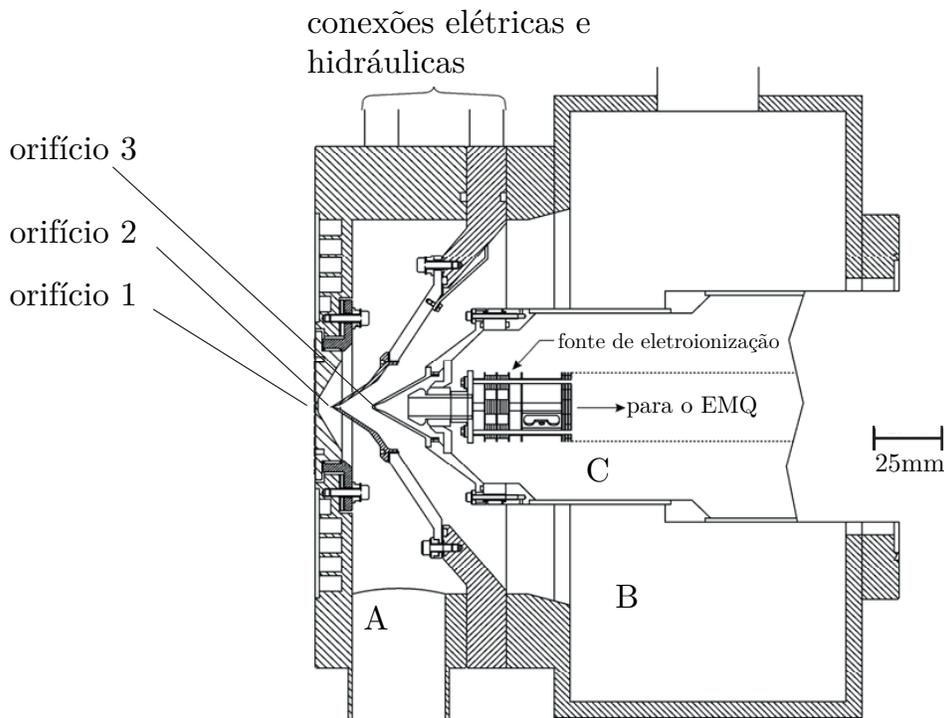


Figura 2.4: Representação esquemática do módulo de redução de pressão do HPR60/EQP.

A passagem das partículas do primeiro para o segundo estágio ocorre através de um orifício de $\phi_2 = 0,4$ mm em uma estrutura metálica cônica, tal como mostra a figura 2.4. De modo análogo, a passagem do segundo para o terceiro estágio ocorre através de uma estrutura de forma semelhante, com um orifício $\phi_3 = 1$ mm. A forma da estrutura, o diâmetro dos orifícios e o posicionamento deles uns com relação aos outros são dimensionados de modo a evitar as regiões instáveis de fluxo (ver figura 2.5).

Para manter o primeiro estágio à baixa pressão, foi utilizada uma bomba mecânica rotatória, com uma taxa de bombeamento de $20 \text{ m}^3/\text{h}$. A pressão nesse estágio foi monitorada por meio de um barômetro do tipo Pirani, cuja leitura era feita através do mostrador digital do módulo controlador do mesmo fabricante. Já os outros estágios, cujas faixas de pressão eram muito inferiores, foram monitorados por meio de um barômetro do tipo catodo frio (Pfeiffer TPR 261). Nesse caso, os controladores dos barômetros estavam conectados ao controlador do EQP, pois poderiam ser operadas remotamente. Em ambos casos, a baixa pressão foi mantida por meio de uma bomba mecânica rotatória, de $5 \text{ m}^3/\text{h}$ no estágio intermediário e $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ no estágio de ultra-alto vácuo, ligada em série com uma bomba turbomolecular de 230 l/s (uma para cada estágio). O acionamento da turbomolecular poderia ser feita de duas formas: ou automaticamente, através do controlador do EQP, ou manualmente, pelo usuário, quando a pressão estivesse suficientemente baixa para a operação da turbomolecular.

Um cuidado importante adotado nos experimentos foi o controle da temperatura da parede

que fica em contato com o plasma. A parte frágil à temperatura não era a parede em si, mas o *o'ring* de carbono utilizado na vedação, cuja tolerância à temperatura era inferior a 423 K. Para arrefecer a estrutura em contato com o anel de vedação, foi utilizada um fluxo de água em temperatura ambiente que circulava através de canais internos em trajetória espiral. Um circuito fechado de bombeamento e arrefecimento foi utilizado para fazer circular a água permanentemente durante os experimentos.

Expansão do fluxo

Certo cuidado é necessário ao tratar do problema da expansão do gás na passagem entre regiões de diferente pressão. É necessário antecipar quais são as possíveis modificações em uma amostra de gás que passa por essa expansão e também compreender quais são as condições necessárias para minimizar os efeitos indesejados. Será demonstrado a seguir que, de fato, algumas modificações nas características iniciais do gás amostrado são inevitáveis, mas, por outro lado, é possível minimizar alguns efeitos que poderiam causar uma mudança apreciável da composição química da amostra.

O fluxo de um fluido que se desenvolve através de um pequeno orifício na parede que separa uma região de maior pressão de uma outra de menor em pressão pode ser descrita por meio da equação da conservação de energia. Considerando um fluido ideal, isto é, um fluido invíscido e isentrópico, em escoamento estacionário, é válido aplicar a equação de Bernoulli em uma linha de corrente. Considerando que o fluxo exibe uma simetria cilíndrica, pode-se supor que o eixo de simetria coincide com uma linha de corrente. Nessa linha de corrente, a relação entre a entalpia específica e a velocidade de fluxo em dois pontos distintos, um na região com pressão p_0 e outro na região com pressão p_1 , onde $p_1 < p_0$, é igual a

$$h_0 + \frac{1}{2}v_0^2 = h_1 + \frac{1}{2}v_1^2, \quad (2.5)$$

onde v é a velocidade do fluxo ao longo da linha de corrente e h é a entalpia específica, que pode ser expressa também como p/ρ , sendo p a pressão e ρ a densidade específica do gás. Em um gás ideal a entalpia específica pode ser expressa em termos do calor específico molar à pressão constante c_p como

$$h = \frac{C_p T}{M} = c_p T, \quad (2.6)$$

onde M é a massa molar do gás. Utilizando as equações 2.5 e 2.6 é possível escrever a variação da entalpia como

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2}(v_0^2 - v_1^2) = c_p(T_1 - T_0). \quad (2.7)$$

Como nas condições do problema em questão $v_1 > v_0$, a entalpia diminui na passagem para a região de baixa pressão. Isso significa que a velocidade de fluxo aumenta às custas da energia disponível no próprio gás. Considerando a expansão adiabática, então vale a relação

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}. \quad (2.8)$$

Portanto, $T_1 < T_0$, de modo que a energia interna do gás diminui. É correto, portanto, afirmar que parte da energia interna, armazenada na forma de energia cinética distribuída aleatoriamente entre as partículas de acordo com uma função distribuição de probabilidade maxwelliana, se converte em energia cinética de fluxo, sendo que a velocidade média das partículas será paralela ao eixo de simetria. Isso significa que as partículas chegarão à entrada do EM com uma distribuição de energia anisotrópica, com o pico da distribuição no valor correspondente à energia cinética da velocidade do fluxo.

Utilizando as equações 2.7 e 2.8 é possível deduzir uma expressão para a velocidade de fluxo v_1 . Considerando que v_0 corresponde à velocidade de estagnação, de modo que $v_0 \ll v_1$, resulta

$$v_1 = \sqrt{\frac{2c_p T_0}{M} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}. \quad (2.9)$$

Essa expressão pode ser utilizada para estimar a energia cinética típica ao longo do eixo de anisotropia.

O fluxo do estágio primário ao intermediário e deste ao estágio de baixa pressão acontece no regime molecular e portanto não tem nenhuma influência apreciável sobre a distribuição de energia dos íons. Para estimar o valor da energia cinética final média, $\bar{\epsilon} \approx mv_1^2/2$, será considerado um caso limite, com uma temperatura superestimada com relação aos valores típicos dos plasmas que foram estudados neste trabalho. Considerando então a amostragem de um plasma em que a espécie dominante é o Ar, em alta temperatura, com $T_0 = 2000K$, $M = 40$ g/mol, $c_p = (5/2)R$, $p_0 = 760$ Torr e $p_1 = 0,5$ Torr, resulta

$$\bar{\epsilon} [\text{eV}] = \frac{1}{2e} M v_1^2 = \frac{c_p T_0}{N_a} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \approx 0,41 \text{eV}. \quad (2.10)$$

Esse valor é superior, mas da mesma ordem de grandeza, que a energia térmica $T[\text{eV}] = 0,17$ eV. Como as razões entre as pressões é pequena em comparação com a unidade, verifica-se que a expressão acima resultaria em 0,43 eV se elas fossem desconsideradas. Isso mostra que $v_2/2 \approx h_0$, ou seja, em uma aproximação mais grosseira, pode-se afirmar que a entalpia inicial do gás na região de alta pressão é convertida em energia cinética de fluxo na região de baixa pressão.

Esse resultado é importante pois fornece uma estimativa da ordem de grandeza do valor típico da energia das partículas neutras e dos íons. No entanto, os valores de fato observados são tipicamente uma ordem de grandeza superiores. Ao discutir os resultados experimentais, nas seções 2.5, os efeitos que causam esse desvio serão comentados.

Por último, também não se poderia deixar de mencionar algo a respeito das condições da expansão adiabática do gás. A equação 2.9 também pode ser escrita da seguinte forma

$$v_1 = v_{s,1} \sqrt{\frac{2}{\gamma-1} \left[\left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]} \quad (2.11)$$

onde $v_{s,1}$ é a velocidade do som em um gás ideal de massa molar M à temperatura T_1 , expressa como

$$v_{s,1} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}. \quad (2.12)$$

Da equação 2.11 é possível deduzir o critério para que o fluxo seja supersônico, *i.e.*, $v \geq v_s$. Esse critério é expresso pela desigualdade

$$\frac{p_0}{p_1} \geq G = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad (2.13)$$

ou seja, se a razão entre p_0 e p_1 for maior do que a constante G , o fluido desenvolverá uma velocidade de fluxo supersônica. Considerando que o valor de G é menor ou igual a 2,1 para todos os gases (Benedikt et al. 2012) e as faixas de pressão de operação do instrumento, conclui-se que de fato o gás sofre uma expansão supersônica no primeiro estágio de redução de pressão.

Na medida em que nenhuma perturbação hidrodinâmica pode se propagar com uma velocidade superior à velocidade do som no meio, a região de propagação supersônica não está sujeita às condições de contorno. Nessa região, a pressão do gás diminui à medida que expande, até o ponto em que a pressão adquire um valor inferior a p_1 (ou p_2 , dependendo do caso). Nesse ponto, o sistema desenvolve uma camada de ondas de choque, caracterizada por um elevado gradiente de densidade, pressão, temperatura e velocidade. Essa camada é conhecida como cone de Mach e está esquematizada na figura 2.5. As partículas que se deslocam através dessa camada estão sujeitas a sofrerem modificações apreciáveis.

Por esse motivo, deve-se evitar que o orifício de passagem para o próximo estágio de redução de pressão esteja localizado nos limites ou além dos limites do cone de Mach. O fluxo supersônico, por sua vez, não está sujeito às condições externas e não depende da pressão p_2 . Essa região é conhecida como “zona silenciosa” (Benedikt et al. 2012).

A distância x_m do cone de Mach com relação ao orifício de entrada pode ser estimado pela fórmula (Benedikt et al. 2012)

$$\frac{x_m}{d} = 0,67 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}}, \quad (2.14)$$

onde d é o diâmetro do orifício. Verifica-se, de fato, que o posicionamento dos orifícios de saída no instrumento HPR60/EQP é feito de modo a evitar o cone de Mach nas condições típicas de operação. Além disso, uma parede cônica é utilizada para separar os estágios de pressão intermediária e ultra-alto vácuo. A razão disso é evitar que a onda de choque em contato com as paredes possa gerar distúrbios no fluxo nas proximidades do orifício.

2.3.2 Modos de operação – RGA e SIMS

O espectrômetro de massa pode funcionar em dois modos: RGA (*Residual Gas Analysis*) ou SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*). No primeiro caso, apenas espécies neutras são detectadas. No segundo caso, apenas espécies carregadas são detectadas.

No modo RGA, as partículas neutras que entram no detector precisam ser ionizadas antes de serem analisadas no quadrupolo. Isso é feito fazendo incidir um feixe de elétrons sobre as partículas neutras para ionizá-las. Já no caso do modo de operação SIMS, a ionização não é necessária, pois as partículas que se deseja detectar já estão carregadas.

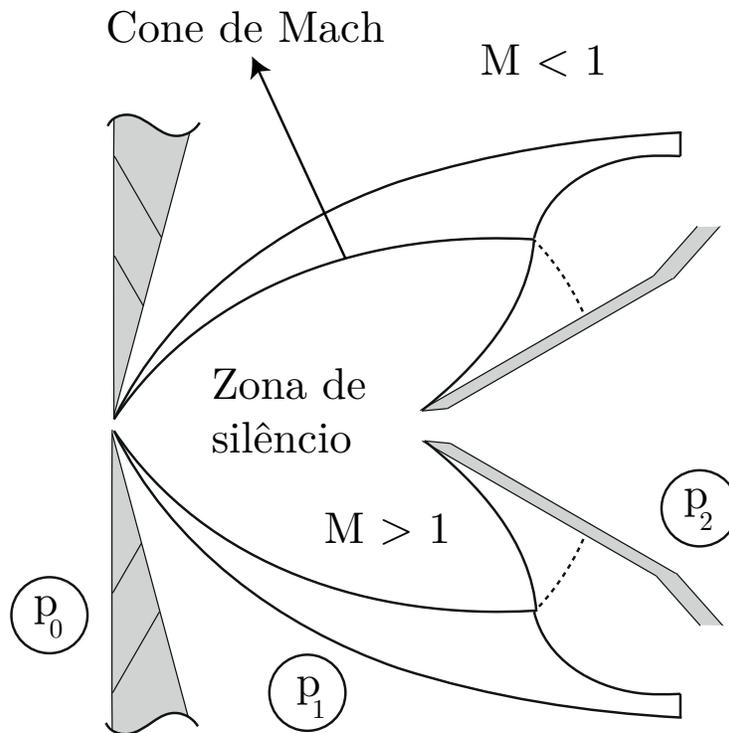


Figura 2.5: Representação esquemática da expansão supersônica no primeiro estágio de redução de pressão.

2.3.3 Focalização do feixe, parâmetros de operação e *tunning*

A figura 2.3 é uma representação esquemática do espectrômetro de massa. Nessa seção e nas duas subsequentes, será feita uma descrição um pouco mais detalhada da função de cada uma das partes do EMQ. Várias dessas partes são caracterizadas por parâmetros de funcionamento (*e.g.* a tensão na lente eletrostática), que deveriam ser ajustadas a cada novo conjunto de experimentos para otimizar o ganho do sistema. Esse procedimento é designado *tunning*.

Para facilitar a extração dos íons, os cones de admissão do EQM (figura 2.4), e a entrada do tubo de deriva (**Extrator** na figura 2.3), podem ser sujeitos a um potencial elétrico. O objetivo é facilitar a extração dos íons, e por isso é designado extrator. No modo de operação RGA, em que apenas partículas neutras são amostradas, esse potencial não precisa ser aplicado, a não ser que seja necessário evitar a admissão de partículas carregadas no espectrômetro.

O feixe extraído passa então por uma lente eletrostática (lente 1), cuja função é focalizá-lo na saída da gaiola da fonte de ionização. Evidentemente, apenas um feixe carregado sentirá a influência dessa lente. Caso o feixe seja constituído de partículas neutras, elas são ionizadas por impacto eletrônico na gaiola de ionização. Os elétrons são gerados por emissão termoiônica a partir de um filamento de irídio revestido com uma camada de óxido. A energia dos elétrons pode ser ajustada a um valor conveniente, de modo a maximizar a ionização por impacto eletrônico. Para a maior parte das espécies atômicas e iônicas de interesse, o valor 70 eV está localizado nas proximidades do valor máximo da seção de choque de ionização, tendo sido utilizado esse valor em todos os experimentos RGA.

Há um detalhe relacionado ao filamento utilizado para a emissão termoiônica que convém mencionar. Em primeiro lugar, para evitar danos ao próprio filamento, a pressão de operação deveria ser superior a 10^{-4} Torr. Uma outra peculiaridade do filamento era a dificuldade de estabelecer o ultra-alto vácuo necessário no terceiro estágio por causa da emissão de NO e NO₂ a partir da camada de óxido sobre o filamento. Essa camada de óxido se formava nos períodos em que a câmara permanecia despressurizada. Após estabelecer o vácuo, assim que o filamento era ligado, uma quantidade grande desses gases eram emitidos, aumentando apreciavelmente a tensão na câmara. O procedimento utilizado para limpar a superfície do filamento consistia em ligá-lo periodicamente, até que pudesse permanecer ligado permanentemente sem que o nível de pressão aumentasse para além do valor $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, que é o limite de operação do detector. Para completar a limpeza, as contagens das espécies eram monitoradas ao longo do tempo enquanto o filamento permanecia ligado, até que a taxa de contagem dos gases de emissão fossem reduzidos a um patamar de baixa contagem. No entanto, as moléculas de NO e NO₂ permaneceram como a principal fonte de contagem de *background* nos experimentos, depois da molécula de H₂O. Em câmaras de ultra-alto vácuo as moléculas de H₂O compõem mais do que 90% do gás rarefeito, pois são mais dificilmente eliminadas das paredes da câmara as quais permanecem adsorvidas devido ao seu elevado momento de dipolo elétrico.

No caso do modo de operação SIMS, a fonte de ionização permanece desativada e o feixe de íons se desloca em uma região livre de campos elétricos. Já no caso RGA, os íons formados por impacto eletrônico são acelerados para a saída da gaiola por um potencial V_g , que também pode ser ajustado no procedimento de *tunning*. Na maior parte dos experimentos, esse valor foi fixado em ~ 3 V. Está claro, portanto, que a distribuição de energia das espécies neutras é fortemente perturbada na fonte de ionização por impacto eletrônico. Além disso, o espectro de energia medido no modo RGA terá uma energia típica igual ao valor V_g . Um exemplo de distribuição de energia experimental obtida em modo RGA é apresentado na figura 2.12. Portanto, no caso do modo RGA, pouca ou nenhuma informação sobre o plasma pode ser obtida a partir da análise da distribuição de energia.

Da fonte de ionização, o feixe iônico é acelerado por uma diferença de potencial V_{ax} no tubo de deriva (**Eixo** na figura 2.3). A lente 2 focaliza o feixe na entrada do analisador de energia.

Antes de prosseguir com a descrição do analisador de energia, é importante mencionar que o arranjo de lentes do EMQ tem também a função de corrigir a aberração cromática. Em geral, a distância focal de uma única lente eletrostática varia com a energia. Para garantir que a função de transmissão do feixe seja constante na faixa de energia de operação do instrumento (0 eV e 100 eV), a combinação do extrator, da lente 1 e da lente 2 garante a correção da aberração cromática (Hamers, van Sark, Bezemer, Goedheer & van der Weg 1998). Além disso, convém mencionar que essas lentes não modificam apreciavelmente a energia do feixe.

Análise de energia

Antes de ser admitido no analisador de energia, o feixe se desloca através de uma lente eletrostática de quadrupolo com correção de astigmatismo, cuja função é alinhá-lo antes de entrar no analisador de energia.

O analisador de energia propriamente dito é constituído por duas placas encurvadas de um

ângulo de 45° com relação ao eixo do tubo de deriva e com polarizações opostas. À medida que o feixe se desloca ao longo das placas, unicamente as partículas com uma resultante centrípeta igual à força eletrostática irá efetuar uma trajetória curvilínea e atingirá a entrada do quadrupolo. Se R é o raio da trajetória e E é o campo, radial à trajetória e supostamente constante, então toda partícula com uma energia cinética

$$K = \frac{ZER}{2} \quad (2.15)$$

efetuará uma trajetória circular. As placas são fabricadas de modo a selecionar apenas íons cuja energia cinética está relacionada com a diferença de potencial entre as placas, V_p , pela relação

$$V_p[\text{eV}] = \frac{K}{5.498} . \quad (2.16)$$

De acordo com o fabricante, no modo SIMS, a energia das partículas ao entrar no analisador é igual a

$$K = K_i - V_{\text{en}} [\text{eV}] - V_{\text{ax}} [\text{eV}] \quad (2.17)$$

onde K_i é a energia do íon ao entrar no EMQ e V_{en} é um potencial variável superposto ao V_{ax} . O potencial nas placas é ajustado de modo a permitir apenas a passagem de partículas com energia

$$K = -V_{\text{ax}} [\text{eV}], \quad (V_{\text{ax}} < 0) \quad (2.18)$$

ou seja,

$$-V_p = \frac{V_{\text{ax}}}{5.498} . \quad (2.19)$$

Portanto, para que a condição 2.18 seja satisfeita, é necessário que

$$K_i = V_{\text{en}} [\text{eV}] . \quad (2.20)$$

Isso significa que a determinação da distribuição de energia do feixe pode ser realizada por meio de uma varredura do feixe pela variação de V_{en} . Para determinar a distribuição de energia de uma espécie de massa m , é necessário também fixar o valor de massa a ser selecionado no estágio seguinte, o filtro quadripolar.

Os valores de V_{ax} e V_p podem ser alterados no procedimento de *tunning*. Na medida em que o fabricante recomenda que os valores sejam fixados em $V_{\text{ax}} = -40$ V e $V_p = 7,27$ V, todos os experimentos foram realizados nessa configuração.

No modo RGA, a energia cinética K_i corresponde à energia adquirida pelas partículas ao serem submetidas à diferença de potencial V_g na fonte de ionização. Por esse motivo, a distribuição de energia das partículas no modo RGA apresenta um máximo no valor correspondente à energia ZV_g .

Filtro quadripolar, detector e unidade de controle remoto

Após transitar pelo analisador de energia, o feixe é desacelerado e focalizado por uma lente eletrostática, cuja tensão também pode ser ajustada pelo usuário no procedimento de *tunning*. O valor da energia do feixe ao chegar à entrada do filtro de massa pode ser ajustado pelo usuário

por meio de uma variável de tensão virtual, que regula automaticamente as fontes de tensão reais de modo a obter a energia desejada no feixe. O fabricante recomenda que essa tensão virtual seja mantida em 3 V.

O filtro quadripolar consiste essencialmente em um dispositivo semelhante ao que foi descrito na seção 2.1. A resolução em massa é ajustável, tendo sido fixada em 1 Da em todos os experimentos. Uma fonte dedicada foi utilizada para a aplicação da tensão CC e RF no filtro quadripolar.

Após o filtro, o feixe é focalizado na região sensível do detector. Este consiste em uma eletromultiplicadora de dinodo contínuo que opera em modo de contagem de pulsos. A pressão mínima de operação do EMQ é limitada por esse detector, que deve operar em um ambiente de ultra-alto vácuo com uma pressão inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. A tensão de operação da eletromultiplicadora é um parâmetro crucial e deve ser ajustada a um valor contido no intervalo de saturação da curva de contagens por tensão. À medida que o detector envelhece, o limite inferior da faixa de saturação aumenta, até um valor acima do limite de operação. Tendo uma vida média tipicamente igual a dois anos, foi necessário realizar uma troca do detector durante o período em que foram realizados os experimentos.

Todos os parâmetros mencionados eram controlados remotamente por meio de um computador. Uma unidade de controle remoto, fornecida pelo fabricante, tinha como função fazer a interface entre o EMQ e o computador. A programação da aquisição, visualização e armazenagem dos dados foi feita por meio de um software com interface amigável ao usuário, também fornecido pelo fabricante do EMQ.

2.4 Arranjo e procedimento experimental

A coluna de plasma utilizada nos experimentos foi gerada através de um *surfatron* (seção 1.4.2). O *surfatron* pode ser visualizado como uma cavidade ressonante coaxial cujo eixo é atravessado por um tubo que transporta o gás da descarga. O campo eletromagnético gerado na cavidade ressonante dá início a uma descarga elétrica. O plasma gerado é sustentado em modo estacionário por ondas de superfície que são guiadas pelo meio ionizado. Dessa forma, o plasma atua como um guia de onda ao mesmo tempo que é mantido por ela. Plasmas gerados dessa forma são conhecidos como descargas de onda de superfície (SWD—*surface wave discharge*). Além do *surfatron* há outros dispositivos (ou, mais especificamente, *lançadores*) capazes de produzir SWD; uma revisão sobre o assunto pode ser encontrada em (Moisan & Zakrzewski 1991b).

O *surfatron* foi alimentado por meio de um gerador microondas Sairem de estado sólido. O sinal de saída era senoidal com uma frequência de 2,45 GHz. A potência do sinal era regulável, podendo ser variada de 1 W a 200 W em intervalos mínimos de 1 W. O gerador microondas possuía um dispositivo para o monitoramento da potência de fato aplicada e da potência refletida. Os parâmetros do *surfatron* (seção 1.4.2) foram ajustados de modo a estabelecer um casamento de impedância satisfatório, com a condição de que a potência refletida não superasse 10% do valor da potência aplicada.

Para conduzir o gás da descarga, foi utilizado um tubo de alumina (Al_2O_3) com dois milíme-

tros de diâmetro interno e quatro milímetros de diâmetro externo. A saída do tubo foi disposta no mesmo plano definido pelo orifício de saída do *surfatron*. Desse modo, quando aceso, a maior parte do volume do plasma se propagava em ambiente aberto (ver figura 2.7). Essa coluna de plasma pôde então ser amostrada pelo EMQ.

Para fazer a amostragem no EQM, o eixo de simetria da coluna do plasma foi alinhado visualmente ao centro do orifício da parede do espectrômetro. Para posicionar e movimentar o surfatron, este foi montado sobre um trilho óptico com uma divisão de escala igual 1 mm para a movimentação longitudinal, isto é, ao longo do eixo de simetria z . Para a movimentação no eixo horizontal perpendicular, x , este trilho foi montado sobre outro semelhante ao primeiro. Na base, para efetuar o posicionamento vertical do lançador, foi utilizado um posicionador vertical sem escala. Este procedimento foi adotado no conjunto de experimentos do **Bloco 1**, realizados em 2011. Quando da realização de experimentos posteriores (**Bloco 2**), já tinha sido adquirido pelo laboratório um posicionador x - y - z de controle micrométrico Newport, com divisão de escala 0,05 mm, que permitiu um alinhamento muito mais preciso e rápido do lançador, além de uma precisão maior no posicionamento longitudinal e radial da coluna do plasma.

Como mencionado nas seções anteriores, o orifício da parede do espectrômetro era igual a 0,1 mm. No caso mais crítico, isto é, nas condições em que o plasma estava muito contraído, o seu diâmetro manteve-se todavia bastante superior ao diâmetro do orifício. Estimativas utilizando amplificação óptica do perfil da coluna, resultaram em um valor de diâmetro com um limite inferior de 0,6 mm. Portanto, foi possível imergir totalmente o orifício no volume do plasma, evitando desse modo a amostragem de partículas fora do volume da descarga.

O gás utilizado nos experimentos foi o Ar e, em alguns casos, foi adicionado a ele uma pequena fração de O₂. Os gases foram fornecidos pela White Martins, ambos analíticos na escala de 5.0, isto é, com pureza de 99,999%. O fluxo do gás foi ajustado por meio de um fluxímetro calorimétrico (MKS 647L), que era operado remotamente por um controlador multicanal (MKS 647L). No caso em que foi utilizada a mistura Ar-O₂, o fluxo de cada uma das componentes foi controlado pelo seu próprio fluxímetro, em linhas distintas, e posteriormente misturado em um nó do circuito de condução. O fator de calibração, que é uma função do tipo do gás, foi ajustado antes dos experimentos, através das opções do painel do controlador.

O plasma foi amostrado em função da posição ao longo do eixo z , em intervalos de 1 mm. A posição de maior proximidade do lançador com relação à parede do EMQ define a posição do início das medidas. Essa posição estava distante de $\sim 5,8$ mm da saída do lançador (ver figura 2.6). Devido à limitação imposta pela própria estrutura geométrica do *surfatron*, não foi possível posicioná-lo em um ponto mais próximo ao orifício de amostragem do EMQ. A figura 2.8 representa esquematicamente o aparato experimental como um todo.

A temperatura e a umidade relativa no laboratório foram monitoradas durante os experimentos por meio de um termo-higrômetro.

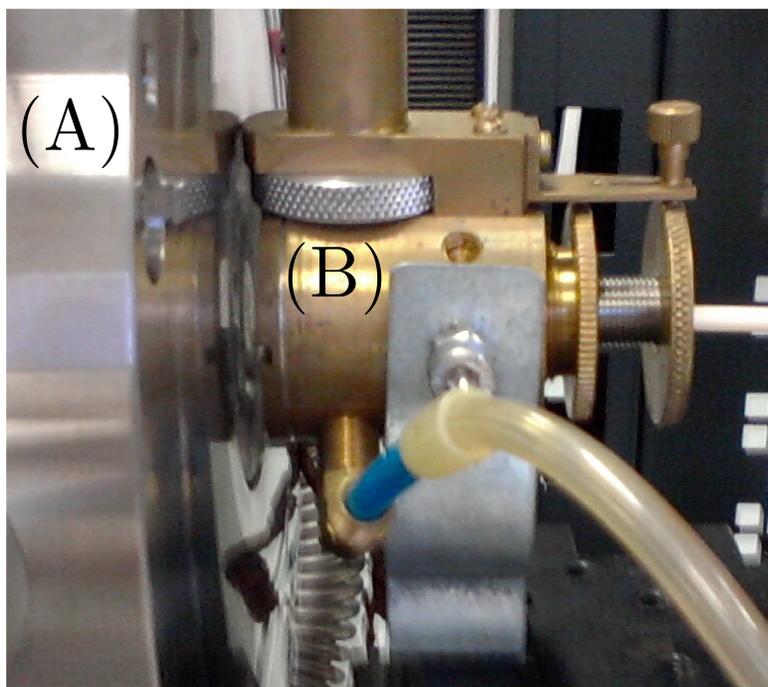


Figura 2.6: Surfatron (A) na posição mais próxima possível à parede do EMQ (B).

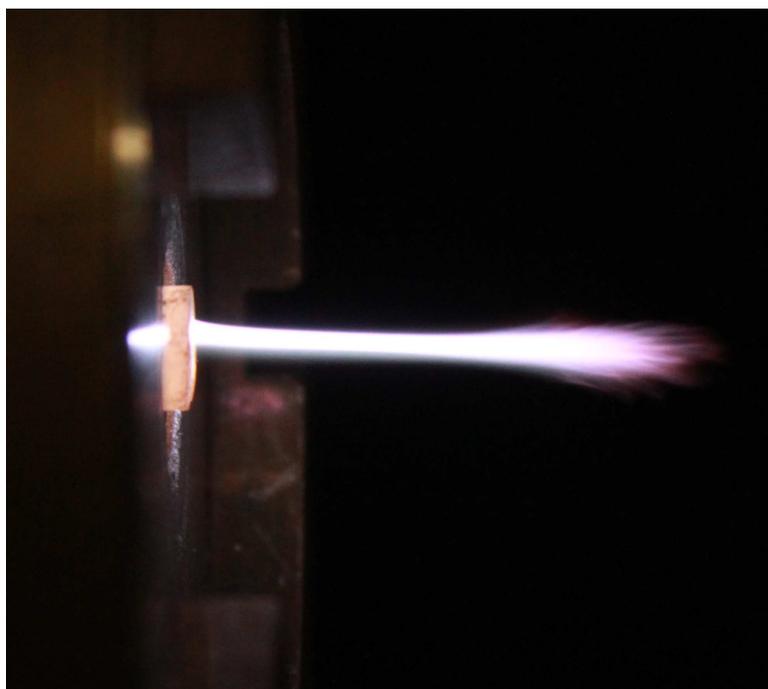


Figura 2.7: Plasma não confinado, gerado pelo *surfatron*, utilizando o tubo de cerâmica, na condição em que o fluxo de Ar era de 2,5 SLM e a potência aplicada de 50 W.

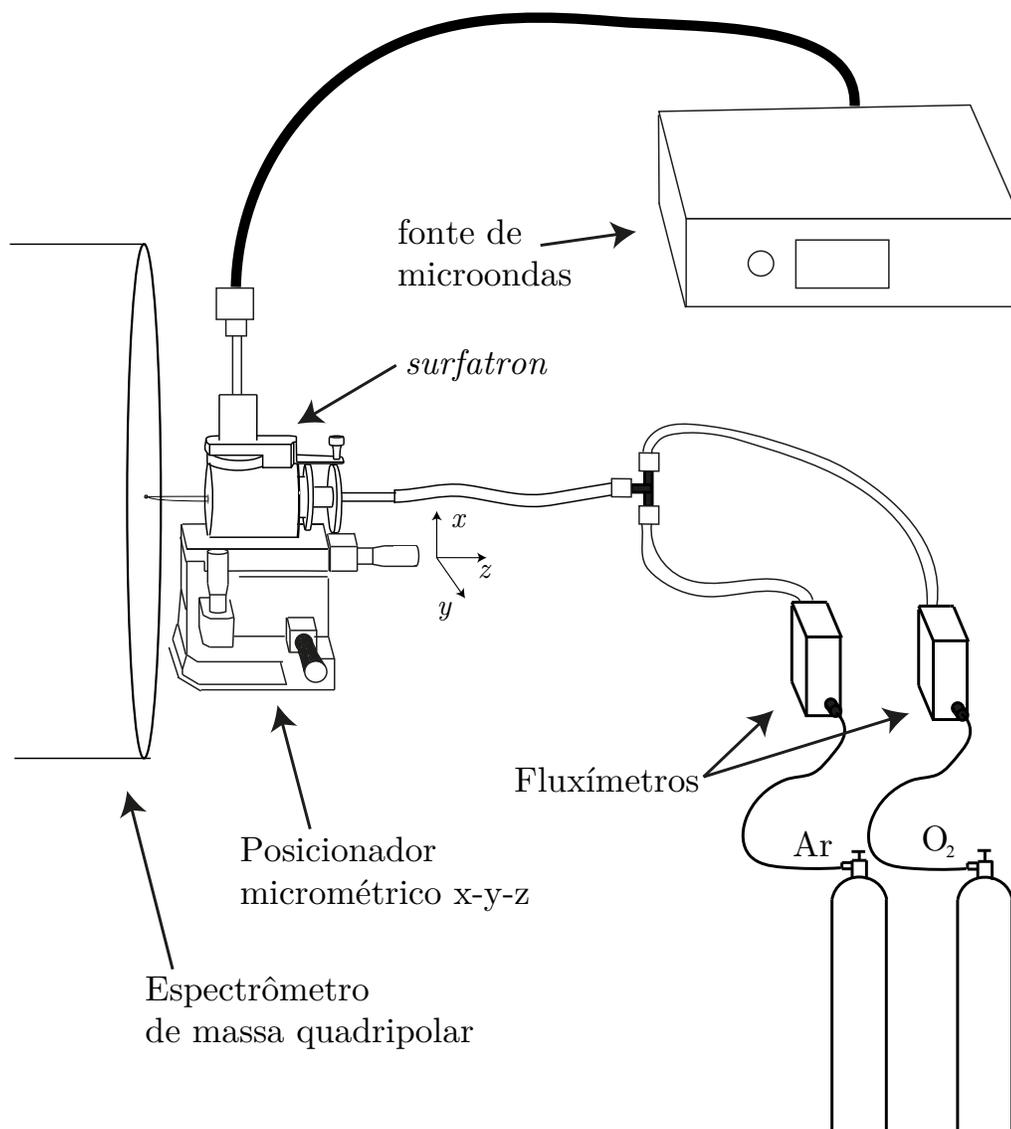


Figura 2.8: Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nas medidas de EM nos modos RGA e SIMS.

2.4.1 RGA – Medidas das espécies neutras

As medidas em modo RGA, em geral, não exigiram o ajuste dos parâmetros do EMQ pelo *tunning*. Os valores críticos, como por exemplo a energia dos elétrons da gaiola de ionização ou o potencial V_g foram mantidos nos valores recomendados. O cuidado mais crítico prévio à realização do experimento foi a realização do procedimento de desgaseificação da câmara, sempre que a câmara de vácuo tivesse acabado de ser despressurizada.

As amostragens foram realizadas não apenas no volume ativo, mas também na região de pós descarga, com o objetivo de verificar a sua composição. A cada posição de amostragem, foram realizadas medidas do espectro de massa, na faixa de 1 Da a 50 Da, e dos espectros de energia de alguma espécie selecionadas, na faixa de -10 eV a 10 eV. No caso do espectro de massa, a energia do analisador foi fixada em um valor dentro do intervalo de 2 eV a 3 eV, pois o pico da distribuição de energia se localizava sempre nesse intervalo. No caso dos espectros de energia é a

Tabela 2.1: Condições de operação do plasma nas medidas em RGA.

RGA			
	Potência (W)	Fluxo (SLM)	Composição
Bloco 1	50	2,5	Ar
	100	2,5	Ar
	150	2,5	Ar
	100	5	Ar
	100	7,5	Ar
	100	10	Ar
Bloco 2	30	5	Ar
	100	5	Ar-O ₂ (99%-1%)
	100	5	Ar-O ₂ (98%-2%)
	100	5	Ar-O ₂ (97%-3%)

massa o parâmetro a ser fixado, restringindo o espectro de energia às partículas que possuem a massa m (ou mais rigorosamente, a razão entre a massa e a carga m/Z^1). Foram amostradas as massas correspondentes às espécies Ar (40 Da), N₂ (28 Da), O (16 Da) e N (14 Da). O tempo de aquisição do detector foi ajustado em um valor em que a taxa de contagem fosse suficientemente alta e, ao mesmo tempo, o experimento pudesse ser realizado dentro de um tempo factível.

As condições de operação do plasma em que foram realizadas as medidas estão indicadas na tabela 2.1. Para cada uma dessas condições, o plasma foi amostrado ao longo do eixo z . As condições foram escolhidas com o objetivo de estudar o efeito da potência (fluxo fixo), o efeito do fluxo (potência fixa) e o efeito do oxigênio (fluxo e potência fixos). Além disso, uma condição especial, em que $P = 30$ W e $Q = 5$ SLM foi estudada em particular, na medida em que essa condição apresentou características interessantes para as aplicações de interesse.

Há dois conjuntos de experimentos, designados **Bloco 1** e **Bloco 2** (tabela 2.1). As medidas do plasma em mistura Ar-O₂, por exemplo, estão no bloco **Bloco 2**. As medidas do primeiro conjunto foram realizadas ao longo do primeiro semestre de 2011, ao passo que as do segundo conjunto foram realizadas no início do segundo semestre de 2013.

Para fazer a estimativa da medida de fundo, foram realizadas medidas com o plasma e o fluxo desligados, e com apenas o plasma desligado. Na seção 2.5.1, onde está descrito o procedimento de análise, será discutido como as medidas de fundo podem ser utilizadas para interpretar os resultados.

¹Como visto na seção 2.1, o filtro quadripolar seleciona uma dada razão massa carga m/Z . No entanto, sempre que não mencionado, estará sendo presumido que $Z = 1$.

2.4.2 SIMS – Medidas das espécies carregadas

Tabela 2.2: Espécies cujas FDEI foram monitoradas. O bloco 1 corresponde ao primeiro grupo de medidas, realizadas no primeiro semestre de 2011, e o bloco 2 corresponde ao conjunto de experimentos de refinamento realizados no segundo semestre de 2013.

Bloco 1		Bloco 2		
SIMS	RGA	SIMS	SIMS-NEG	RGA
Ar ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺	NO ₂ ⁻	Ar ⁺
ArH ⁺	N ⁺	ArH ⁺	OH ⁻	N ⁺
H ₂ O ⁺	N ₂ ⁺	H ₂ O ⁺	O ⁻	N ₂ ⁺
N ⁺	O ⁺	N ⁺		O ⁺
N ₂ ⁺		N ₂ ⁺		O ₂ ⁺
NO ⁺		NO ⁺		
O ⁺		O ⁺		
O ₂ ⁺		O ₂ ⁺		
OH ⁺		OH ⁺		
NO ₂ ⁺		NO ₂ ⁺		
		(H ₂ O)H ⁺		
		(H ₂ O) ₂ H ⁺		
		Ar ₂ ⁺		

Tabela 2.3: Condições de operação do plasma nas medidas em SIMS.

SIMS - Íons positivos				
Bloco	Potência (W)	Fluxo (SLM)	Composição	Tipo
Bloco 1	50	2,5	Ar	Axial
	100	2,5	Ar	Axial
	150	2,5	Ar	Axial
	100	5	Ar	Axial
	100	7,5	Ar	Axial
	100	10	Ar	Axial
	100	5	Ar(99%-1%)	Axial
	100	5	Ar(98%-2%)	Axial
	100	5	Ar(97%-3%)	Axial
Bloco 2	30	5	Ar	Axial
	30	5	Ar	Radial
	30	2.5	Ar	Radial
	50	5	Ar	Radial
SIMS - Íons negativos				
Bloco 1	30	5	Ar	Axial

No modo SIMS, o ajuste dos parâmetros do espectrômetro no procedimento de *tunning* foram cruciais. Essencialmente, as variáveis críticas para o ajuste do espectrômetro são as tensões nos cones, no extrator e na lente 1. Nesse modo, não foi necessário realizar a limpeza dos filamentos, já que não são utilizados nesse modo. Tampouco foi necessário realizar medidas de fundo, já que somente o plasma pode fornecer espécies carregadas quando a gaiola de ionização não está em operação.

De modo semelhante ao caso anterior, foram realizadas medidas ao longo do eixo z em intervalos de 1 mm. Nesse caso, no entanto, apenas medidas no volume do plasma apresentaram contagens. Nenhum sinal significativo foi observado na pós descarga.

No caso das medidas de massa, foram obtidos espectros no intervalo de 1 Da a 50 Da, no caso do **Bloco 1**, e de 1 Da a 100 Da, no caso do **Bloco 2**. A razão para essa mudança foi que, após a realização do primeiro conjunto de medidas, foi realizado um estudo da literatura especializada que acabou por despertar a percepção de que o íon molecular Ar_2^+ tinha um papel importante nessas descargas (Castaños Martinez, Kabouzi, Makasheva & Moisan 2004). Por esse motivo, o segundo conjunto foi realizado em um intervalo estendido de massa.

Uma diferença importante com relação ao caso RGA foi a verificação de que o valor da energia no pico da função distribuição de energia dos íons (FDEI) não permanece constante em função da posição nem em função do tipo de partícula. Na maior parte dos experimentos para determinar o espectro de massa, a energia foi fixada em um intervalo entre 20 eV e 30 eV, mas não foi possível garantir um valor ótimo simultaneamente para todas as partículas, posições e condições do plasma. Portanto, a relação entre os picos do espectro de massa pode não ser representativa da verdadeira relação entre os fluxos. Na seção 2.5.3 será demonstrado que essa dificuldade pode ser contornada a partir dos espectros de energia.

Já as medidas do espectro de energia no modo SIMS abrangeu uma quantidade maior de partículas do que no caso RGA (tabela 2.2). De fato, nesse caso, o espectro de energia fornece mais informação a respeito do estado físico-químico do plasma. Na segunda etapa de medidas, também foram incluídas algumas moléculas que não tinham sido consideradas antes, a saber, o $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$, o $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ e Ar_2^+ .

As condições de operação do plasma em que foram realizadas as medidas axiais são iguais às do caso anterior. Além das medidas axiais, o posicionador micrométrico possibilitou a amostragem do plasma na direção radial. Nesse caso, a posição axial foi fixada no ponto de maior proximidade do plasma com a parede do EMQ, e a posição radial foi variada em passos de 0,25 mm, a partir da posição estimada como representativa do centro. As condições de operação do plasma em que foram realizadas medições radiais estão apresentadas na tabela 2.3.

Em tese, as medidas de íons negativos são possíveis, mas foram mais difíceis de serem obtidas, pois a parede do EMQ, quando aterrada, tende a permanecer em um potencial mais baixo do que o potencial do plasma. Além disso, os íons negativos são, em princípio, muito mais raros do que os íons positivos. Para permitir a entrada dessas partículas no EMQ foi necessário polarizar positivamente os cones de admissão. Na realidade, também no caso da amostragem de íons positivos os cones foram polarizados, mas negativamente.

Três íons negativos foram identificados: o NO_2^- , o OH^- e O^- , e sua distribuição de energia foi medida, ainda que a contagem fosse baixa na maior parte dos casos. O experimento foi realizado na condição em que a potência aplicada era 30 W e o fluxo de Ar 5,0 SLM (tabela 2.3). As medidas foram realizadas ao longo do eixo longitudinal.

2.5 Resultados e discussão

2.5.1 Método de análise em RGA (partículas neutras)

O espectro de massa bruto RGA contém não somente a contribuição das partículas da região amostrada, mas também uma contribuição de partículas residentes da câmara de ultra-alto vácuo. Essas últimas compõem o que se costuma designar sinal de fundo. A importância relativa do sinal de fundo depende da qualidade do vácuo e de outros processos que, durante o experimento, possam gerar partículas espúrias.

Nos experimentos RGA conduzidos neste trabalho, observou-se uma contribuição significativa das espécies H_2O , NO_2 e O_2 para o sinal de fundo. A emissão dessas partículas estava correlacionada com o aumento brusco da taxa de dessorção a partir do filamento de emissão termoiônica (óxido de Iridio), que era observado sempre que o filamento era ligado. Como dito anteriormente, o filamento foi deixado ligado durante um tempo suficiente longo para que a emissão fosse reduzida a níveis baixos. No entanto, não foi possível suprimir totalmente esse efeito. Para tanto, teria sido necessário manter o filamento ligado por um tempo excessivamente longo. Embora pudesse resolver o problema, esse procedimento foi evitado pois teria conduzido a uma redução apreciável da vida útil do filamento.

Deste modo, os picos correspondentes às massas do H_2O , NO_2 e O_2 apresentaram uma contribuição apreciável das partículas espúrias. Infelizmente, não foi possível simplesmente subtrair dos espectros os valores observados na ausência do plasma, pois o sinal de fundo não é constante ao longo da escala de tempo entre as aquisições consecutivas.

Para a análise do espectro bruto, é necessário levar em consideração o padrão de fragmentação das espécies moleculares. De fato, ao passar pelo feixe de elétrons, as moléculas podem ser ionizadas e também sofrer dissociação. Para uma dada energia do feixe, cada molécula tem um padrão típico de fragmentação. A tabela 2.4 mostra, a título de exemplo, o padrão de fragmentação da água para uma energia eletrônica de 70 eV.

Tabela 2.4: Padrão de fragmentação do H_2O em 70 eV (Stein 2014a).

m/Z	16	17	18	19
H_2O	0,7%	1,74%	81,5%	0,4%

Além da dissociação molecular, os padrões de fragmentação também podem levar em conta a possibilidade de ionizações de ordem superior. No caso do Ar, por exemplo, há uma pequena fração de átomos que pode ser duplamente ionizado em Ar^{2+} . Nesse caso, o espectro deve apresentar uma pequena fração de contagens em valor $m/Z \approx 20$, onde $Z = 2$.

Várias partículas observadas nos espectros experimentais podem sofrer uma dissociação apreciável. Foram consideradas na análise os padrões de fragmentação das seguintes espécies: H_2O , O_2 , N_2 , NO , NO_2 e Ar. Para obter a estimativa da distribuição verdadeira dos pico de massa, foi utilizada a seguinte expressão (Benedikt et al. 2012)

$$\mathbf{d}_{\text{corr}} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{d}_{\text{raw}} . \quad (2.21)$$

Nesta equação, \mathbf{d}_{corr} é um vetor contendo a distribuição corrigida das massas. A cada índice desse vetor corresponde um valor de m/Z . O vetor \mathbf{d}_{raw} contém a distribuição bruta, obtida

experimentalmente. A matriz \mathbf{M} contém nas suas colunas o padrão de fragmentação de cada espécie.

Um outro fator que em alguns casos deve ser levado em consideração é a diferença de seção de choque de ionização (σ_i) por impacto eletrônico de uma espécie com relação à outra. No entanto, para uma vasta gama átomos e moléculas, os valores de σ_i na faixa de energia entre 60 eV a 80 eV não variam muito de espécie para espécie. Uma comparação entre o caso do Ar e do N_2 é apresentado na figura 2.9. Em $u_e = 70$ eV a diferença entre as seções de choque de ionização é de apenas 2%. Considerando o pequeno valor dessa diferença em comparação com as outras incertezas experimentais, essa pequena correção não foi considerada na análise dos dados.

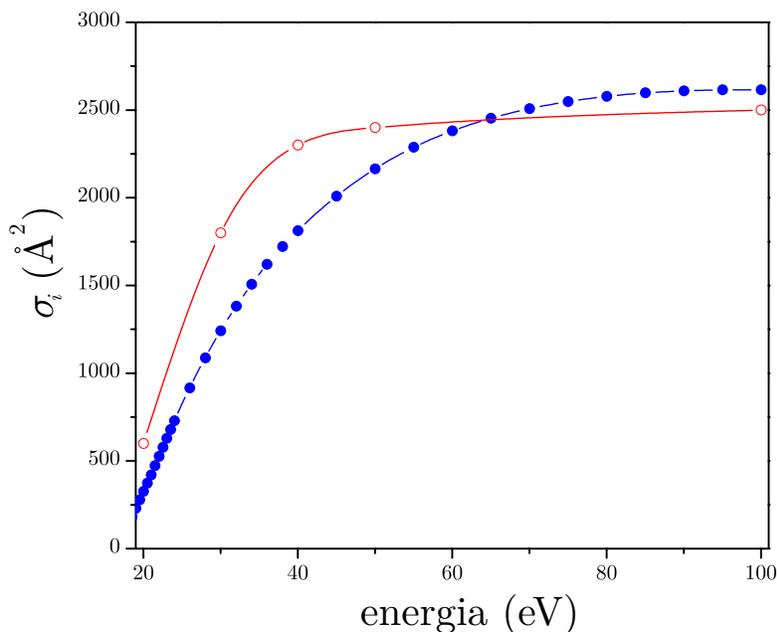


Figura 2.9: Seção de choque de ionização por impacto eletrônico: (●) N_2 (Hwang et al. 1996); (○) Ar (Tawara 2000).

A figura 2.10 (A) mostra um espectro típico de massas em uma condição em que a amostragem foi feita com o plasma ligado. Os picos correspondentes às espécies H_2O , NO_2 , O_2 e NO são bastante pronunciados. Nesse caso, o orifício está totalmente imerso no jato de plasma. Por esse motivo, era de se esperar que as contagens dos átomos de Ar fossem dominantes. De fato, o Ar é dominante sobre o N_2 , por exemplo. Portanto, a contagem elevada das espécies H_2O , NO_2 , O_2 e NO não é devida ao plasma, mas sim às partículas espúrias dessorvidas do filamento ou pulverizadas na interação do plasma com o tubo de alumina. A correção do espectro por meio do procedimento descrito anteriormente é particularmente relevante no caso do H_2O e do NO_2 (figura 2.10 (B)). O procedimento também resultou em uma pequena correção aos valores dos picos do N_2 e do Ar, mas pouco apreciável.

Como visto na seção 2.3.3, a distribuição de energia das partículas no modo RGA é inevitavelmente alterada no EMQ. No entanto, o número detectado de partículas de uma dada espécie, descontado o fundo e o efeito de fragmentação, conserva-se proporcional ao número total de partículas amostradas. A figura 2.12 mostra uma série de FDEIs do Ar e do N_2 em

função da coordenada axial da coluna do plasma para uma dada condição. Este resultado mostra claramente a diferença da razão Ar/N₂ na região do plasma com relação à região fora do plasma. Nas amostragens realizadas no volume do plasma ($z \lesssim 12$ mm) a taxa de contagem do Ar é dominante. Fora do plasma ocorre a inversão dessa tendência, e a taxa de contagem do N₂ passa a ser dominante. Observou-se que a inversão sempre ocorre fora do volume do plasma, a uma distância que depende da potência e do fluxo.

Para facilitar a visualização das FDEIs e suavizar o ruído experimental, elas foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) utilizando a seguinte expressão

$$f_i(x_i, \boldsymbol{\beta}) = \beta_2 \left(\sqrt{\frac{\beta_1^3(-x_i + \beta_3)}{\pi}} \right) H \left(-x_i + \beta_3 - \frac{1}{2\sqrt{\beta_1}} \right) \exp(-\beta_1(-x_i + \beta_3)^2) + \beta_2 \left(\sqrt{\frac{\beta_1^{5/2}}{2\pi}} \right) H \left(x_i - \beta_3 + \frac{1}{2\sqrt{\beta_1}} \right) \exp \left(-\frac{\left(x_i - \beta_3 + \frac{1}{2\sqrt{\beta_1}} \right)^2}{\beta_4} \right), \quad (2.22)$$

onde $\boldsymbol{\beta} = (\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4)$ é o vetor de parâmetros do ajuste, x_i é a coordenada experimental da variável independente, e H é a função de Heaviside. O primeiro termo do segundo membro da equação 2.22, cuja forma corresponde a de uma distribuição maxwelliana invertida, descreve a metade esquerda da distribuição. Já o segundo termo, cuja forma é gaussiana, descreve a metade direita da distribuição.

A figura 2.11 mostra uma FDEI ajustada pela função 2.22. Na verdade, o ajuste não é acurado nas pontas da distribuição. No entanto, ele é útil na medida em que permite estimar com boa aproximação a altura, a área e a largura à meia altura. De qualquer modo, é importante chamar a atenção para o fato de que esse procedimento é meramente matemático, pois a função modelo (2.22) não está relacionada com nenhum modelo físico.

2.5.2 Interpretação dos resultados em RGA

Como visto na seção anterior, os espectros de massa tem uma contribuição importante das partículas espúrias, sobretudo no caso do H₂O, O₂, NO e NO₂. Infelizmente, essa limitação inviabilizou uma avaliação conclusiva sobre a produção dessas partículas no plasma. Por outro lado, em alguns casos, como o do Ar e do N₂, a importância da contribuição do sinal de fundo é muito menor, pois essas partículas são pouco adsorvidas nas superfícies da câmara de UHV. É possível, portanto, obter alguma informação a respeito do plasma a partir da análise dos valores dos picos do Ar e do N₂ em função da coordenada axial z . Os resultados dessa análise experimental, assim como sua interpretação, são apresentadas a seguir.

Em princípio, a taxa de contagem do N₂ é um indicador da difusão do ar circundante para o volume da descarga. Sabe-se que, em geral, o campo elétrico de interrupção e também o campo elétrico de manutenção de uma descarga são maiores no N₂ do que no Ar, em decorrência do limiar da seção de choque de excitação por impacto eletrônico ser muito menor no primeiro caso. O mesmo se aplica ao caso do O₂, sendo que, além disso, essa molécula é eletronegativa, o que contribui para a diminuição da taxa de ionização efetiva do meio fracamente ionizado. Por esse motivo, à medida que as concentrações do N₂ e do O₂ aumentam na coluna do plasma, o

campo elétrico, que era suficiente para manter a descarga nas regiões de alta pressão parcial de Ar, já não será mais capaz de sustentá-la.

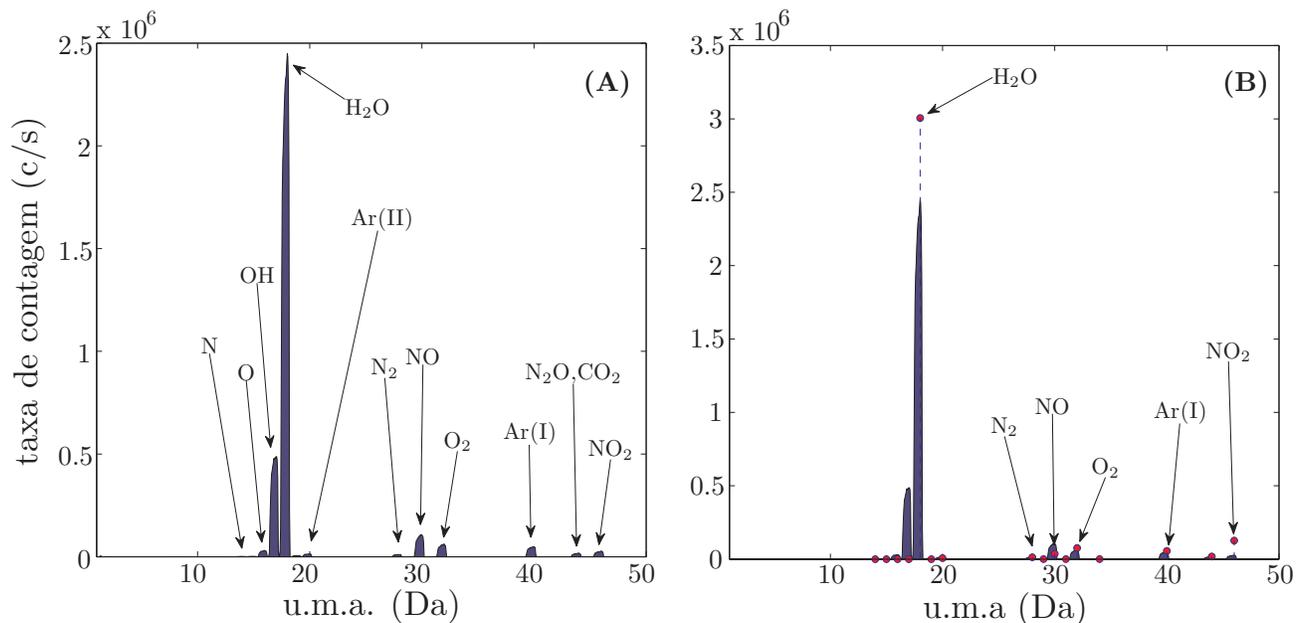


Figura 2.10: (A) Espectro de massa típico, adquirido na condição em que a potência aplicada ao *surfatron* era igual a 50 W, o fluxo igual a 2,5 SLM e $z = 5,75$ mm. As partículas mais prováveis associadas a cada um dos picos estão identificadas no gráfico. (B) Mesmo espectro, mas incluindo também o valores de pico corrigidos () por meio da matriz de fragmentação (equação 2.21).

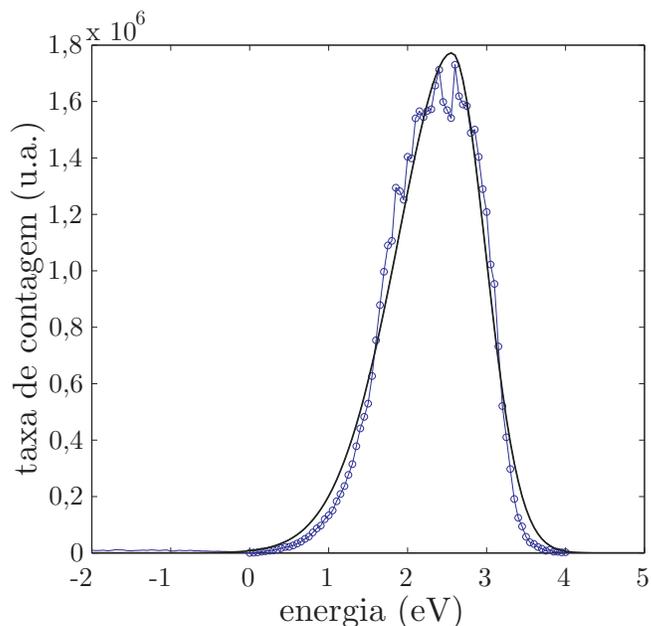
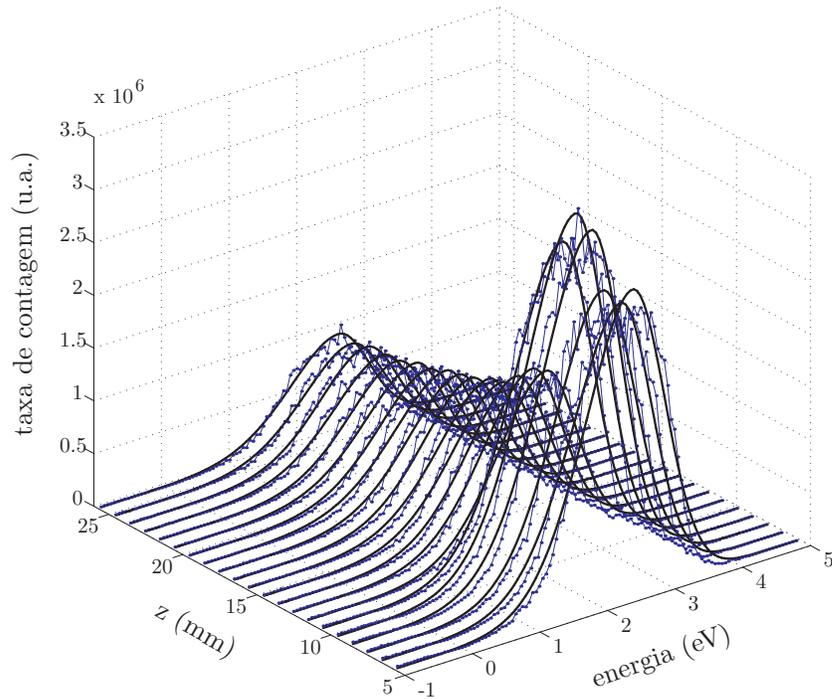


Figura 2.11: Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 40 Th (Ar), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao *surfatron* era igual a 150 W, o fluxo igual a 2,5 SLM e $z = 6,75$ mm. (○) resultados experimentais; (—) ajuste MMQ dos resultados experimentais por meio da expressão 2.22.

A)



B)

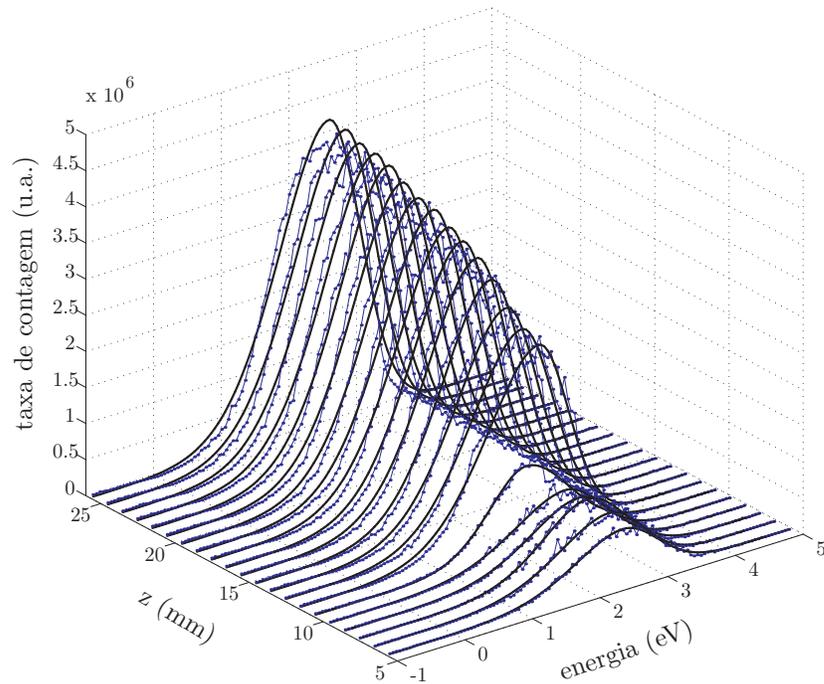


Figura 2.12: A) Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 40 Th (Ar), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao *surfatron* era igual a 150 W e o fluxo igual a 2,5 SLM. B) Distribuição de energia das partículas com razão de massa-carga 28 Th (N_2), no modo RGA e na condição em que a potência aplicada ao *surfatron* era igual a 150 W e o fluxo igual a 2,5 SLM. (·) resultados experimentais; (—) ajuste MMQ dos resultados experimentais por meio da expressão 2.22.

A figura 2.13 apresenta dois gráficos das taxas de contagem relativas do Ar e do N₂. No gráfico à esquerda (A), o plasma está desligado, mas o fluxo de Ar é mantido a uma taxa de 2,5 SLM. No gráfico à direita (B), o plasma é ligado e mantido por uma potência aplicada de 100 W. A diferença entre os dois casos é apreciável. Quando o plasma está desligado, a taxa de contagem relativa do Ar permanece constante e é aproximadamente duas ordens de grandeza superior à taxa do N₂. Já no caso em que o plasma está ligado, a taxa de contagem relativa do Ar é apreciavelmente superior à do N₂ apenas na região do plasma mais próxima à saída do lançador. À medida que a coordenada axial se afasta da origem (posição da saída do lançador em $z = 0$ mm), a taxa de contagem relativa do Ar diminui, ao passo que a do N₂ aumenta.

Para interpretar essas observações, a discussão que se segue tomará como ponto de apoio a teoria sobre jatos apresentada em (Landau & Lifchitz 1971). O fato de não ter sido observado nenhuma mudança apreciável na taxa de contagem de Ar com relação à taxa de contagem do N₂ é compatível com a interpretação de que, nessas condições, o jato é laminar. Nesse caso, considerando o limite de jato fino², e nenhuma linha de corrente converge para dentro dele. Além disso, as linhas de corrente são aproximadamente paralelas ao fluxo do jato na maior parte do volume (figura 2.16). É possível, no entanto, que ocorra a difusão do gás circundante para dentro do jato, mas a constante renovação de gás no jato pelo fluxo impede um aumento apreciável da concentração, pelo menos nas regiões mais próximas ao orifício.

O problema muda de figura quando o plasma é ligado. Assim como no caso anterior, o fluxo de difusão \mathbf{i} do Ar para fora da coluna aumenta devido ao gradiente de densidade, exatamente como no caso anterior. Além desse efeito, neste caso também é necessário avaliar a importância do efeito de termodifusão, que ocorre sempre que há um gradiente de temperatura na mistura. Considerando que a pressão permanece aproximadamente constante na região do plasma e em suas vizinhanças, o fluxo de difusão pode ser expresso como (Landau & Lifchitz 1971)

$$\mathbf{i} = -\rho \left(D_{12} \nabla c + \frac{D_T}{T} \nabla T \right) \quad (2.23)$$

onde D_{12} é o coeficiente de difusão do Ar em ar atmosférico³, c é a sua concentração relativa e D_T é o coeficiente de termodifusão. O gradiente de densidade do Ar é radial e seu sentido é positivo, contribuindo para a difusão do Ar para fora da coluna do plasma. Da conservação do fluxo total, decorre que o fluxo da segunda componente deve ser igual a $-\mathbf{i}$. Desse modo, o gradiente de densidade do Ar gera uma corrente de difusão do ar circundante para dentro do jato.

O coeficiente de difusão D_{12} varia com $T^{3/2}$, de acordo com o modelo de esferas rígidas na aproximação de primeira ordem na expansão da densidade das espécies da mistura (Chapman & Cowling 1970). Para outros potenciais moleculares, é possível demonstrar que sempre existe uma dependência da difusão com a temperatura elevada a algum expoente entre 0 e 2 (Chapman & Cowling 1970). Portanto, a taxa de difusão das espécies do ar para dentro do plasma aumenta com a temperatura, de modo que quanto maior for a temperatura do meio, maior será a corrente

²Um jato fino corresponde ao caso limite em que a dimensão transversal do jato é muito menor do que a dimensão longitudinal. Dessa forma, ele pode ser considerado completamente contido no eixo de simetria z .

³Em primeira aproximação, o ar atmosférico será considerado como a segunda componente, isto é, um gás puro, composto unicamente de N₂.

de difusão para dentro da coluna do plasma. Esse primeiro efeito pode ajudar a explicar a diferença entre o perfil das densidades relativas na condição em que o plasma estava ligado, mas ainda é necessário avaliar a importância de outros efeitos de transporte.

O efeito de termodifusão, representado pelo segundo termo do lado direito da equação (2.23), depende da concentração das espécies da mistura. O coeficiente de termodifusão pode ser negativo ou positivo, dependendo dos valores das massas e concentrações das espécies, e tem valor nulo quando a densidade relativa é nula (Landau & Lifchitz 1971, Chapman & Cowling 1970). No entanto, no volume do plasma propriamente dito, onde os gradientes de temperatura são elevados, a densidade relativa das espécies externas é baixa, e por esse motivo o efeito de termodifusão é desprezível em comparação com a difusão pelo gradiente da densidade.

O segundo efeito que deve ser levado em consideração é a corrente de convecção, que pode ser iniciada em decorrência da existência de um gradiente de temperatura na direção do campo gravitacional. A condição de estabilidade do gradiente de temperatura de um fluido perfeito sob o efeito de um campo de força constante e uniforme é expressa pela seguinte desigualdade (Landau & Lifchitz 1971)

$$\frac{dT}{dy} > -\frac{g}{c_p}, \quad (2.24)$$

onde g é a aceleração associada ao campo, podendo ser identificada com a aceleração gravitacional no caso de interesse, e y é a coordenada paralela ao campo e orientada em sentido contrário. Se essa condição não é satisfeita, tem início uma corrente de convecção. Para verificar se essa condição é satisfeita, pode ser considerada uma condição típica, em que $dT/dy \approx (T_0 - T_c)/r = -4 \cdot 10^5$ K m⁻¹, onde $T_0 \approx 300$ K é a temperatura na borda superior do jato, $T_c \approx 700$ K é a temperatura no centro e $r \approx 1$ mm é o seu raio. O valor do lado direito na desigualdade (2.24) é $-g/c_p \approx -2 \cdot 10^{-2}$ K m⁻¹, o que demonstra a existência de correntes convectivas nessas condições, já que $dT/dy \ll -g/c_p$.

Sabendo então que a corrente convectiva e a difusão são os dois efeitos que podem ter um papel importante na hidrodinâmica do jato de plasma, falta ainda estimar a importância relativa dos dois efeitos e sua relação com a corrente convectiva forçada pelo fluxo do próprio jato. Antes disso, no entanto, convém ainda chamar a atenção para um outro efeito, que foi verificado experimentalmente, não na mesma condição apresentada anteriormente, mas em uma outra condição, em que o fluxo volumétrico era duas vezes maior. A figura 2.14 mostra os resultados em uma condição em que o fluxo era de 5 SLM e a potência aplicada de 30W. Neste caso, mesmo quando o plasma estava desligado (figura 2.14 (A)), foi verificado uma queda apreciável na densidade relativa do Ar em função da coordenada axial. Ora, quando o plasma estava desligado, o efeito do fluxo difusivo, assim como no caso anterior, deveria ter sido desprezível. Portanto, um outro efeito, relacionado com o fluxo, deve ter exercido um papel importante nessa condição. Seguindo também neste caso as idéias apresentadas por (Landau & Lifchitz 1971), esses resultados são compatíveis com a interpretação de que o movimento do fluido era turbulento. Nesse regime, ao contrário do anterior, formam-se linhas de correntes fora da região de turbulência que convergem para dentro do jato (ver figura 2.16). Em outras palavras, pode-se afirmar que o jato “aspira” ou “draga” uma parcela do ar circuncidante.

No regime de turbulência é possível considerar que o jato turbulento se propaga em uma região aproximadamente restrita ao um cone de ângulo α , com vértice no ponto de emissão do

jato (figura 2.16). Verifica-se experimentalmente que esse ângulo assume valores entre 25° e 30° . A velocidade longitudinal diminui rapidamente à medida que a distância ao eixo de simetria diminui. Nas proximidades da fronteira da região turbulenta, a velocidade é $\sim 1\%$ da velocidade no centro, u_0 . Nessa mesma região, a componente transversal da velocidade aponta para dentro e é $\sim 2,5\%$ de u_0 (Landau & Lifchitz 1971).

O regime turbulento deve ser entendido como um fluxo inicialmente laminar nas proximidades do tubo em que perturbações se desenvolvem ao longo da interface com o ar estagnado devido às forças de cisalhamento. De acordo com a teoria sobre o aparecimento da turbulência (Landau & Lifchitz 1971), essa perturbação é instável e conduz o movimento do fluido ao regime turbulento. Esse fenômeno é conhecido como instabilidade de Kelvin-Helmholtz.

Quando o plasma é ligado, o mesmo padrão se repete, mas a taxa de variação das densidades relativas é perceptivelmente maior (figura 2.14 (**B**)). Isso ocorre pois, além do efeito do fluxo convergente do regime turbulento, os mesmos efeitos térmicos considerados no caso anterior entram em jogo.

Para estimar a importância relativa dos efeitos de transporte termodinâmicos e hidrodinâmicos, serão utilizadas leis de similaridade que caracterizam os diversos efeitos em questão. O objetivo é comparar a partir de considerações gerais o movimento do gás que alimenta o plasma, o movimento de convecção e o fluxo de corrente de difusão. Um tratamento detalhado do problema seria demasiadamente complexo neste ponto, pela natureza das equações diferenciais e pela quantidade de variáveis envolvidas. No entanto, é possível esboçar uma visão geral do fenômeno por meio das leis de similaridade.

A relevância do movimento forçado é quantificada por meio do número de Reynolds, R_e , definido como

$$R_e = \frac{ul}{\nu}, \quad (2.25)$$

onde u pode ser tomado como sendo a velocidade média do fluxo ao longo do movimento, l uma dimensão característica do problema e ν a viscosidade cinemática. No caso do jato imerso em regime laminar, a dimensão característica pode ser identificada com o raio do tubo. No caso do jato em regime turbulento, a dimensão característica é melhor representada pelo raio R , definida como a distância entre o eixo de simetria e a fronteira da região turbulenta. Embora esse raio varie com a coordenada z de modo aproximadamente linear, demonstra-se que a velocidade u decai com o inverso da distância, de modo que (Landau & Lifchitz 1971)

$$R_e = \frac{uR}{\nu} \approx \frac{cQ_0}{r\nu}, \quad (2.26)$$

onde c é uma constante empírica, aproximadamente constante relacionado à forma do orifício, sendo igual a 1,5 (Landau & Lifchitz 1971) no caso de um orifício circular, e Q_0 é o fluxo volumétrico.

A estimativa da magnitude do efeito de convecção natural pode ser estimado pelo número de Grashof, definido como

$$G_r = \frac{g\beta l^3(T_1 - T_0)}{\nu^2}, \quad (2.27)$$

onde $\beta = -\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T}$ é o coeficiente de dilatação térmica do fluido, T_1 é a temperatura média no jato e T_0 é a temperatura na região muito afastada, que, na prática, pode ser tomada como sendo a

temperatura ambiente. Usando o fato de que no caso dos gases ideais $\beta = 1/T$, a equação 2.27 pode ser escrita como

$$G_r = \frac{gl^3(T_1 - T_0)}{T_1\nu^2}. \quad (2.28)$$

A importância do efeito de convecção natural com relação ao efeito de fluxo forçado pode ser estimado por meio da relação

$$\frac{G_r}{R_e^2} = \frac{gl(T_1 - T_0)}{T_1u^2}. \quad (2.29)$$

A convecção natural terá importância na descrição do movimento do jato apenas se essa razão for, no mínimo, superior a 0,1.

Também é possível quantificar importância da dissipação de calor convectiva com relação à dissipação condutiva multiplicando o número de Grashof pelo número de Prandtl

$$G_r \cdot P = \left(\frac{g\beta l^3(T_1 - T_0)}{\nu^2} \right) \cdot \left(\frac{\nu}{\chi} \right) = \frac{gl^3(T_1 - T_0)}{T_1\chi\nu}, \quad (2.30)$$

onde χ é a condutividade térmica. Para que a convecção seja um processo mais importante do que a condução térmica, o produto GP deve ser tal que no mínimo $GP > 1000$.

Por fim, é preciso estimar a contribuição da difusão. A difusão será importante na medida em que o tempo para que uma quantidade apreciável do gás do jato difunda para fora da coluna seja comparável ao tempo de residência das partículas no jato. Se o fluxo é muito elevado, o tempo de residência pode ser tão grande que o efeito de difusão do jato não será apreciável. Por outro lado, se o fluxo é baixo ou o volume do jato é muito pequeno, então dificilmente se poderá desprezar o efeito da difusão.

Para a estimativa do tempo característico de difusão pode-se recorrer à solução da equação de difusão para uma distribuição c_0 infinita na origem e no tempo inicial, isto é, $c_0 \propto \delta(r)$ (delta de Dirac). Nessas condições, a distribuição $c(r,t)$ será descrita por uma relação do tipo

$$c(r,t) \propto \frac{\exp\left(\frac{-r^2}{4D_{12}t}\right)}{(D_{12})^{3/2}}. \quad (2.31)$$

Essa função corresponde a uma gaussiana cuja variância varia linearmente no tempo. Utilizando a equação 2.31, estima-se o tempo característico de difusão, τ_D , como o tempo mínimo necessário para que a variância σ^2 seja igual ao raio característico l^2 da coluna do plasma

$$2l^2 = 4D_{12}\tau_D \Rightarrow \tau_D = \frac{l^2}{2D_{12}t}. \quad (2.32)$$

O raio característico da coluna do plasma pode ser considerado, *grosso modo*, igual ao raio do tubo, r .

O tempo de residência, τ_r , pode ser estimado simplesmente como a razão entre o volume da coluna do plasma e o fluxo volumétrico, isto é,

$$\tau_r = \frac{V_p}{Q_0} \approx \frac{L\pi r^2}{Q_0}, \quad (2.33)$$

Tabela 2.5: Valores de R_e , G_r , $G_r P$ e $\frac{G_r}{R_e^2}$ para as temperaturas 500 K, 700 K e para os fluxos 2,5 SLM e 5 SLM.

T(K)/ Q_0 (SLM)	R_e		G_r		$G_r P$		$\frac{G_r}{R_e^2}$	
	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0
500	$3,2 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^3$	3,1	$3,2 \cdot 10^2$	2,1	$2,1 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
700	$2,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	1,4	$1,4 \cdot 10^2$	1,7	$1,7 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

onde L é o comprimento da coluna do plasma. Por fim, a importância relativa entre os dois efeitos é expressa como

$$\frac{\tau_r}{\tau_D} = \frac{2\pi L D_{12}}{Q_0}. \quad (2.34)$$

Em primeira ordem na expansão da concentração relativa das componentes da mistura, valor de D_{12} pode ser calculado utilizando teoria cinética e o modelo de esferas rígidas (Chapman & Cowling 1970)

$$D_{12} = \frac{3}{8n\zeta_{12}^2} \left[\frac{k_b T (m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right]^{1/2}, \quad (2.35)$$

onde m_1 e m_2 são as massas moleculares das espécies 1 e 2 e $\zeta_{12} = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_2)$ é o raio médio de colisão e $\sigma_{12} = \pi\zeta_{12}^2$ a seção de choque. Para determinar o valor do coeficiente D_{12} por meio da fórmula 2.35, foram utilizados os valores experimentais de σ_{12} recomendados por (Chapman & Cowling 1970).

A equação (2.34) mostra que o raio da coluna do plasma não é determinante, mas sim o comprimento L . Quanto menor for a razão (2.34), maior é o tempo característico de difusão com relação ao tempo de residência, isto é, menor é a relevância da difusão para a descrição do problema.

A tabela 2.5 mostra os valores de R_e , G_r , $G_r P$ e G_r/R_e^2 para casos particulares em que a temperatura foi considerada igual a 500 K ou 700 K e o fluxo igual a 2,5 SLM ou 5 SLM. No caso do regime laminar, em que $Q_0 = 2,5$ SLM, foi adotado como comprimento característico o raio do tubo. Já no caso turbulento, foi considerado como comprimento característico o valor $l \approx \text{tg}(\alpha) \cdot L$. Os valores da condutividade térmica e viscosidade para cada uma das temperaturas foram extraídos do banco de dados em (Stein 2014b).

A hipótese sobre o regime do fluxo turbulento em 5,0 SLM é consistente com o valor de R_e . Este valor diminui com a temperatura, pois a viscosidade do Ar, nessa faixa de temperatura, é estritamente crescente. Em princípio, a temperatura poderia aumentar até um ponto em que a viscosidade atingisse um valor suficientemente alto para que o fluxo recuperasse o regime laminar. No entanto, nessas condições, o fluxo tem um papel importante na dissipação do calor do jato, e na prática é difícil aumentar muito a sua temperatura para além de 700 K.

No entanto, é necessário chamar a atenção para o fato de que o número de Reynolds foi calculado por meio da expressão 2.26, já supondo se tratar de um regime turbulento. De fato, o número de Reynolds do escoamento no tubo não seria elevado o suficiente para caracterizar um regime turbulento. Trata-se, no entanto, de uma condição em que instabilidades de Kelvin-

Tabela 2.6: Valores de τ_D , τ_r e τ_r/τ_D para as temperaturas 500 K, 700 K e para os fluxos 2,5 SLM e 5 SLM.

T(K)/ Q_0 (SLM)	τ_r		τ_D		τ_r/τ_D	
	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	5,0
500	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$		$5,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
700	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	$8,0 \cdot 10^{-3}$		$9,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$

Helmholtz poderiam se desenvolver, gerando um fluxo turbulento a alguma distância da saída do tubo. Assim sendo, toda referência aqui realizada ao regime turbulento do jato livre pressupõe que, nas proximidades da saída do tubo, o fluxo é laminar e que, devido às perturbações causadas pelas forças de cisalhamento, um movimento turbulento se desenvolve ao longo do escoamento.

O fato de os números de Grashof serem superiores à unidade demonstra que, em princípio, as forças convectivas são suficientemente intensas para vencer a resistência imposta pela viscosidade. Todavia, deve-se ter em mente que a viscosidade dos gases é baixa. O número $G_r P$, por sua vez, é em todos os casos inferior aos valores típicos a partir dos quais a convecção passa a ser mais importante do que a condução. Isso mostra que os principais efeitos relevantes para a descrição dos processos de dissipação do calor são a condução e o fluxo forçado. Já a relação G_r/R_e^2 resultou em valores muito pequenos, indicando que, na descrição do movimento do fluido, a convecção é irrelevante em comparação com o fluxo forçado.

A tabela comparativa (2.6) entre o tempos característicos de difusão e o tempo de residência mostram que a difusão é, em todos os casos, menos importante do que o transporte pelo fluxo forçado. Em todo caso, a difusão não é de todo desprezível e, no caso de fluxo 2,5 SLM e temperatura de 700 K, por exemplo, τ_D pode chegar a 10% do valor do tempo característico. De fato, é de se esperar que, quanto maior for a temperatura e quanto menor for o fluxo, mais importante será o efeito da difusão, já que o coeficiente de difusão tem uma relação direta com a temperatura. Na realidade, o fluxo e a temperatura não são parâmetros independentes. Será demonstrado experimentalmente (capítulo 3) que, para uma potência fixa, quanto menor o fluxo, maior a temperatura.

Tendo em vista todas essas considerações, é possível traçar em linhas gerais algumas propriedades da coluna de plasma, em função dos parâmetros macroscópicos potência e fluxo. Em alta potência e baixo fluxo, o movimento do fluido tende a ser laminar. O efeito de difusão é um fator relevante na medida em que a potência seja suficientemente elevada para produzir um plasma quente. Em baixa potência e alto fluxo, o movimento do fluido tende a ser turbulento e o efeito de difusão não é tão relevante, pois a temperatura tende a ser mais baixa. No capítulo 3 esta discussão será retomada, na medida em que os resultados da espectroscopia óptica de emissão e medidas do comprimento do plasma em função dos parâmetros macroscópicos (capítulo 3) permitirão complementar e reforçar essas conclusões.

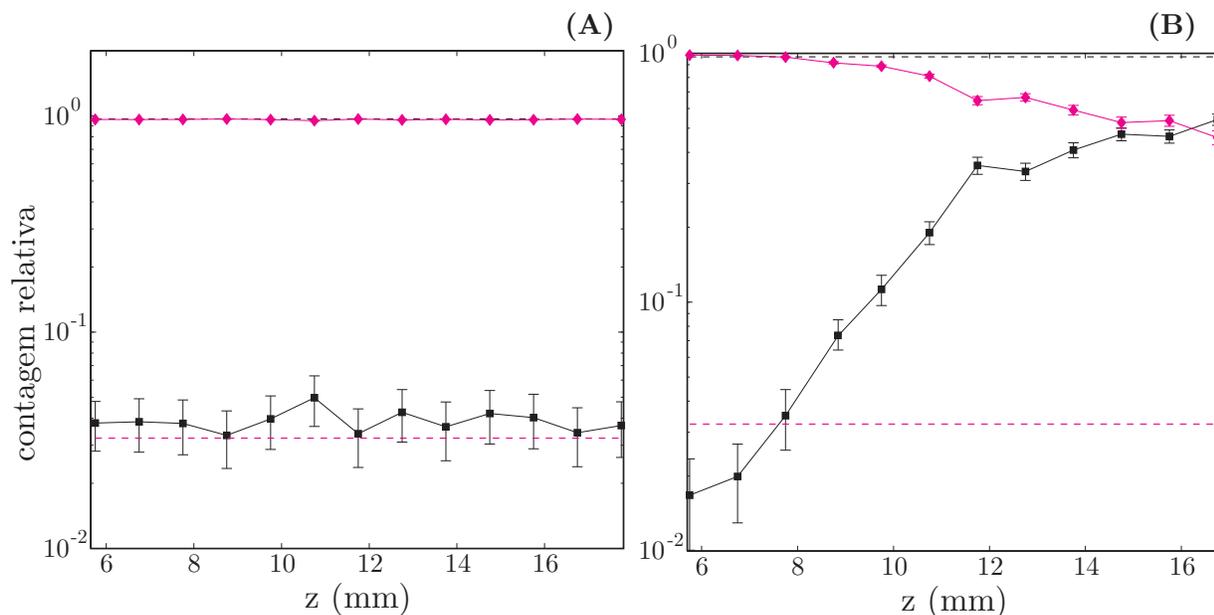


Figura 2.13: Intensidade relativa dos picos do Ar (\blacklozenge) e N₂ (\blacksquare) em função da coordenada axial z . (A) Amostragens realizadas na condição em que o plasma estava desligado e o fluxo era de 2,5 SLM. (B) Amostragens realizadas na condição em que a potência aplicada ao plasma era de 100 W e o fluxo de 2,5 SLM. As linhas tracejadas indicam os valores obtidos na condição em que tanto o plasma quanto o fluxo estavam desligados, (\cdots) Ar e (\cdots) N₂.

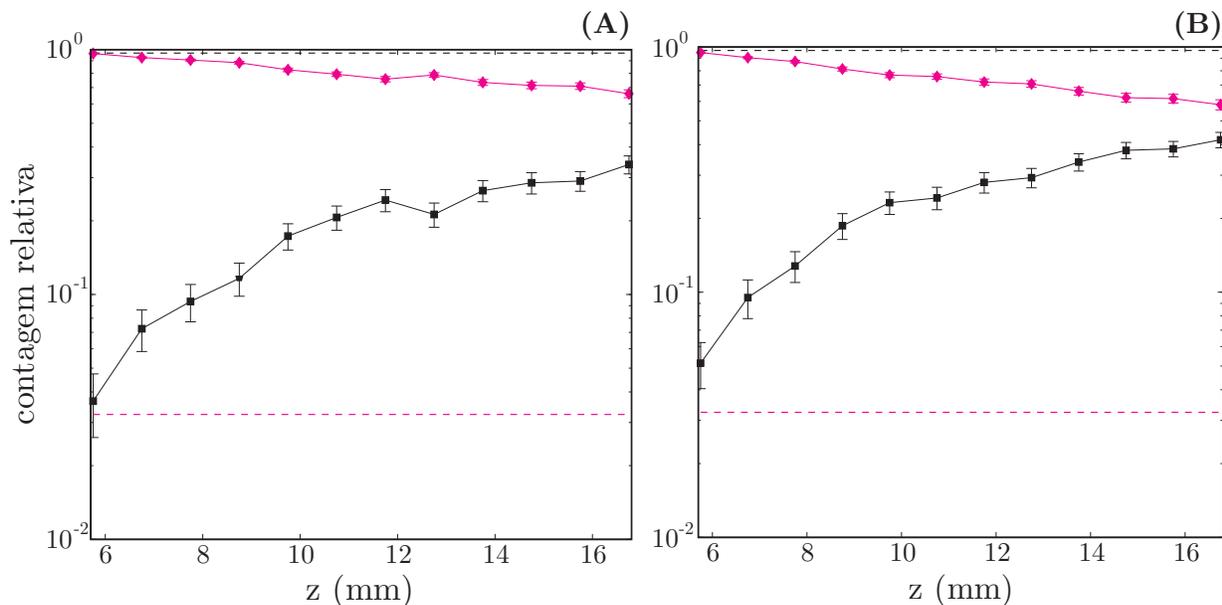


Figura 2.14: Intensidade relativa dos picos do Ar (\blacklozenge) e N₂ (\blacksquare) em função da coordenada axial z . (A) Amostragens realizadas na condição em que o plasma estava desligado e o fluxo era de 5 SLM. (B) Amostragens realizadas na condição em que a potência aplicada ao plasma era de 30 W e o fluxo de 5 SLM. As linhas tracejadas indicam os valores obtidos na condição em que tanto o plasma quanto o fluxo estavam desligados, (\cdots) Ar e (\cdots) N₂.

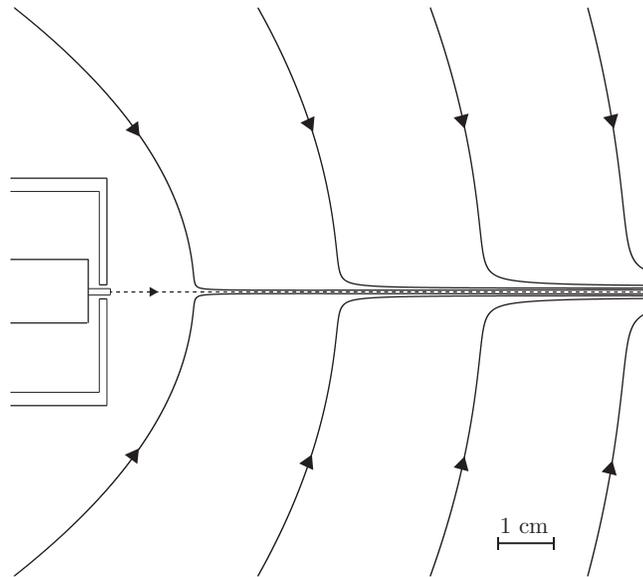


Figura 2.15: Linhas de corrente de um fluxo gerado por um jato unidimensional de Ar a 300 K com um fluxo volumétrico total igual a 2,5 SLM deslocando-se através de uma seção transversal de $\pi r^2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, onde $r = 1,5 \text{ mm}$. As linhas de correntes foram calculadas por meio da expressão $\text{const} = r \sin^2(\theta)/(A - \cos(\theta))$ (Landau & Lifchitz 1971), onde A é um parâmetro relacionado com o fluxo de momento linear do jato e a viscosidade cinemática. A figura está em escala, mas as dimensões do surfatron estão aproximadas. O surfatron não foi levado em consideração na delimitação das condições de contorno do problema.

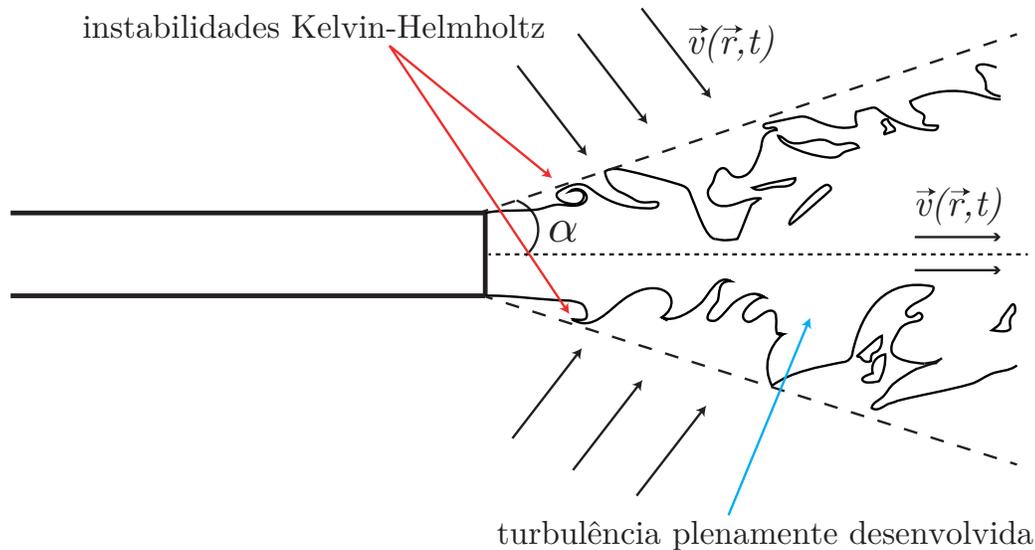


Figura 2.16: Representação esquemática de um jato turbulento. As linhas tracejadas delimitam a fronteira da região turbulenta e as setas representam a direção aproximada da velocidade ao longo do jato. Nesse caso, o escoamento no tubo não é turbulento, de modo que nas proximidades da saída o escoamento é laminar. Instabilidades hidrodinâmicas resultam das forças de cisalhamento entre o fluxo e o ar estagnado (instabilidades de Kelvin-Helmholtz), conduzindo à turbulência plenamente desenvolvida.

2.5.3 Método de análise em SIMS (íons)

Como observado na seção 2.3.2, sempre que o EMQ é utilizado para medir um espectro de massa, é necessário selecionar a energia da partícula que será admitida. Uma estratégia para determinar a energia ótima consiste em medir a FDEI das espécies de interesse, em uma aquisição imediatamente anterior. A figura 2.17 mostra um exemplo de medidas da FDEI das espécies com $m/Z = 40$ Th, correspondendo inequivocamente ao Ar^+ . A medida foi realizada na condição em que a potência aplicada era de 100 W, o fluxo total da mistura Ar- O_2 igual a 5 SLM, com uma composição de 1% de O_2 .

O objetivo deste exemplo é mostrar um entre muitos casos em que a média da FDEI muda em função da distância com relação ao lançador. Por causa desse fenômeno, na maior parte dos casos não existe um ponto fixo na grade de energia que sempre resulte em contagem máxima. Fixar um ponto na grade para medida é, portanto, especialmente problemático, pois pode conduzir a resultados enganosos.

Uma possível solução para essa dificuldade teria sido o ajuste da energia para cada espécie em cada um dos experimentos. Na prática, essa solução não era viável. A solução adotada foi estimar o fluxo dos íons como a soma da FDEI, isto é,

$$Y_\alpha^a = \sum_i F_\alpha(\epsilon_i) , \quad (2.36)$$

onde Y_α^a é a soma das contagens da FDEI da espécie α e $F_\alpha(\epsilon_i)$ é a taxa de contagem no intervalo de energia $\epsilon_i + \Delta\epsilon$. Essa grandeza é pressuposta proporcional ao fluxo (partículas por unidade de área e por unidade de tempo) \mathbf{j}_α da espécie α através do orifício do EMQ,

$$\mathbf{j}_\alpha \cdot \hat{n} = N_\alpha \int f_\alpha(\mathbf{v}) v \cos \theta d\Omega v^2 dv , \quad (2.37)$$

onde N_α e $f_\alpha(\mathbf{v})$ são, respectivamente, a densidade e a função distribuição de velocidades da espécie α e θ é o ângulo entre a velocidade e o versor normal \hat{n} à superfície de detecção. O ângulo θ assume valores entre 0 e $\pi/2$, ou seja, a integração é feita sobre o semiplano infinito definido pela superfície de detecção. No limite em que a distribuição é totalmente isotrópica, o fluxo será expresso como

$$\mathbf{j}_\alpha \cdot \hat{n} = \frac{N_\alpha}{4} \int v f(v) 4\pi v^2 dv = \frac{N_\alpha}{4} \langle v \rangle_\alpha . \quad (2.38)$$

No outro extremo, isto é, no limite em que a velocidade é “totalmente” anisotrópica, isto é, todas as partículas estão orientadas na mesma direção, então

$$\mathbf{j}_\alpha \cdot \hat{n} = N_\alpha v_\alpha \cos \theta . \quad (2.39)$$

Como as medidas experimentais são proporcionais ao fluxo, elas não só dependem da densidade N_α , mas também da distribuição de velocidade no orifício de amostragem. No caso em que essas partículas estiverem em equilíbrio térmico e ao mesmo tempo a influência do campo da bainha formada entre o plasma e a superfície de amostragem for desprezível, então a expressão (2.38) pode ser utilizada para estimar o fluxo esperado. Já no caso em que a influência da bainha é mais importante, e o campo suficientemente intenso para produzir uma distribuição fortemente

anisotrópica, então a expressão (2.38) é uma aproximação para o fluxo esperado. No caso geral, vale a expressão (2.37).

Uma outra grandeza que será utilizada na análise experimental é a contagem relativa Y_α^r , calculada como a razão entre Y_α^a e a soma das contagens em um subconjunto arbitrário de espécies,

$$Y_\alpha^r = \frac{Y_\alpha^a}{\sum_\beta Y_\beta^a}. \quad (2.40)$$

A soma em β é feita sobre todas as espécies do subconjunto, incluindo α . O subconjunto é escolhido arbitrariamente dentre as espécies para as quais há medidas disponíveis.

Uma desvantagem da análise baseada nas equações (2.36) e (2.40) é a impossibilidade de abarcar todas as espécies formadas no plasma. Embora a FDEI de várias espécies tenham sido mensuradas, na prática não foi possível abrangê-las todas. Um ou outro caso de interesse em que a espécie não teve sua FDEI medida será referida por meio dos espectros de massa à energia constante.

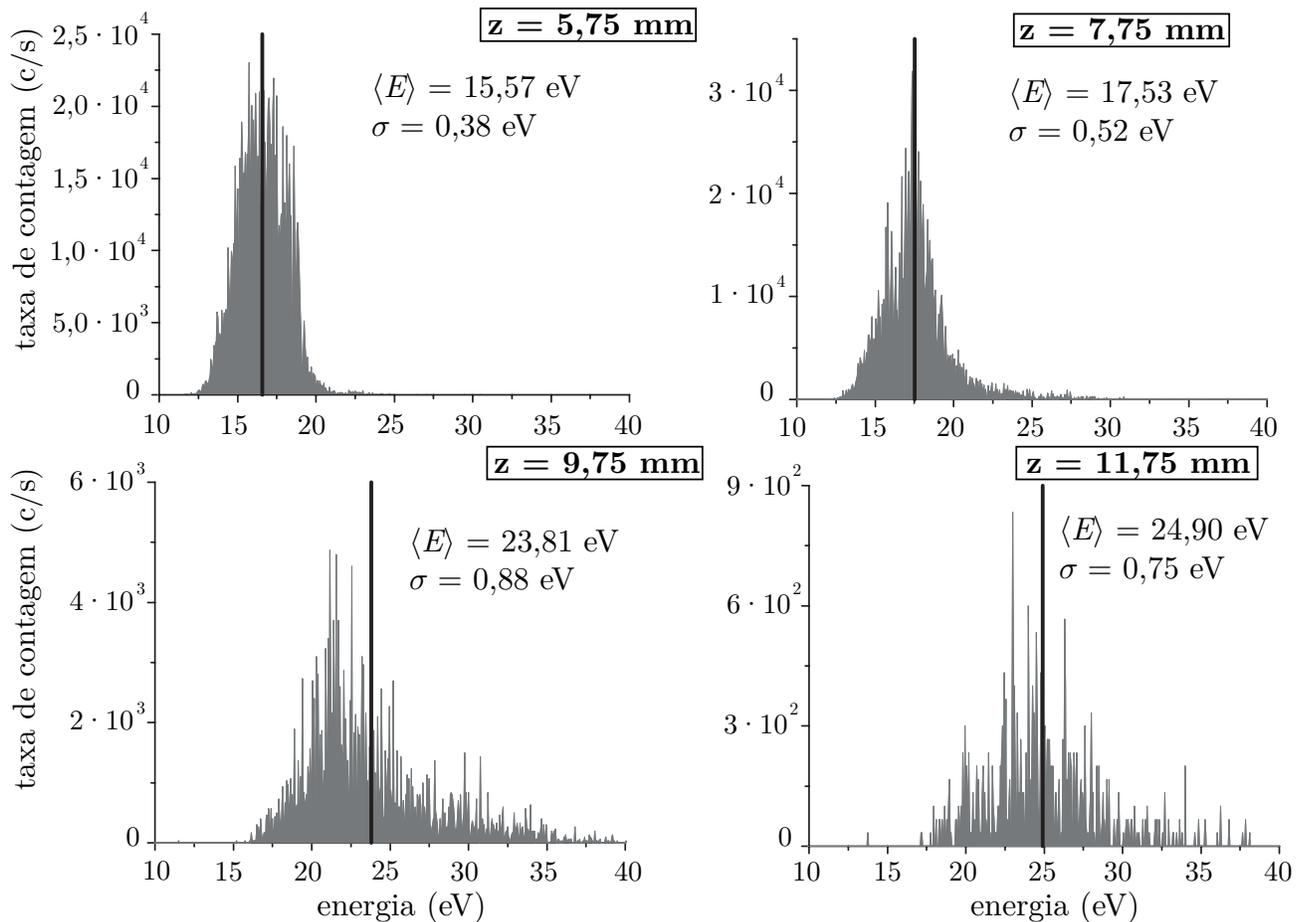


Figura 2.17: FDEI das partículas positivas para as quais $m/Z = 40$ Th. Nesse caso, essas partículas correspondem inequivocamente ao Ar^+ . As FDEIs foram medidas quando a potência aplicada era de 100W e tendo sido utilizada uma mistura de Ar-O_2 a uma composição 99:1 e fluxo total de 5 SLM. Os valores médios da energia $\langle E \rangle$ e desvio padrão amostral σ também estão apresentados na figura. A linha vertical destacada em negrito indica o valor da energia média.

As energias médias apresentadas na série de gráficos da figura 2.17 correspondem a um valor duas ordens de grandeza acima da temperatura esperada $T \approx 1000K = 0,086$ eV. Isso pode ser explicado tanto em razão do excesso de energia resultante das reações exotérmicas quanto em razão da energia adquirida através da bainha. Outros autores *et al* (Bruggeman, Iza, Lauwers & Gonzalvo 2010) também relataram a ocorrência de energias médias elevadas na FDEI medida em plasmas à pressão atmosférica utilizando o mesmo aparato e um orifício de amostragem cujo diâmetro também era $100 \mu\text{m}$. Eles relataram que, utilizando um orifício de $20 \mu\text{m}$, a energia média da FDEI diminui para valores comparáveis aos valores esperados de uma distribuição de equilíbrio térmico. De fato, se o comprimento da bainha for aproximadamente igual ao diâmetro do orifício de amostragem, os íons positivos vão atravessar uma região de queda catódica aproximadamente não colisional, adquirindo portanto energias próximas à diferença de potencial entre o plasma e a superfície de admissão.

O comprimento l_g da bainha na região de queda catódica pode ser estimado no caso não-colisional, ou seja, no caso em que as colisões dos íons podem ser desconsideradas. Sua expressão analítica é (Moisan & Pelletier 2006)

$$l_g = \frac{2^{5/4}}{3 \exp(-\frac{1}{4})} \lambda_D \left[\frac{e(\phi_p - \phi_0)}{k_b T_e} \right]^{3/4}, \quad (2.41)$$

onde ϕ_p é o potencial do plasma e ϕ_0 o potencial do eletrodo. A dedução desse expressão também faz a suposição de que a velocidade dos íons v_p no plasma é muito menor do que a velocidade que adquirem ao chegar ao orifício v_c e que além disso os elétrons estão em equilíbrio com o campo, de modo que $n(x) = n_g \exp(-e(\phi_g - \phi(x))/k_b T_e)$. Nessa aproximação, o termo $\Delta u_p = e(\phi_g - \phi_0)$ corresponde à energia que os íons adquirem na bainha. Esse valor pode variar de experimento para experimento, sendo tipicamente da ordem de 10 eV. Considerando um caso típico em que $T_e = 1$ eV e $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, o valor estimado para o comprimento da bainha é $l_g \approx 4,2 \mu\text{m}$.

Para determinar se o valor encontrado é consistente como a hipótese de bainha não colisional, é necessário compará-lo com o livre caminho médio $l = (\sqrt{2}N\sigma)^{-1}$, onde σ representa a seção de choque total de todos os processos de colisão dos íons com as espécies neutras. Na aproximação de gás ideal, N pode ser expresso em função da pressão p como $n = p/k_b T$ e a seção de choque σ pode ser estimada no modelo de esfera rígida como $\sigma = \pi d^2$, adotando-se como diâmetro da esfera d o raio de Van der Waals da molécula ($d=188$ pm no caso do Ar). Dessa forma, o livre caminho médio pode ser escrito como

$$l = \frac{k_b T_g}{\sqrt{2} p \pi d^2}. \quad (2.42)$$

Como o comprimento da bainha é muito menor do que o diâmetro do orifício, cujo valor é $100 \mu\text{m}$, a aceleração dos íons ocorre em uma região de pressão inferior à pressão atmosférica. Estimando essa pressão em $p_1 = 10^3$ Pa e utilizando os mesmos parâmetros utilizados na estimativa anterior, o valor obtido foi $l \approx 58 \mu\text{m}$. Nesse caso, a razão l_g/l é aproximadamente 0,1, o que significa que a chance do íon colidir é uma em dez. Isso mostra que as colisões não desempenham um papel tão importante na região de queda catódica, o que é consistente com a hipótese feita inicialmente. Portanto, será assumido daqui em diante que a queda catódica não altera significativamente a

composição iônica inicial do plasma na região limite entre a bainha e o plasma propriamente dito.

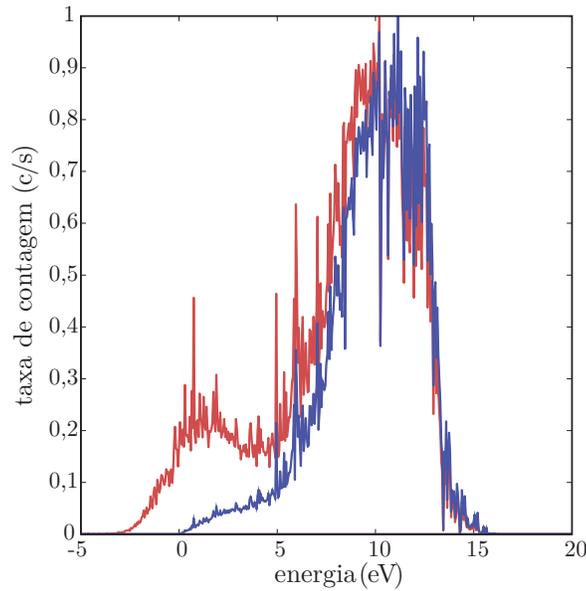


Figura 2.18: Em vermelho, FDEI bruta normalizada das partículas para as quais $m/Z = 80$ Th, que correspondem inequivocamente ao Ar_2^+ . As condições experimentais eram: potência aplicada de 50 W e fluxo de 2,5 SLM da Ar puro. A medição foi realizada na posição $z = 5,75$ mm e a uma distância radial do centro da coluna de aproximadamente $250 \mu\text{m}$. Em azul, a FDEI normalizada e corrigida por meio da expressão (2.43).

Correção às FDEIs em baixas energias

A sensibilidade do EQM no modo SIMS depende da energia inicial da partícula amostrada. Isso ocorre pois a transmitância do filtro eletrostático depende do ângulo de incidência da partícula. Quanto menor a energia, maior será o ângulo sólido subentendendo as direções de incidência que serão efetivamente transmitidas. Por esse motivo, a FDEI bruta pode possuir, em alguns casos, um pico na vizinhança do valor nulo (ver figura 2.18). Para descontar esse efeito, as distribuições brutas foram normalizadas pelo ângulo sólido de admissão, que é uma função da energia

$$F_{\alpha}(\epsilon_i) = \frac{F_{\alpha}^r(\epsilon_i)}{\Omega(\epsilon_i)} = \frac{F_{\alpha}^r(\epsilon_i)}{2\pi(1 - \cos\theta_i)}, \quad (2.43)$$

onde $F_{\alpha}^r(\epsilon_i)$ é a taxa de contagem bruta no intervalo de energia $\epsilon_i + \Delta\epsilon$ e θ_i é o ângulo efetivo de admissão, que depende da energia. A variação do ângulo θ_i com a energia foi determinada por (Hamers et al. 1998) utilizando uma simulação numérica em uma configuração idêntica à adotada neste trabalho. Os resultados dessa simulação podem ser expressos com boa aproximação por meio da fórmula

$$\theta_i = \frac{\pi}{180} \cdot (A \cdot \epsilon_i^{-a}), \quad (2.44)$$

onde θ_i está em radianos e ϵ_i em eV e $A = 5,821$ e $a = 0,51031$. A figura 2.18 mostra um exemplo de FDEI bruta e da mesma distribuição após a aplicação da correção.

2.5.4 Interpretação dos resultados SIMS

Variação axial dos íons positivos

As figuras 2.19 e 2.20 mostram os resultados em duas condições físicas que apenas diferem pela potência aplicada. Em ambos os casos, se observa que a contagem associada aos íons derivados das espécies do ar circundante aumenta com a coordenada axial, atinge um valor máximo e depois diminui. Isso ocorre pois as regiões da coluna do plasma mais distantes do orifício de emissão do jato tem maior concentração de espécies externas, que se difundem para dentro da coluna. Os íons ou estados metastáveis do Ar, formados nas região mais puras da descarga, reagem eficazmente com as espécies do ar circundante (ver tabela 2.7). O fluxo do Ar^+ e o fluxo total, por sua vez, diminuem com a coordenada axial, o que pode ser relacionado com uma diminuição do grau de ionização do plasma e da densidade eletrônica com a distância. Essa diminuição se deve, simultaneamente, à perda de energia do campo, aos processos de recombinação iônica e ao amortecimento da FDEE. A importância de cada um desses fatores varia em função das condições físicas, *i.e.*, fluxo, potência e umidade relativa.

Há uma diferença importante entre as duas condições. No caso em que a potência é 100 W, o fluxo dos íons moleculares N_2^+ e O_2^+ é sempre superior ao fluxo das espécies atômicas correspondentes, N^+ e O^+ . Em 150 W, essa relação se inverte, no intervalo de coordenadas mais próximo ao lançador (ou próxima à origem). Em ambos os casos, se observa que a partir de um determinado valor da coordenada axial o fluxo dos íons atômicos diminui apreciavelmente com relação ao fluxo dos íons moleculares correspondentes. No segundo caso, há, a partir desse ponto, uma inversão da importância relativa entre íons atômicos e moleculares de uma mesma composição elementar.

De modo geral, essas observações podem ser interpretadas sob a ótica do efeito térmico. A temperatura do gás na região da coluna do plasma próxima do lançador é mais elevada do que a temperatura na ponta, onde ocorre a transição térmica de um meio, o plasma, para outro meio, o ar circundante. Ao mesmo tempo, na ponta do plasma a densidade eletrônica é menor e, portanto, o calor dissipado por efeito Joule também. É de se esperar, portanto, que na região quente da coluna do plasma a taxa de dissociação das espécies moleculares seja mais importante. Por outro lado, à medida que a temperatura diminui no fim da coluna, a taxa de dissociação diminui em comparação com a taxa de recombinação. Embora a relação entre a concentração atômica e iônica de uma determinada espécie monoatômica não seja tão simples, elas devem seguir, *grasso modo*, a mesma tendência.

E como explicar a diferença do grau de dissociação entre os dois casos considerados? Ao aumentar a potência, maior quantidade de energia deve ser transmitida ao meio. Considerando que as perdas de energia fora do plasma (*e.g.* aquecimento do *surfatron*, perdas de energia no processo de transmissão *etc*) não mudam de um caso para o outro e que o comprimento do plasma permanece constante (isso é observado experimentalmente nessas mesmas condições), então, quanto maior for a potência aplicada, maior quantidade de calor será transmitido para o meio. Consequentemente, a temperatura será mais elevada e o grau de dissociação deve aumentar.

Antes de prosseguir a discussão, é importante ter em mente que pode haver vários processos relevantes para a formação dos íons em estudo. É difícil estabelecer a priori quais são esses

processos, pois a gama de possibilidades é bastante ampla. Recentemente, durante a fase de realização dos experimentos aqui descritos, foi publicado um estudo que relatou os resultados de uma simulação dos processos físico-químicos em um jato de plasma, em condições muito parecidas com as estudadas neste trabalho, incluindo um total de 1880 reações e 84 espécies (Gaens & Bogaerts 2013). Com base nos resultados, os autores do trabalho destacaram as reações mais importantes. Foram reproduzidos na tabela 2.7 as reações correspondentes aos íons que tiveram os fluxos mensurados. Esse conjunto servirá como referência para a discussão que se segue. No entanto, é importante chamar a atenção para o fato de que ainda existe uma incerteza apreciável com relação ao valores de vários coeficientes reacionais de processos cruciais e até mesmo com relação às próprias reações que de fato podem desempenhar um papel importante. Por causa dessas incertezas nas taxas de reação, existe a possibilidade de que a importância de alguns efeitos esteja subestimada ou superestimada. Não seria exagero afirmar também que, talvez, processos cruciais nem mesmo tenham sido identificados, isto é, que alguma peça do “quebra-cabeças” ainda esteja ausente.

A tabela 2.7 também inclui a compilação dos coeficientes reacionais proposta em (Gaens & Bogaerts 2013). Esses valores foram incluídos na tabela apenas como uma referência das ordens de grandeza. De qualquer forma, deve-se ter em conta que esses coeficientes, em vários casos, foram determinados experimentalmente apenas para uma faixa estreita ou até mesmo apenas um valor de temperatura, que muitas vezes não corresponde à temperatura típica dos plasmas em estudo.

A formação dos íons, na grande maioria dos casos, ocorre através de três tipos de processo: transferência de carga, ionização *Penning* ou ionização por impacto eletrônico (tabela 2.7). Dependendo da espécie em questão um ou outro desses processos pode estar ausente. Nas subseções seguintes, cada processo de formação das espécies iônicas estudadas serão analisadas caso a caso, tendo em vista a sua consistência qualitativa com os resultados experimentais.

Prosseguindo a análise mais geral dos resultados experimentais, considere-se agora os gráficos 2.21 e 2.22. Nesse caso, a potência foi mantida fixa, em 100 W, mas o fluxo foi alterado para 7,5 SLM e 10 SLM. A primeira diferença que chama a atenção é a maior percentagem dos íons N_2^+ e O_2^+ , na posição mais próxima ao lançador ($z \sim 6$ mm), com relação aos casos em que o fluxo é menor. Essa observação é consistente com a hipótese de que nessas condições do fluxo o jato é turbulento e, portanto, deve favorecer o arrasto do ar circundante para dentro do plasma⁴.

Outra observação interessante é o menor grau de dissociação do O_2^+ em O^+ . Como a temperatura do gás é tanto menor quanto maior o fluxo, *ceteris paribus* (mantidos os outros parâmetros constantes), reforça-se a hipótese de que o grau de dissociação tem uma dependência direta com a temperatura. O mesmo é verdade para o caso da dissociação N_2^+ em N^+ . No entanto, nesse caso, a diferença só é apreciável em 10 SLM. Essa diferença entre o nitrogênio e o oxigênio é contra-intuitiva, na medida em que a energia de ligação do N_2 , $\epsilon_b=9,79$ eV, é apreciavelmente superior à energia de ligação do O_2 , $\epsilon_b=5,15$ eV.

⁴É importante ter em vista que, no outro extremo, quando o fluxo é muito baixo, o plasma pode atingir mais facilmente temperaturas mais elevadas. Ao mesmo tempo, a relação entre o tempo de residência e o tempo característico de difusão deve aumentar, de modo que o arrasto das partículas por difusão será muito importante. Esses efeitos foram observados e descritos recentemente por (Rincon, Munoz & Calzada 2014).

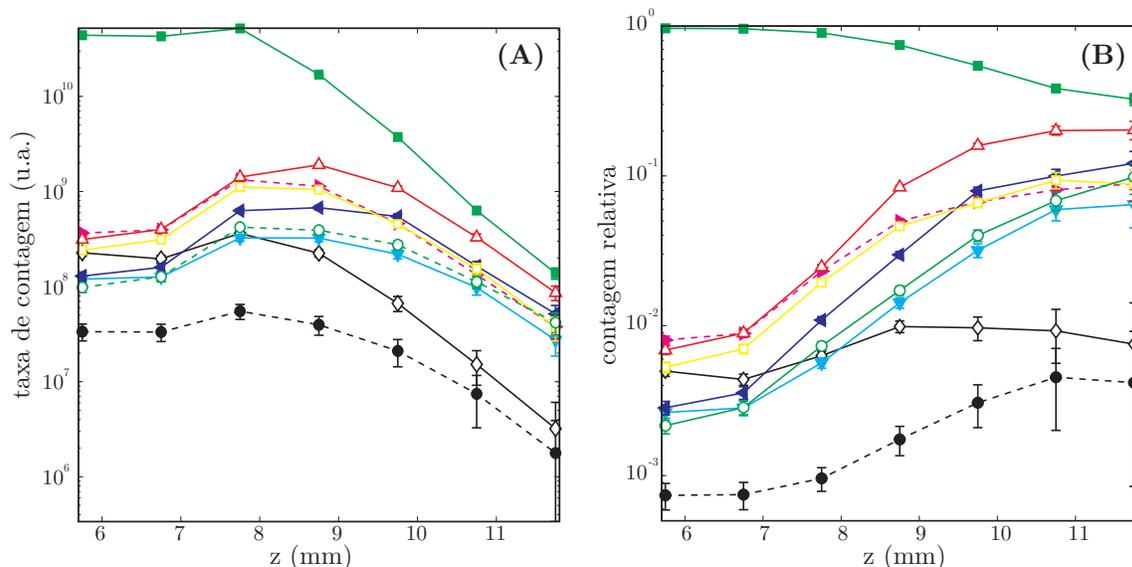


Figura 2.19: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) das espécies positivas em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 100 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar^+ ; (Δ) N_2^+ ; (\blacktriangleright) H_2O^+ ; (\square) N^+ ; (\blacktriangleleft) O_2^+ ; (\blacktriangledown) O^+ ; (\circ) NO^+ ; (\diamond) ArH^+ ; (\bullet) OH^+ .

Uma outra característica que chama atenção é o fato de o perfil da taxa de contagens do Ar^+ apresentar um valor máximo no caso em que o fluxo era de 7,5 SLM. Esse efeito pode estar correlacionado com um máximo na densidade eletrônica, que também foi observado experimentalmente nessa região do plasma, nos casos em que o fluxo era elevado (capítulo 3, seção 3.4.2). Também no caso em que a potência era de 30 W e o fluxo de 5 SLM (figura 2.25) o mesmo efeito foi observado. Ao mesmo tempo, a densidade eletrônica nas mesmas condições apresentou uma tendência semelhante (seção 3.4.2, figura 3.18). De qualquer modo, é difícil descartar a possibilidade de que tenha ocorrido alguma alteração na condição de alinhamento do jato com relação ao orifício de entrada durante a realização do experimento. Mesmo assim, os experimentos nas condições de potência de 30 W e fluxo de 5 SLM pertencem ao **grupo B**, em que o erro de alinhamento foi minimizado por meio do posicionador micrométrico.

As figuras 2.23 e 2.24 mostram os resultados na condição em que a potência aplicada e fluxos eram os mesmos, 100 W, e 2,5 SLM, mas diferiam na composição da mistura Ar- O_2 , na proporção 99:1 em um caso e 98:2 no outro. Nessas condições, observou-se que o fluxo do O_2^+ e O^+ eram maiores do que o das outras espécies na região da coluna mais próxima ao lançador. Essa observação é evidentemente consistente com o fato de que agora uma pequena porcentagem do O_2 está presente na mistura do gás desde o ponto de emissão do jato.

Mais uma vez observou-se que o fluxo dos íons atômicos N^+ e O^+ era mais elevado do que o dos íons moleculares correspondentes. Também nesse caso, como revelaram as medidas por EOE, a adição do O_2 teve o efeito de produzir um aumento apreciável na temperatura média no plasma (seção 3.4.2, figura 3.21). Como no caso anterior, a relação entre o fluxo do O^+ e do O_2^+ é maior do que no caso do nitrogênio. Em ambos casos, há uma inversão na relação entre os fluxos a partir de uma determinada posição, o que, mais uma vez, está associado à diminuição da temperatura no final da coluna e o aumento da taxa de re-associação e recombinação do íon atômico.

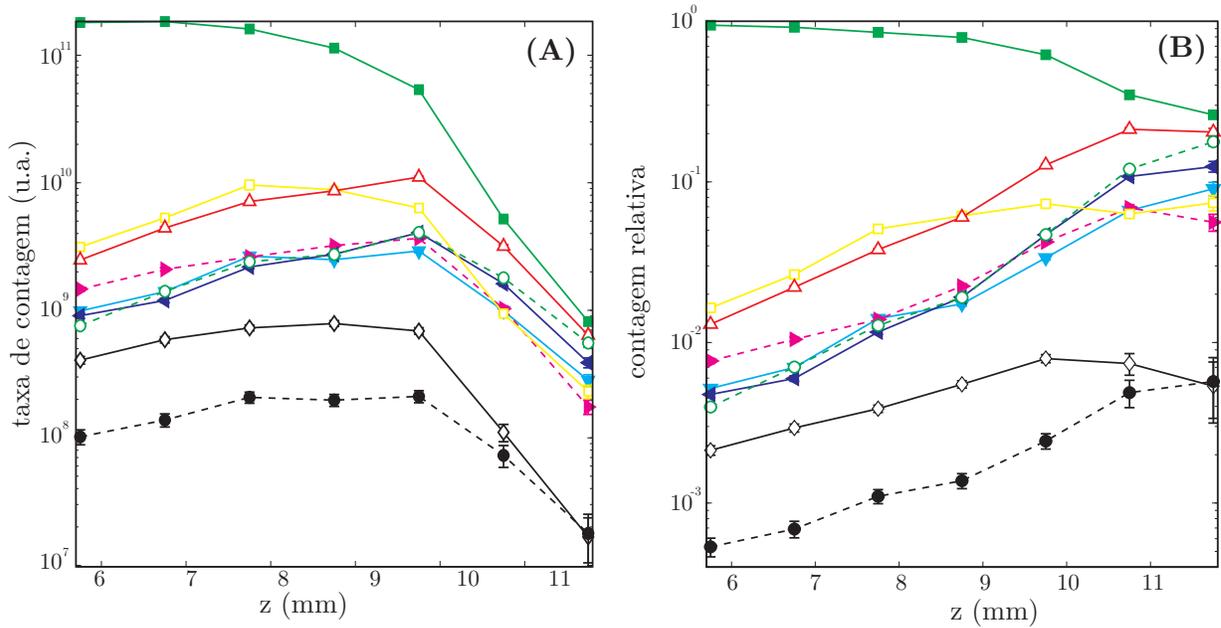


Figura 2.20: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 150 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (\blacksquare) Ar⁺; (\triangle) N₂⁺; (\blacktriangleright) H₂O⁺; (\square) N⁺; (\blacktriangleleft) O₂⁺; (\blacktriangledown) O⁺; (\circ) NO⁺; (\diamond) ArH⁺; (\bullet) OH⁺.

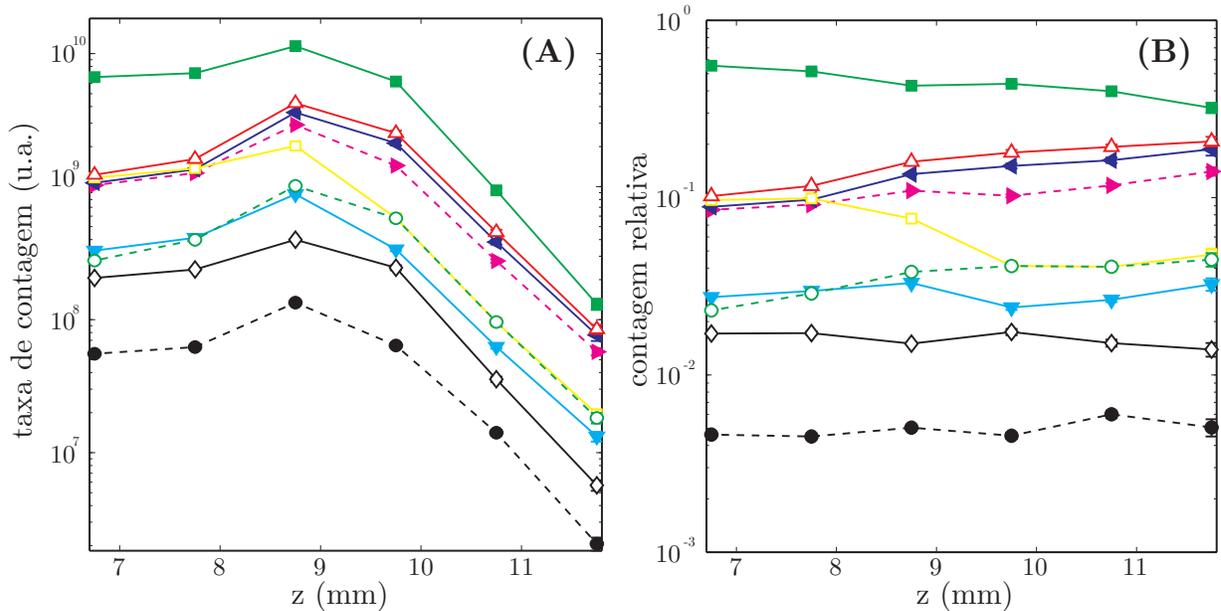


Figura 2.21: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada de 100 W e fluxo de Ar igual a 7,5 SLM. Íons considerados: (\blacksquare) Ar⁺; (\triangle) N₂⁺; (\blacktriangleright) H₂O⁺; (\square) N⁺; (\blacktriangleleft) O₂⁺; (\blacktriangledown) O⁺; (\circ) NO⁺; (\diamond) ArH⁺; (\bullet) OH⁺.

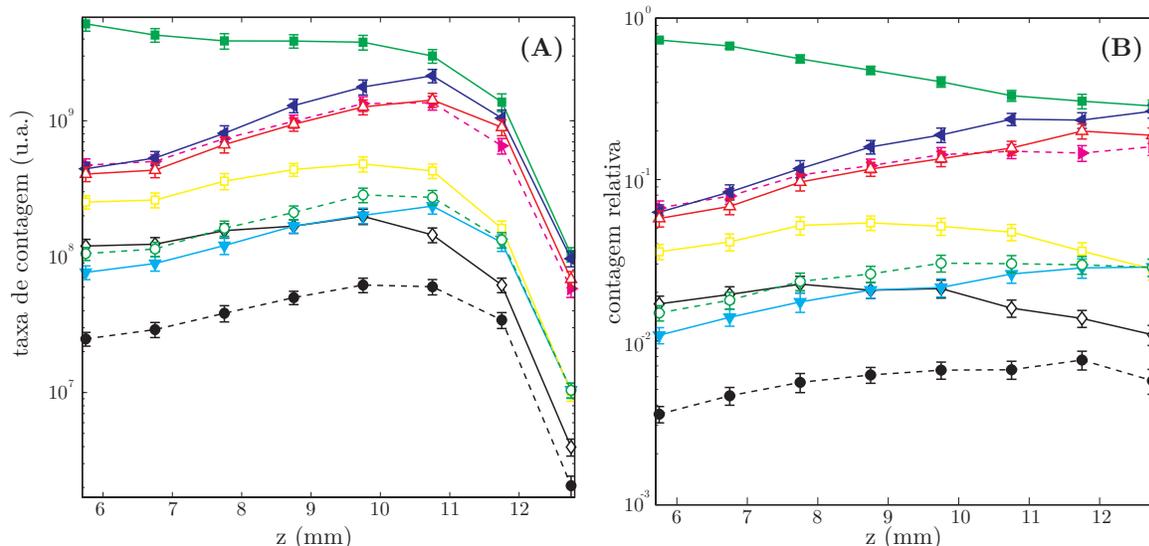


Figura 2.22: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo de Ar igual a 10 SLM. Íons considerados: (■) Ar^+ ; (Δ) N_2^+ ; (\blacktriangleright) H_2O^+ ; (\square) N^+ ; (\blacktriangleleft) O_2^+ ; (\blacktriangledown) O^+ ; (\circ) NO^+ ; (\diamond) ArH^+ ; (\bullet) OH^+ .

A figura 2.25 mostra o perfil axial do fluxo dos íons positivos na condição em que a potência era de 30 W e o fluxo de 5 SLM. Essa é uma condição de especial interesse, tendo sido escolhida para os tratamentos em biomassa devido a sua baixa temperatura e alta densidade eletrônica. Nesse caso, valem as mesmas considerações feitas no caso em que a potência era de 100 W e o fluxo de 7,5 SLM.

Esse experimento pertence ao **grupo B**, em que também foram amostrados os íons Ar_2^+ , o hidrônio e o cluster $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. O íon molecular do argônio é, depois do íon atômico, a espécie dominante no ponto mais próximo ao lançador. À medida que o fluxo dos íons associados às espécies provenientes do ar aumenta, o fluxo do íon molecular diminui apreciavelmente. A razão para esse efeito pode estar relacionada com a reação de transferência de carga com o O_2 e o H_2O (reação R2, R12 e R14, tabela 2.7), que termina por dissociar o íon molecular.

Outro resultado interessante é a correlação que se observa na queda da contagem relativa entre os íons Ar_2^+ , ArH^+ e OH^+ , nas proximidades do lançador. De fato, um dos canais mais importantes de formação do ArH^+ , (reação R2), tem como reagente o Ar_2^+ . Os processos de formação do OH^+ não tem nenhuma relação direta com o Ar_2^+ . No entanto, todos os principais processos de formação do OH^+ tem como reagente o OH , e essa espécie, por sua vez, tem como canal de produção a reação (R2).

A figura 2.26 mostra as taxas de contagem do hidrônio e do primeiro cluster positivo da água, na mesma condição experimental. Um dos principais canais de formação do hidrônio envolvem o ArH^+ como reagente (reação (R29)). O outro canal de formação tem como reagente o íon H_2O^+ . Já o primeiro cluster positivo tem como principal canal de formação uma reação que envolve o hidrônio. Tendo em conta as tendências das curvas dessas espécies, apresentadas na figura 2.26, verifica-se que a correlação entre as curvas experimentais é consistente com a inter-relação entre os íons através das reações apresentadas na tabela 2.7.

Tabela 2.7: Principais reações de formação das espécies positivas, propostas por (Gaens & Bogaerts 2013).

#	Reação	A^a	B^a	C^a
Ar⁺ :				
(R1a)	$e + \text{Ar}^m \longrightarrow e + e + \text{Ar}^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
(R1b) ^g	$e + \text{Ar}_2^* \longrightarrow e + e + 2 \text{Ar}^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
ArH⁺ :				
(R2)	$\text{Ar}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArH}^+ + \text{OH} + \text{Ar}$	$4 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R3)	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArH}^+ + \text{OH}$	$3 \cdot 10^{-10}$	0	0
Ar₂⁺ :				
(R4) ^d	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + M \longrightarrow \text{Ar}_2^+ + M$	$2,5 \cdot 10^{-31}$	0	0
N₂⁺ :				
(R5)	$\text{N}_2 + \text{Ar}^+ \longrightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	$7 \cdot 10^{-12}$	0	0
(R6)	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{Ar}^m \longrightarrow \text{N}_2^+ + e + \text{Ar}^+$	$5 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R7)	$e + \text{N}_2(\text{A}) \longrightarrow e + e + \text{N}_2^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
N⁺ :				
(R8)	$e + \text{N}_2 \longrightarrow e + e + \text{N}^+ + \text{N}$			$\sigma(\epsilon)^b$
(R9)	$\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{N}(^2\text{D}) \longrightarrow \text{Ar} + \text{N}^+ + e$	$5 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R10)	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Ar} + \text{N}^+ + \text{N}$	$5 \cdot 10^{-12}$	0	0
H₂O⁺ :				
(R11)	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{N}_2$	$7 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R12)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}_2^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar} + \text{Ar}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	0	0
(R13)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar}$	$7 \cdot 10^{-10}$	0	0
O₂⁺ :				
(R14)	$\text{Ar}_2^+ + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ar} + \text{Ar} + \text{O}_2^+$	$1 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R15)	$\text{Ar}^+ + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ar} + \text{O}_2^+$	$7 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R16) ^f	$e + \text{O}_2 \longrightarrow e + e + \text{O}_2^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
O⁺ :				
(R17)	$\text{N}_2^+ + \text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}^+$	$7 \cdot 10^{-11}$	-0,2	0
(R18)	$e + \text{O} \longrightarrow e + e + \text{O}^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
OH⁺ :				
(R19)	$e + \text{OH} \longrightarrow e + e + \text{OH}^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
(R20)	$e + \text{OH}(\text{A}) \longrightarrow e + e + \text{OH}^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
(R21)	$\text{H}^+ + \text{OH} \longrightarrow \text{H} + \text{OH}^+$	$2 \cdot 10^{-9}$	0	0
(R22)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^+$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R23)	$\text{OH} + \text{N}_2^+ \longrightarrow \text{OH}^+ + \text{N}_2$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	0	0
NO⁺ :				

Continua na próxima página

Tabela 2.7 – continuação da página anterior

#	Reação	A^a	B^a	C^a
(R24)	$O^+ + N_2 + M \longrightarrow NO^+ + N + M$	$6 \cdot 10^{-29}$	-2	0
(R25)	$O_2^+ + N \longrightarrow NO^+ + O$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R26)	$O_2^+ + NO \longrightarrow NO^+ + O_2$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	0	0
(R27)	$e + NO \longrightarrow e + e + NO^+$			$\sigma(\epsilon)^b$
H_3O^+ :				
(R28)	$H_2O + H_2O^+ \longrightarrow H_3O^+ + OH$	$1,86 \cdot 10^{-9}$	0	0
(R29)	$H_2O + ArH^+ \longrightarrow H_3O^+ + OH$	$4 \cdot 10^{-10}$	0	0
$(H_2O)_2H^+$:				
(R30)	$H_3O^+ + H_2O \longrightarrow (H_2O)_2H^+$	$9,24 \cdot 10^{-10} \{2,54(T/300)^{-1/2} + 0,62\}$ ref. ^c		

^aOs valores de A , B e C correspondem aos parâmetros da expressão de Arrhenius para o coeficiente de reação, $k = A(T_g/300)^B \exp(-C/T_g)$. A unidade de A é (cm^3s^{-1}) para reações de segunda ordem e (cm^6s^{-1}) para reações de terceira ordem. A unidade de C é K. Os valores aqui tabelados foram extraídos da compilação de (Gaens & Bogaerts 2013) (ver texto). O fato de os valores de B e C serem nulos em vários casos não significa que o coeficiente reacional seja realmente constante em função da temperatura, mas apenas que sua real dependência com não foi determinada pelos trabalhos tomados como referência.

^bNo caso das reações por impacto eletrônico os coeficientes reacionais dependem da seção de choque e da distribuição de energia dos elétrons. Elas podem ser obtidas a partir da FDEE calculadas por meio da EBE.

^cCoefficiente de reação recomendado por (Sieck, Heron & Green 2000).

^dO símbolo M representa uma espécie qualquer presente no plasma que participe da reação de terceira ordem sem sofrer transformação.

^eA notação Ar^m representa os estados metaestáveis do Ar ou o excímero Ar_2^* .

^fInclua-se também como partícula alvo os estados metaestáveis do oxigênio molecular, $O_2(a^1\Delta_g)$ e $O_2(b^1\Sigma_g)$.

^gO processo de ionização do excímero é desconsiderado em (Gaens & Bogaerts 2013), mas representa um processo importante de criação de cargas no modelo proposto no capítulo 5 5.

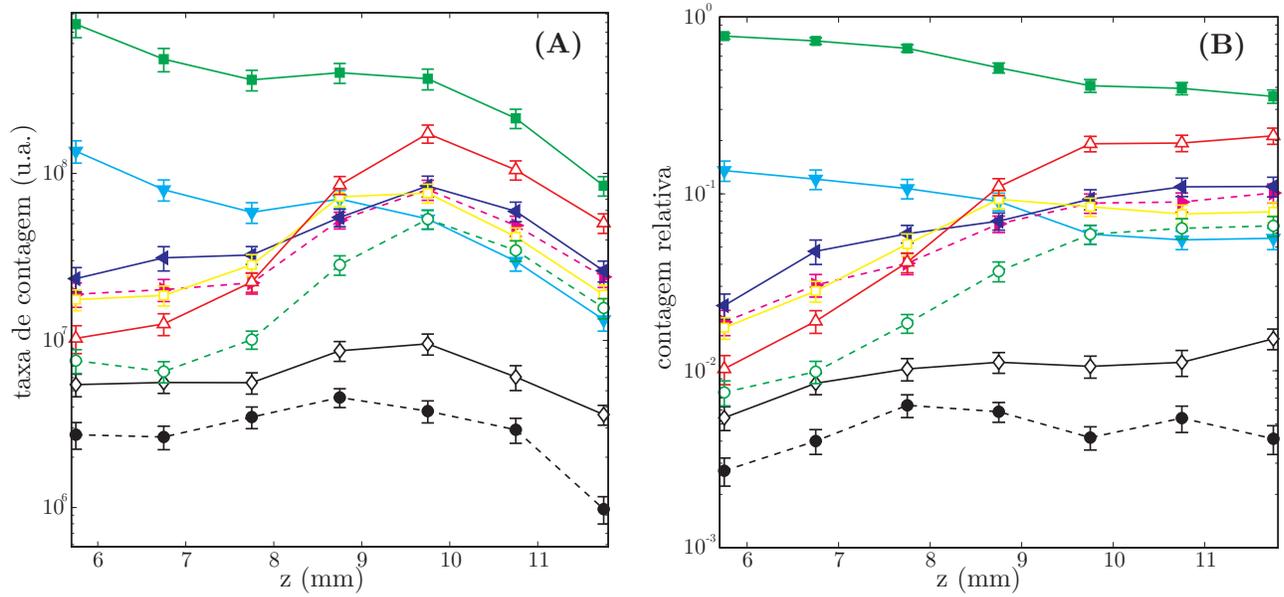


Figura 2.23: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo total da mistura Ar-O₂ igual a 2,5 SLM e na proporção 99:1. Íons considerados: (■) Ar⁺; (△) N₂⁺; (▶) H₂O⁺; (□) N⁺; (◀) O₂⁺; (▼) O⁺; (○) NO⁺; (◇) ArH⁺; (●) OH⁺.

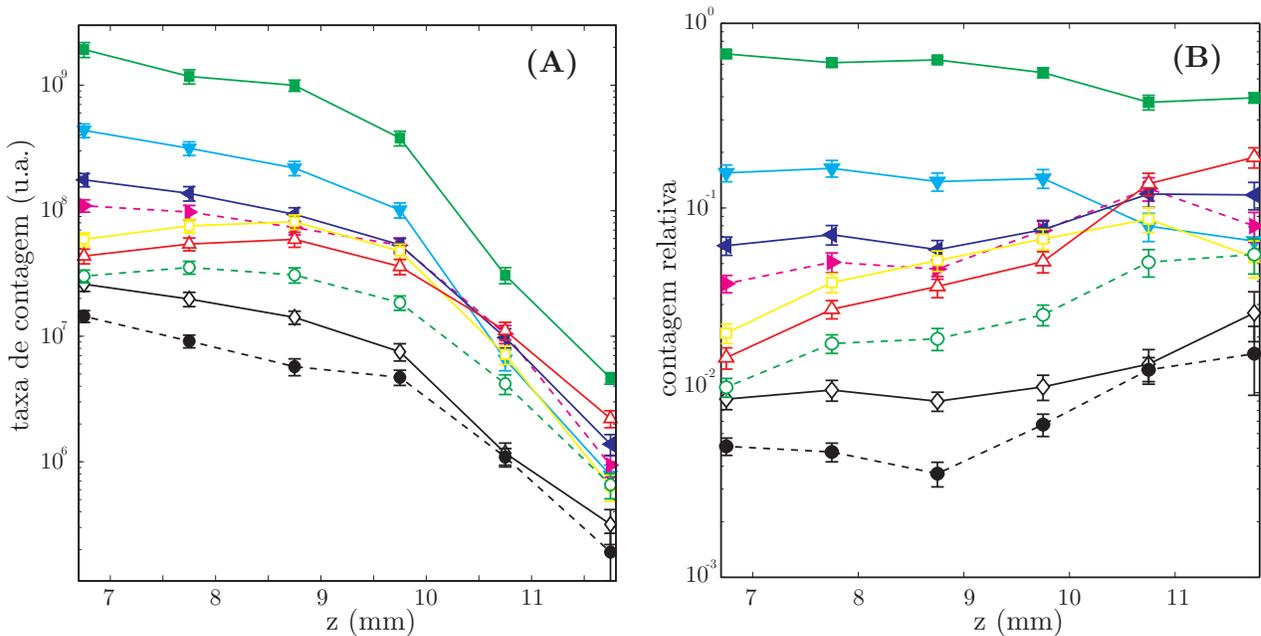


Figura 2.24: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 100 W e fluxo total da mistura Ar-O₂ igual a 2,5 SLM e na proporção 98:2. Íons considerados: (■) Ar⁺; (△) N₂⁺; (▶) H₂O⁺; (□) N⁺; (◀) O₂⁺; (▼) O⁺; (○) NO⁺; (◇) ArH⁺; (●) OH⁺.

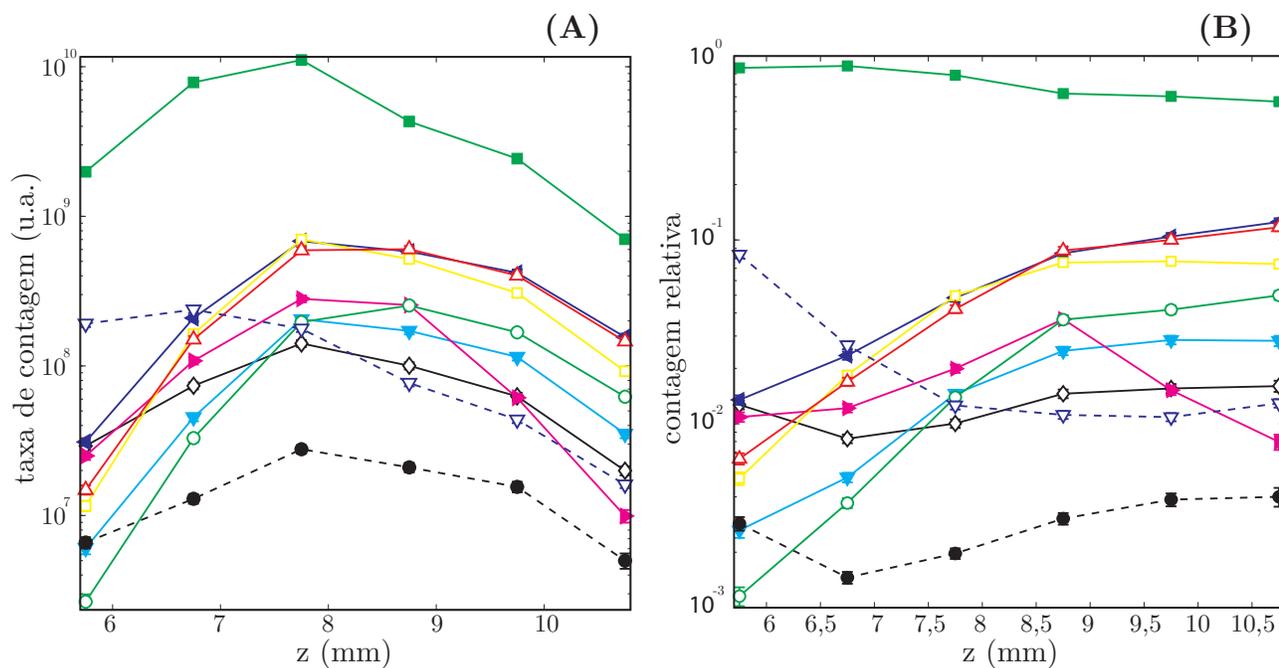


Figura 2.25: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: \blacksquare Ar^+ ; \blacktriangledown Ar_2^+ ; \blacktriangle N_2^+ ; \blacktriangleright H_2O^+ ; \square N^+ ; \blacktriangleleft O_2^+ ; \blacktriangledown O^+ ; \circ NO^+ ; \diamond ArH^+ ; \bullet OH^+ .

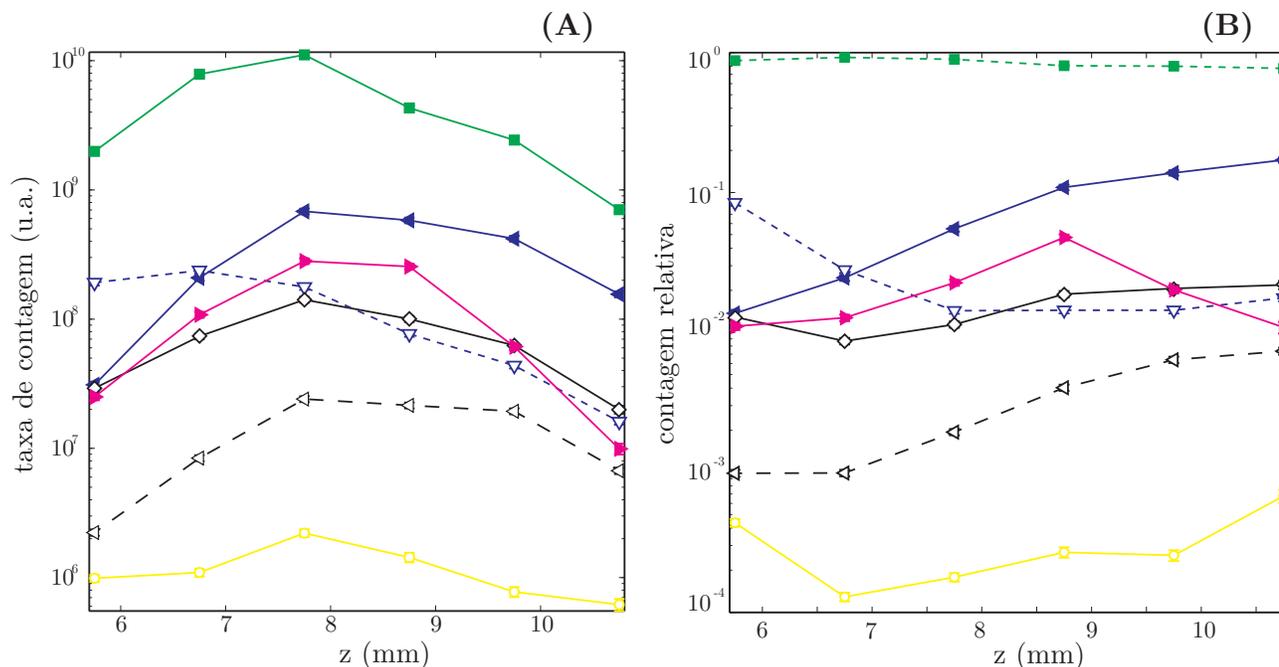


Figura 2.26: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada axial z para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Nesta figura, são incluídos os clusters iônicos $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ e $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. Íons considerados: \blacksquare Ar^+ ; \blacktriangledown Ar_2^+ ; \blacktriangleright H_2O^+ ; \circ $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$; \blacktriangleleft O_2^+ ; \diamond ArH^+ ; \triangleleft $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$.

Íons positivos pesados Ar^+ , Ar_2^+ e ArH^+

Os íons positivos derivados do argônio são dominantes na coluna do plasma. Destes íons, em todos os casos aqui estudados observou-se que o Ar^+ é o íon dominante. Como será demonstrado no capítulo 4, a FDEE nas condições típicas não é capaz de gerar uma taxa de ionização apreciável por impacto eletrônico com o alvo no estado fundamental, pois o limiar de ionização é muito elevado ($\epsilon_{th} = 15,76$ eV) e a temperatura média dos elétrons é ~ 1 eV. No entanto, os estados metaestáveis do Ar ou do excímero tem um limiar de ionização bem mais baixo ~ 4 eV e a sua concentração costuma ser suficientemente elevada para que a taxa de ionização seja determinada pelo processo (R1a e R1b).

Embora tenha sido observado em todos os casos estudados a predominância do íon Ar^+ , existe na literatura especializada uma noção quase consensual de que nas descargas de argônio em pressão atmosférica em baixas temperaturas ($T \lesssim 1000$ K), o dímero deveria ser o íon dominante. Na simulação de (Gaens & Bogaerts 2013), que considera um jato de plasma com temperatura e fluxo comparáveis às mesmas grandezas na condição em que a potência aplicada era de 30 W e o fluxo de 5 SLM, a densidade simulada do Ar_2^+ chega a ser quase três ordens de grandeza superior a do Ar^+ . Uma possível razão para isso pode ser a utilização de valores superestimados para o coeficiente da reação de associação atômica a três corpos. De fato, o valor do coeficiente utilizado por (Gaens & Bogaerts 2013), obtido por (Smith, Dean & Plumb 1972), é, a rigor, válido apenas para a temperatura de 300 K. No caso das reações a três corpos exotérmicas, os coeficientes de reação diminuem com a temperatura, o que poderia explicar a discrepância. No entanto, mesmo na simulação proposta nesse trabalho (seção 4.3 do capítulo 4), o mesmo coeficiente foi utilizado, e essa discrepância não foi encontrada.

Uma outra reação importante para a formação do dímero é a ionização do excímero Ar_2^* (R1b). Pelo modelo proposto no capítulo 5 esse processo tem um papel importante na criação de cargas para a sustentação da descarga.

Além disso, deve-se ter em conta que a presença das espécies do ar, como o H_2O e o O_2 , aumentam as perdas do Ar_2^+ por meio das reações de transferência de carga (R14) e (R29). Em todo caso, a simulação a que referimos acima leva em conta esses processos, o que parece indicar que o problema deve estar mesmo no coeficiente reacional de (R4).

O ArH^+ também está presente em todos os casos. As duas reações de formação, (R2) e (R3), são binárias e tem em comum o H_2O como reagente, sendo que no primeiro caso o parceiro de colisão é o Ar_2^+ , e no outro é o Ar^+ . Por causa da sua dependência com o H_2O , a taxa de contagem aumenta com a coordenada axial, até atingir um valor máximo no final da descarga. Em geral, a sua taxa de contagem é baixa em comparação com a dos outros íons positivos, com exceção do caso em que a descarga é bastante contraída (figura 2.28). Neste caso, o fluxo do Ar_2^+ no centro da descarga apresentou um valor mais elevado do que nas outras condições, o que parece indicar que o processo (R2) é crucial para a formação do ArH^+ .

Íons moleculares N_2^+ e O_2^+

Os íons positivos de N_2^+ são formados pelos processos (R5), (R6) e (R7) indicados na tabela 2.7. O processo (R5) envolve a transferência de carga do Ar^+ , o segundo processo (R6) é uma ionização Penning produzida pela interação dos estados metaestáveis do Ar ($\epsilon_{th} \sim 11,5$ eV) com

o estado metaestável $N_2(A)$ ($\epsilon_{th} = 10,79$ eV) e o terceiro processo é a ionização a partir do estado metaestável $N_2(A)$. Assim como no caso do Ar, o limiar de ionização no N_2 é elevado ($\epsilon_{th} = 15,5$ eV), de modo que a ionização a partir do estado fundamental não apresenta uma taxa significativa.

Na maior parte dos casos estudados, foram os fluxos de N_2^+ e O_2^+ que apresentaram a maior taxa de contagem, depois do Ar^+ . De acordo com as simulações de (Gaens & Bogaerts 2013), a concentração do N_2^+ em toda a extensão da coluna apresentou valores menores do que no caso do O_2^+ . Essa discrepância pode ser explicada pelo valor possivelmente subestimado do Ar^+ na simulação, pois o processo (R5) é proporcional à concentração do Ar^+ .

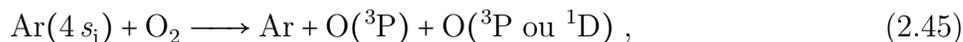
Já o íon O_2^+ pode ser formado por reações de transferência de carga com o argônio iônico e o dímero, (R14) e (R15), ou pela ionização a partir do estado fundamental ou dos estados metaestáveis do oxigênio molecular. Em geral, a taxa de contagem do oxigênio molecular iônico é elevada, sendo superior à do N_2^+ no caso em que o fluxo é muito elevado (figuras 2.22 e 2.21) ou quando o oxigênio molecular é adicionado à mistura (figuras 2.24 e 2.23). A simulação em (Gaens & Bogaerts 2013) prevê uma concentração média apreciável do O_2^+ , e nesse aspecto os resultados experimentais são consistentes com ela.

Íons atômicos N^+ e O^+

O íon N^+ pode ser produzido pela dissociação do N_2 por impacto eletrônico (R8), por ionização *Penning* do estado metaestável $N(^2D)$ pelo estado metaestável $Ar(^3P_2)$ (R9) ou pela transferência de carga dissociativa do Ar_2^+ para o N_2 (R10). Os resultados experimentais mostraram que esse íon tem uma taxa de contagem elevada em quase todos os casos estudados, sendo que, em algumas condições, apresentou valores mais elevados do que os do N_2 . Em todos esses casos, o maior grau de ionização está associado a uma temperatura mais elevada do meio. De fato, a produção do N^+ deve ser favorecida à medida que a temperatura do meio aumenta, pois a reação (R10) é endotérmica.

Já o íon O^+ pode ser produzido por transferência de carga em uma reação do oxigênio atômico com o N_2^+ (R17) ou por ionização por impacto eletrônico (R18). A reação (R17) é exotérmica, sendo portanto desfavorecida com o aumento da temperatura do meio. No entanto, existem reações endotérmicas de dissociação do oxigênio molecular, como a dissociação térmica, que são favorecidas à medida em que a temperatura do meio aumenta. Isso explicaria a observação de fluxos mais elevados de O^+ nas condições em que a descarga estava mais aquecida (figuras 2.20, 2.24, 2.23 e 2.28).

Além disso, a reação de dissociação molecular do oxigênio por impacto com os estados $4s$ do Ar,

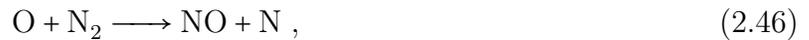


é bastante eficiente, e foi demonstrado que, pelo menos em descargas em pressões intermediárias, o grau de dissociação do oxigênio molecular é uma função crescente da porcentagem de argônio e também da pressão (Kutasi, Guerra & Sá 2010). Extrapolando esse resultado para o caso da pressão atmosférica, seria natural esperar um grau de dissociação elevado do oxigênio molecular, pelo menos no caso em que uma pequena porcentagem de O_2 é adicionada à mistura.

Íon molecular NO⁺

Os íons moleculares NO⁺ podem ser formados pelas reações (R24), (R25), (R26) e (R27). A molécula neutra, NO, tem um papel importante em aplicações médicas e biológicas e por isso sua produção em plasmas tem sido muito estudada (Graves 2012). Embora não seja possível inferir univocamente a presença do NO a partir das medidas do fluxo de NO⁺, duas das reações de formação do íon molecular envolvem o monóxido de nitrogênio (R26 e R27). Portanto, a presença do íon molecular implica em uma probabilidade significativa de que no meio haja também NO em concentrações não desprezíveis.

Os gráficos das taxas e das contagens mostram que a importância relativa do NO⁺ também aumenta em função da coordenada axial, atinge um máximo e depois decresce. É um resultado esperado, na medida em que o NO⁺ é formado a partir de espécies provenientes diretamente ou indiretamente do ar circundante. Observou-se que a taxa de contagem relativa desse íon relativo era menor nos casos em que o fluxo é mais elevado. As reações (R24), (R25) e (R26) são exotérmicas e portanto não são favorecidas com o aumento da temperatura. Por outro lado, as reações de formação do NO neutro, *e.g.*,



dependem da existência no meio de átomos N e O. Como discutido anteriormente, a concentração dessas espécies atômicas será tanto maior quanto maior a temperatura do meio. Por essa razão, a taxa de formação do NO, na região próxima ao fim da coluna, será maior se houver uma concentração maior de átomos disponíveis, o que ocorre tanto mais intensivamente quanto mais elevada for a temperatura na região da coluna próxima ao lançador. Como a taxa de reação do NO⁺ depende do NO pelas reações (R26) e (R27), então a concentração do íon molecular também deve aumentar nessas condições, contanto que a densidade eletrônica permaneça aproximadamente constante. Como exemplo, pode-se tomar o caso da descarga na condição em que a potência aplicada era de 150 W e o fluxo de 5 SLM (figura 2.20) em comparação com um caso de potência aplicada menor, 100 W, e fluxo mais elevado, 10 SLM (figura 2.22). O fluxo relativo do NO⁺ é muito maior no primeiro caso.

Íons positivos “exóticos”

O espectro de massa revelou em algumas condições e posições específicas da coluna picos que podem ser atribuídos a íons “exóticos”, como os clusters ArH₂O⁺, Ar(H₂O)₂⁺ e os íons moleculares ArN⁺, Ar₂H⁺ e N₄⁺ (ver figura 2.31). A contagem relativa desses íons é maior na ponta ou na borda da coluna. Isso ocorre pois as taxas efetivas das reações de clusterização aumentam em regiões de baixa temperatura. Ao mesmo tempo, as espécies dissociadas no núcleo da coluna do plasma fornecem as espécies ionizadas e dissociadas necessárias para que a clusterização ocorra⁵.

⁵A reação de clusterização poderia ocorrer na região de expansão adiabática nos estágios de redução de pressão. Essa possibilidade não pode ser totalmente descartada, mas, se for o caso, então não se explica com a

O N_4^+ pode ter papel importante na interação com matéria contendo ligações alifáticas. Sabe-se que a reação desse íon com o metano (CH_4), pode produzir $N_2CH_4^+$ por meio de uma reação de deslocamento (Mccrumb, Rakshit & Warneck 1980)



A razão de ramificação da reação acima foi estimada em 10% por (Smith, Adams & Miller 1978) para a formação do $N_2CH_4^+$, enquanto que o restante corresponde à formação do CH_4^+ por transferência de carga



Até onde alcança o conhecimento do autor, não havia – à altura da realização desse trabalho – evidências de que um processo análogo de deslocamento ou transferência de carga possa ocorrer em moléculas orgânicas complexas. De qualquer modo, a existência de reações do tipo 2.49 e 2.50 são indicativas de que reações análogas possam constituir um canal de interação eficaz do plasma com biomoléculas.

O dímero do argônio também interage com o metano por meio de uma reação de transferência de carga (Tsuji, Matsumura, Kouno, Aizawa & Nishimura 1994)



mas neste caso não se observa a reação de deslocamento (Mccrumb et al. 1980).

Se reações de transferência de carga análoga às anteriores também ocorrem nas macromoléculas da biomassa (*e.g.* celulose, lignina), o desequilíbrio de cargas na estrutura molecular pode induzir um rearranjo da sua estrutura. No capítulo 5, onde serão apresentadas os resultados das análises das superfícies da biomassa tratada por plasma, essa discussão será retomada.

Variação radial dos íons positivos

As figuras 2.27, 2.28 e 2.29 mostram a variação radial da taxa de contagem em três condições distintas. Para iniciar a discussão, é interessante comparar os resultados apresentados em 2.28 com os resultados em 2.29, cujas condições experimentais apenas diferem no valor do fluxo. No primeiro caso o fluxo é 2,5 SLM; no segundo, é 5,0 SLM.

Um diferença macroscópica importante entre os dois casos é o raio da coluna do plasma. No caso em que o fluxo é mais baixo, o raio é menor. Isso é atestado tanto pelas fotos (figura 2.31) quanto pela extensão radial das medidas de EM. Esse fenômeno é conhecido como contração e ocorre em vários tipos de gases e fontes geradoras. Via de regra, a contração ocorre na condição em que o plasma é gerado em pressões intermediárias ou elevadas. Esse efeito tem sido observado desde os primeiros estudos das descargas elétricas em gases nobres (Stark 1902). Desde então, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de descrever este mecanismo⁶.

Em linhas gerais, é possível destacar dois mecanismos propostos na literatura. O primeiro deles leva em conta o gradiente de densidade eletrônica ao longo da coluna e foi proposto e

mesma facilidade por que motivo as taxas de contagem dos picos associados aos clusters variam em função da posição da coluna do plasma.

⁶Uma revisão sobre a contração em descargas em gases nobres pode ser encontrada em (Golubovskii, Neku-chayev, Gorchakov & Uhrlandt 2011)

extensamente estudado por Golubovskii *et al* (Golubovskii et al. 2011). À medida que a pressão do meio aumenta, também aumenta a densidade absoluta dos elétrons. Ao atingir uma densidade suficientemente elevada, a cauda da FDEE deixa de ser fortemente envergada, pois nesse regime a colisão entre os elétrons passa a ser importante e a FDEE converge para uma distribuição de equilíbrio. No entanto, nas bordas, a densidade diminui, e a FDEE dos elétrons volta a ter uma forma típica das distribuições de não equilíbrio. Na medida em que os coeficientes de ionização dependem fortemente da cauda da distribuição, ocorre uma mudança significativa da taxa de ionização, sendo que ela será muito mais elevada no centro do que na borda, já que a cauda da FDEE na região de maior densidade eletrônica estará muito mais populada. Outros autores, como Petrov e Ferreira (Petrov & Ferreira 2013), também apresentaram simulações numéricas que corroboram essa tese.

A segunda explicação leva em conta a existência do elevado gradiente de temperatura e também a cinética química peculiar das descargas em gases nobres, e foi proposta pela primeira vez em 1962 por (Kenty 1962). Nos gases nobres, a reação de conversão molecular (R4) tem uma taxa de reação bastante elevada se a pressão é alta e a temperatura é baixa. No centro da coluna do plasma, onde a temperatura é muito elevada, a conversão molecular não é favorecida, e a densidade do Ar^+ tende a ser maior do que a do Ar_2^+ . Nas proximidades da borda, por outro lado, a temperatura é mais baixa, e a taxa de formação do Ar_2^+ é alta, sendo possível uma inversão das duas populações. Isso é relevante na medida em que, no caso de um gás nobre A , a reação de dissociação recombinativa,



é sempre bastante eficaz. Como na borda a população do Ar_2^+ é elevada, ocorre uma redução drástica na taxa efetiva de ionização, o que impede a descarga de se estender até os limites do recipiente. Esse ponto de vista para o problema da contração ficou conhecido como *mecanismo de Kenty*.

Embora haja alguma controvérsia a respeito do assunto na comunidade especializada no assunto, convém destacar que nenhuma das explicações é necessariamente auto-excludente, tal como sugerido por Golubovskii *et al* (Golubovskii et al. 2011). Todos os efeitos podem ocorrer simultaneamente. A questão central é saber qual deles é mais importante caso a caso.

Até onde chega o conhecimento do autor deste trabalho, até o momento da sua elaboração ainda não tinha sido realizado nenhum experimento para verificar o papel dos íons moleculares na contração de descargas em gases nobres. Surpreendentemente, verificou-se, na condição em que a descarga era contraída, que, na borda da coluna do plasma, foi medido um fluxo de Ar_2^+ mais elevado do que o do Ar^+ . Também verificou-se a inversão de população, pois o fluxo do Ar^+ no centro da descarga era significativamente maior (figura 2.30). Por outro lado, na condição em que a descarga era difusa, o fluxo do Ar_2^+ permaneceu em todos os pontos apreciavelmente menor do que o do íon atômico.

Pode-se afirmar, portanto, que os resultados experimentais aqui apresentados atestam que os íons moleculares desempenham de fato um papel crucial no processo de contração. No entanto, é ainda possível levantar a seguinte questão. Na condição em que a descarga é difusa, o fluxo é maior e, portanto, a temperatura é menor. Se a temperatura é menor, a concentração do Ar_2^+

deveria ser mais elevada, em média, do que no caso de menor fluxo. Como explicar então a baixa densidade do íons moleculares no caso em que o fluxo é elevado?

Como discutido na análise precedente sobre os resultados de EM no modo RGA, verificou-se que o plasma em fluxo de 5 SLM está em regime turbulento. Nessa situação, existe uma corrente de arrasto que favorece a entrada do ar circundante para dentro da descarga. Duas das espécies provenientes do ar, o O_2 e o H_2O , podem reagir com o íon molecular do argônio através das reações (R12) e (R14), dissociando-o. Isso impede a formação do íon molecular e explica por que a sua densidade permanece baixa. De fato, verifica-se que o fluxo do O_2^+ é maior no caso do fluxo de 5,0 SLM.

No gráfico das taxas de contagens na condição em que ocorre a contração há uma outra tendência que chama a atenção. Na borda do plasma, além do aumento da taxa de contagem do Ar_2^+ com relação ao Ar^+ , também é observado um aumento relativo das taxas de contagem do ArH^+ , H_2O^+ e do O_2^+ . De fato, essas espécies tem como canal de formação reações de transferência de carga com o dímero do argônio, que estão indicadas na tabela 2.7 (reações R2, R12 e R14).

Na condição em que a potência é igual a 30 W e o fluxo igual a 5 SLM (condição de tratamento), a descarga também é difusa. O perfil observado é muito parecido com o do caso em que a potência aplicada era de 50 W. Na realidade, observa-se que o raio da descarga é ainda um pouco maior, ou seja, a coluna é ainda mais difusa. Também nesse caso o fluxo é turbulento e a mesma explicação formulada anteriormente se aplica. No entanto, como a potência aplicada é menor, a temperatura média da coluna do plasma também será menor do que a do caso anterior. Se por um lado a menor temperatura diminui o efeito de arrasto do ar circundante por difusão, por outro lado a menor viscosidade e maior densidade média do jato deve tornar o movimento do fluido ainda mais instável do que o do caso anterior. Como o efeito da difusão não é tão importante quanto o efeito do arrasto turbulento no caso de fluxos muito elevados, a maior instabilidade do movimento pode ser uma possível explicação para o fato de o raio da coluna ter aumentado depois da diminuição da potência aplicada.

Uma outra possível explicação para o fenômeno de perda da contração em alto fluxo pode estar relacionada com a diminuição do gradiente radial de temperatura. Será mostrado no capítulo 4 que a magnitude do campo elétrico aumenta do centro para a borda da coluna. Se o aumento do campo for suficientemente grande para compensar o aumento da densidade total N , a concavidade do perfil de E/N pode ser positiva. Esse aumento de E/N nas bordas poderia aumentar a taxa de ionização e compensar as perdas maiores por recombinação, evitando a contração. No entanto, como o valor médio de N é maior nesse caso, dado que a temperatura é menor (embora não o gradiente), seria necessário um campo médio maior. Seria então necessário verificar se, na condição de maior fluxo, o aumento do campo é compatível com a potência aplicada.

No capítulo 4 será descrito o modelo desenvolvido para descrever o problema da contração radial. A discussão a respeito desse fenômeno será retomada nesse capítulo, onde as hipóteses e resultados do modelo serão explicitados e os resultados confrontados com os experimentos.

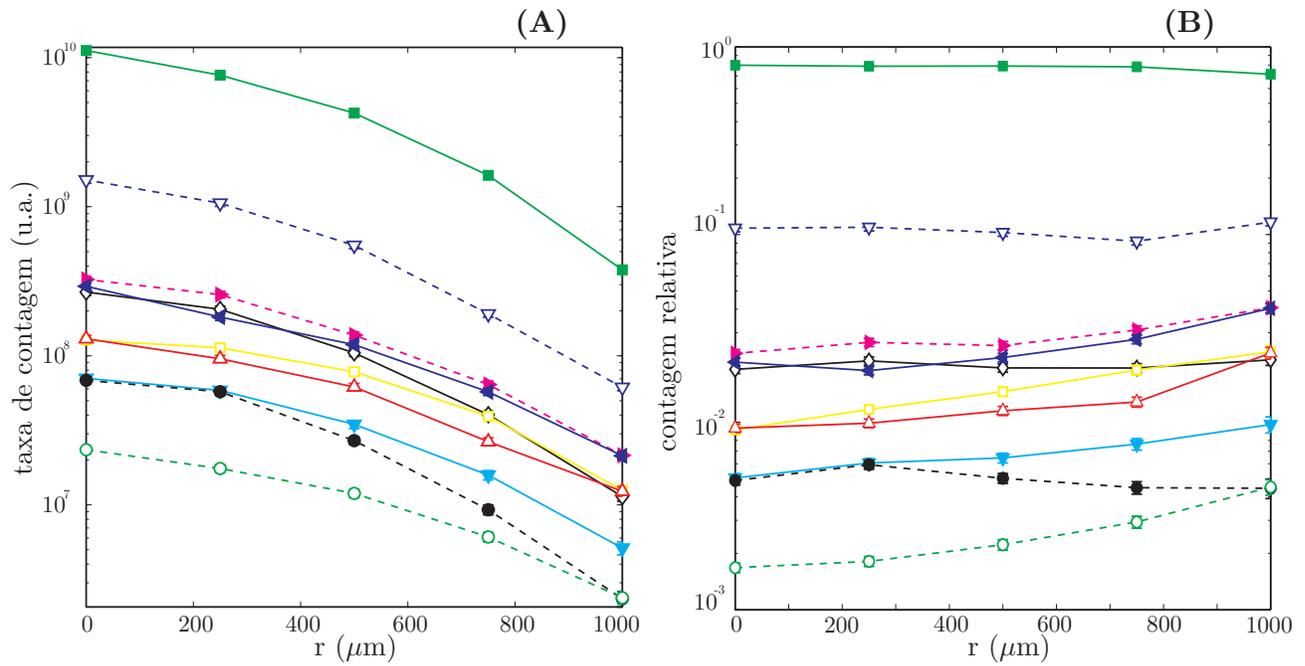


Figura 2.27: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 30 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: (■) Ar^+ ; (▽) Ar_2^+ ; (△) N_2^+ ; (►) H_2O^+ ; (□) N^+ ; (◄) O_2^+ ; (▼) O^+ ; (○) NO^+ ; (◇) ArH^+ ; (●) OH^+ .

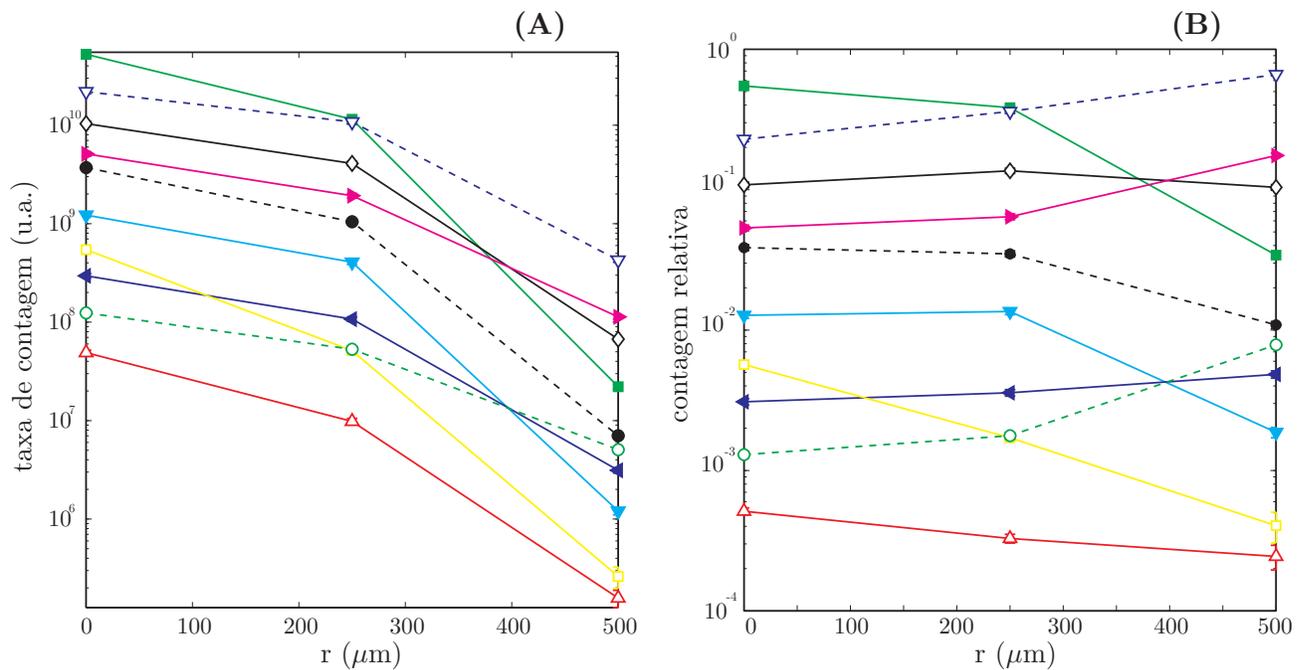


Figura 2.28: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 50 W e fluxo de Ar igual a 2,5 SLM. Íons considerados: (■) Ar^+ ; (▽) Ar_2^+ ; (△) N_2^+ ; (►) H_2O^+ ; (□) N^+ ; (◄) O_2^+ ; (▼) O^+ ; (○) NO^+ ; (◇) ArH^+ ; (●) OH^+ .

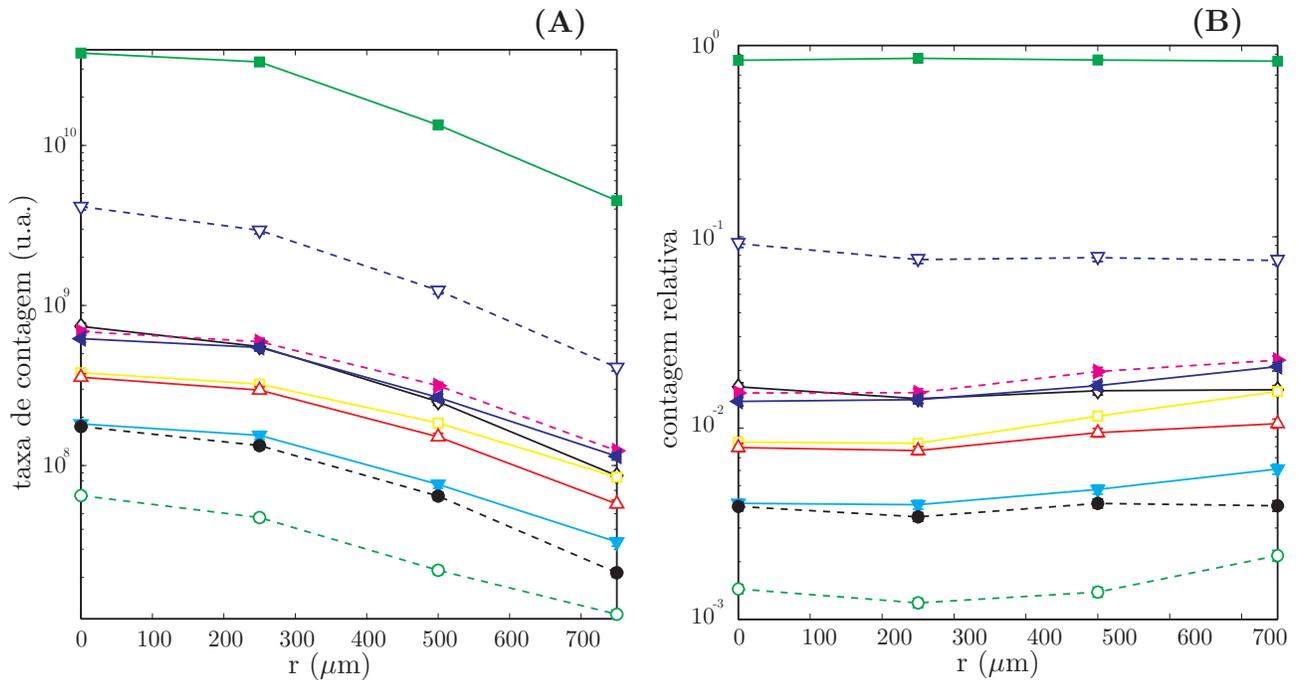


Figura 2.29: Taxa de contagem e contagem relativa em função da coordenada radial r , com z fixo em 5,75 mm, para as seguintes condições experimentais: potência aplicada igual a 50 W e fluxo de Ar igual a 5 SLM. Íons considerados: (■) Ar^+ ; (∇) Ar_2^+ ; (\triangle) N_2^+ ; (\blacktriangleright) H_2O^+ ; (\square) N^+ ; (\blacktriangleleft) O_2^+ ; (\blacktriangledown) O^+ ; (\circ) NO^+ ; (\diamond) ArH^+ ; (\bullet) OH^+ .

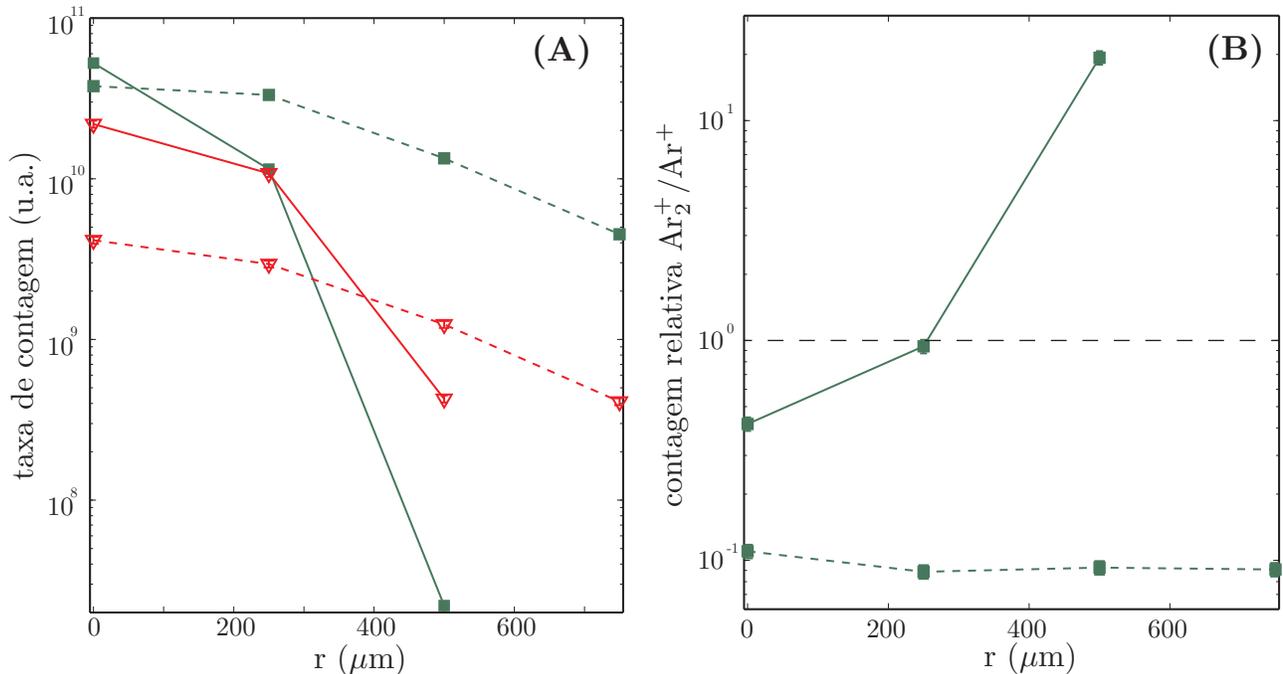


Figura 2.30: (A): taxa de contagem do Ar^+ (■) e do Ar_2^+ (∇) em função da coordenada radial na condição em que o fluxo era igual a 2,5 SLM (linha cheia) e na condição em que o fluxo era igual a 5 SLM (linha pontilhada). (B): razão entre as taxas de contagem do Ar_2^+ e do Ar^+ em função da coordenada radial. Em ambos casos a potência aplicada era igual a 50 W.

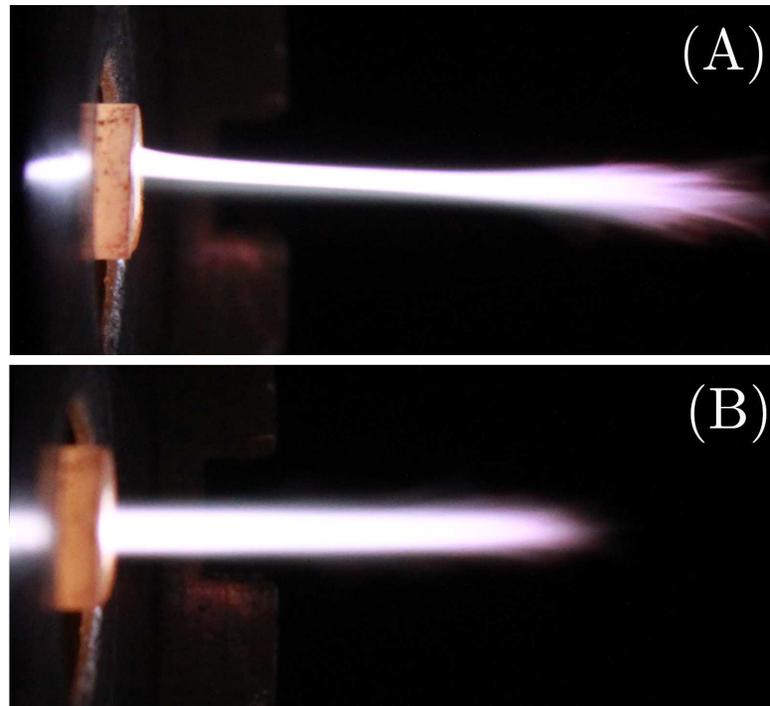


Figura 2.31: (A) Foto da coluna do plasma na condição em que a potência aplicada era 50 W e o fluxo total 2,5 SLM. (B) Foto da coluna do plasma na condição em que a potência era 30 W e o fluxo total 5 SLM. No primeiro caso, a coluna está contraída.

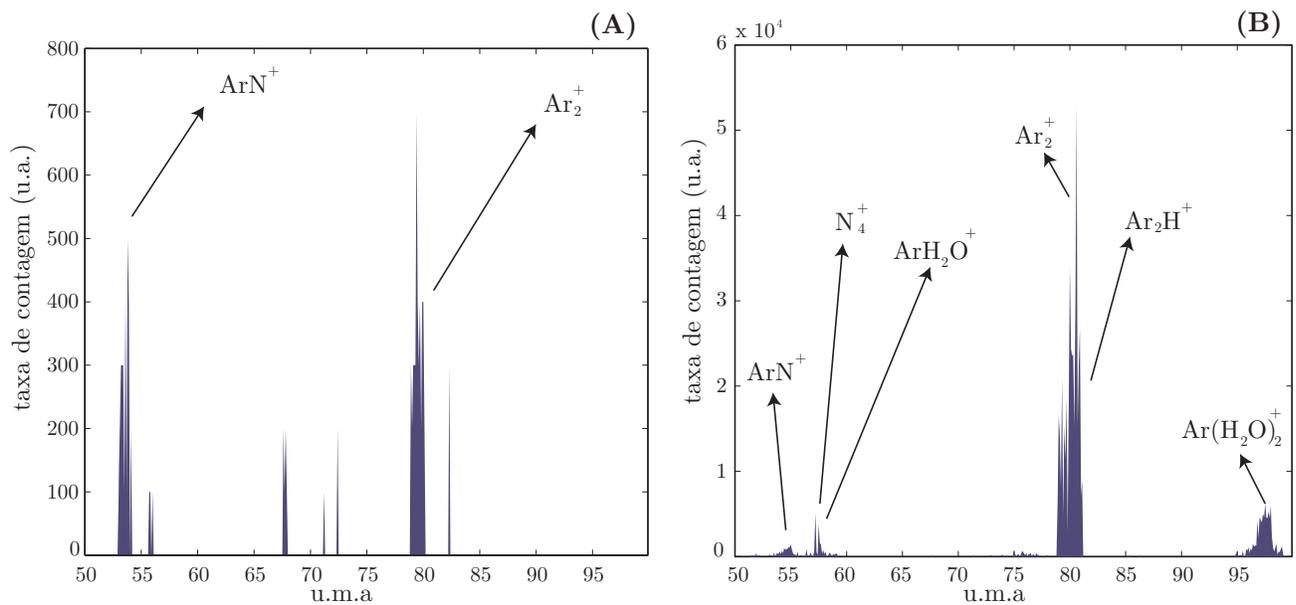


Figura 2.32: (A): espectro de massa na posição $z = 8,75$ mm ($r=0$) na condição em que a potência aplicada era 30 W e o fluxo total 5 SLM. (B): espectro de massa na posição $r = 500$ μm ($z = 5,75$ mm) na condição em que a potência aplicada era 50 W e o fluxo total 2,5 SLM.

Variação axial dos íons negativos NO_2^- , OH^- e O^-

O fluxo de íons negativos foi medido na condição em que a potência aplicada era de 30 W e o fluxo de 5 SLM (condição de tratamento). Os resultados estão apresentados na figura 2.33. Os únicos íons que apresentaram contagens significativas foram o OH^- , o O^- e o NO_2^- . As simulações de (Gaens & Bogaerts 2013) prevêm, além dessas espécies negativas, uma ocorrência significativa do O_2^- , do H^- e do NO_3^- . No entanto, no intervalo amostrado, e na condição estudada, não foi observada uma taxa significativa delas.

O gráfico da esquerda da figura 2.33 mostra que a taxa de contagem das espécies negativas apresenta um máximo na coordenada axial $z = 8$ mm. Esse é um resultado interessante e pode ser interpretado fisicamente com base no que se conhece a respeito da coluna de plasma em ambiente aberto e dos processos de formação dos íons negativos apresentados na tabela 2.8. À medida que a coordenada axial aumenta, aumenta também a concentração do O_2 e do H_2O arrastadas com o ar circundante para dentro da coluna. Essas espécies participarão dos processos que geram os íons negativos. Os elétrons, por sua vez, também são cruciais para a formação dos ânions. No início da descarga, a densidade eletrônica é elevada, mas não há espécies eletronegativas em concentração suficiente para gerar os íons negativos. As concentrações do O_2 e do H_2O aumentam com z , e, na medida em que a densidade dos elétrons ainda seja elevada, a taxa de produção dos íons negativos aumentará. Ela deve atingir um máximo, pois a densidade eletrônica diminui ao fim da descarga devido ao enfraquecimento da densidade de potência, ao amortecimento da FDEE e à recombinação, para a qual contribuem os ânions.

Nessa condição, observou-se experimentalmente que a densidade eletrônica, estimada por meio de técnicas de EOE, também apresentou um máximo na mesma região da coluna (seção 3.4.2, figura 3.18). Isso corrobora a interpretação anterior e ajuda a explicar o máximo observado nas contagens dos ânions. Ao que tudo indica, os elétrons tem um papel crucial na formação dos íons negativos. O ânion O^- , por exemplo, tem como principal canal de formação a anexação dissociativa (N_2) e é um dos precursores de formação do NO_2^- . A taxa de anexação dissociativa é proporcional à densidade eletrônica, o que explica a existência de uma correlação entre o fluxo de íons negativos e a densidade eletrônica. Já o OH^- é formado em duas etapas (N_2 e N_3). A primeira delas também é uma anexação dissociativa por impacto eletrônico. O ânion NO_2^- , por sua vez, não é formado diretamente por um processo que envolva impacto eletrônico, mas tem como precursores os íons O^- e OH^- , cuja formação depende essencialmente dos elétrons. Portanto, fica claro que os elétrons desempenham um papel crucial na formação dos ânions.

Por fim, também deve ser destacado o resultado experimental a respeito da dependência axial dos íons negativos e sua relação com a densidade eletrônica. Na condição de fluxo elevado, verificou-se que o fluxo dos ânions atinge um valor máximo a aproximadamente 8 mm do lançador, efeito que está atrelado às reações de anexação dissociativa por impacto eletrônico dos átomos de O_2 e H_2O . Mais uma vez, esse efeito pode ser explorado nas aplicações em que íons negativos produzam um efeito importante.

Tabela 2.8: Principais reações de formação das espécies negativas, propostas por (Gaens & Bogaerts 2013).

#	Reação	A^a	B^a	C^a
O^- :				
(N1)	$e + O_2 \longrightarrow O + O^-$		$\sigma(\epsilon)^b$	
OH^- :				
(N2)	$e + H_2O \longrightarrow OH + H^-$		$\sigma(\epsilon)^b$	
(N3)	$H^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0	0
NO_2^- :				
(N4)	$O^- + NO_2 \longrightarrow NO_2^- + O$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0	0
(N5)	$O_2^- + NO_2 \longrightarrow NO_2^- + O_2$	$8 \cdot 10^{-10}$	0	0
(N6)	$OH^- + NO_2 \longrightarrow NO_2^- + OH$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	-0,5	0

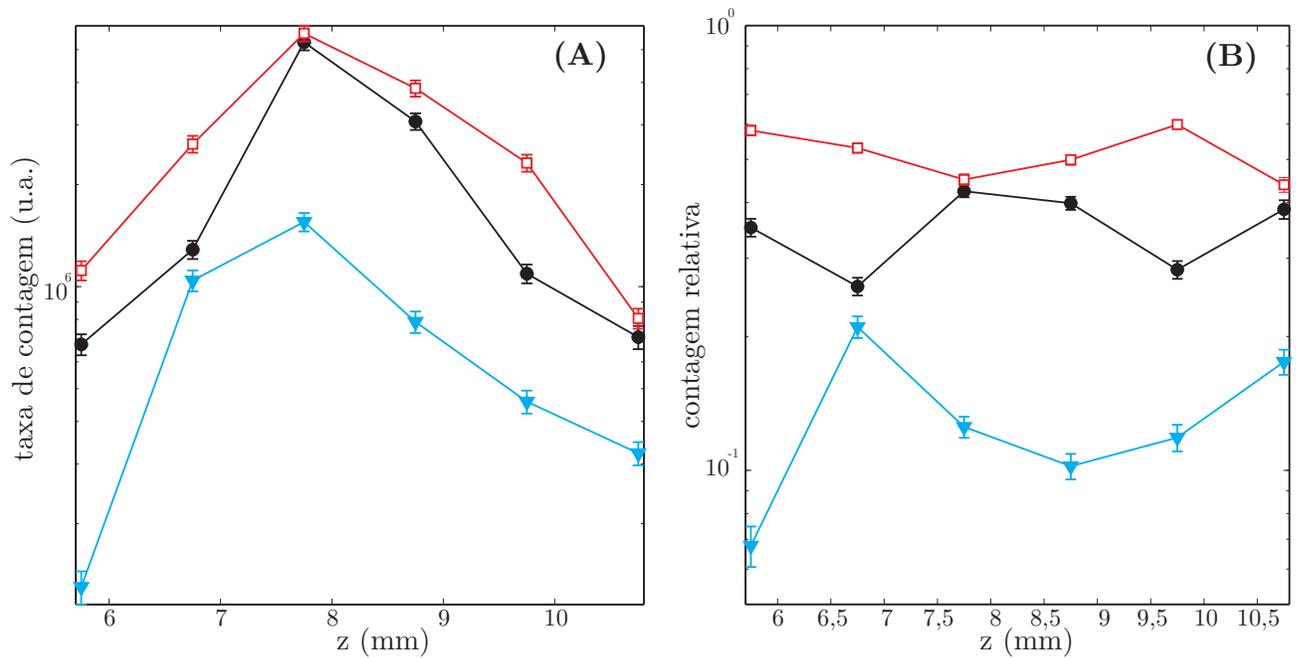


Figura 2.33: Taxa de contagem (A) e contagem relativa (B) dos íons negativos em função da coordenada axial z na condição em que a potência aplicada era 30 W e o fluxo 5 SLM. Íons considerados: (\square) NO_2^- ; (\bullet) OH^- ; (\blacktriangledown) O^- .

2.6 Conclusões

Dentre as conclusões importantes deste capítulo, destacam-se (i) a comprovação experimental do papel dos íons moleculares no processo de contração em plasmas em argônio e (ii) a verificação da importância dos processos de transferência de carga dos íons Ar^+ e Ar_2^+ para as moléculas do ar.

O resultado (i) já não deixa mais dúvida quanto à realidade da presença majoritária de íons moleculares Ar_2^+ na borda do plasma contraído. No entanto, ainda é possível levantar uma questão mais fundamental a respeito da observação da inversão de populações das espécies Ar^+ e Ar_2^+ na borda: seria esse um efeito causado pela contração ou a própria causa da contração? Esse tipo de questão poderá ser respondida por meio do modelo, que será apresentado no capítulo 4. No entanto, é possível adiantar que, na realidade, é possível dizer que ambas as afirmações são verdadeiras, na medida em que outras causas e efeitos entram em jogo.

A verificação da importância dos processos de transferência de carga mostra que é possível obter fluxos elevados de íons atômicos e moleculares envolvendo átomos de O/N em plasmas cuja temperatura eletrônica é relativamente baixa. Do ponto de vista das aplicações é especialmente relevante, pois mostra que as propriedades químicas do jato podem variar muito em função da distância com relação ao lançador. Também têm interesse do ponto de vista da modelagem, pois podem auxiliar o processo de construção e validação de modelos químicos mais complexos.

Também deve ser mencionada a verificação experimental dos mecanismos que produzem a entrada das espécies do ar circundante para dentro da descarga. Dependendo do valor do fluxo do gás de alimentação da descarga, o jato livre pode evoluir para um movimento turbulento, facilitando a entrada de partículas do ar para dentro do plasma. Foram identificados dois regimes de operação da descarga no que diz respeito à hidrodinâmica do jato. Em baixo fluxo, o movimento é laminar e a intrusão de partículas para dentro do plasma ocorre principalmente pelo efeito da difusão potencializada pelo gradiente de temperatura. Em fluxo elevado, a temperatura global da coluna tende a diminuir, e os fortes gradientes de densidade já não podem ocorrer. Nesse caso, a intrusão de partículas tende a ocorrer em decorrência das instabilidades do fluxo, que tende a um movimento turbulento.

CAPÍTULO 3

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados dos diagnósticos por espectroscopia óptica de emissão. O plasma foi produzido por ondas de superfície utilizando um *surfatron*. A descarga foi estudada em condições semelhantes às dos experimentos por espectrometria de massa. Além disso, também foram realizados experimentos na condição em que o plasma estava totalmente confinado em um tubo de quartzo. Os parâmetros estimados por meio da espectroscopia óptica de emissão (EOE) foram a temperatura do gás, T_g , a densidade eletrônica, n_e , a temperatura eletrônica, T_e e a densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$. A estimativa da temperatura do gás foi determinada por meio do método do gráfico de Boltzmann das linhas de emissão das transições rotacionais $\text{OH}(A \ ^2\Sigma^+, \nu' = 0 \rightarrow X \ ^2\Pi, \nu'' = 0)$, tendo sido verificado que pelo menos os estados rotacionais de baixo momento angular se encontravam em equilíbrio. A densidade eletrônica foi determinada a partir do alargamento Stark da linha H_β da série de Balmer do hidrogênio, que estava presente na descarga como impureza. No caso da densidade eletrônica, não foi possível utilizar o método do gráfico de Boltzmann, pois foi verificado que os estados excitados do argônio não se encontravam em equilíbrio. Como alternativa, foi empregado um modelo colisional-radiativo estacionário dos estados $4p$ do argônio. Por último, a densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$ foi estimada pelo método da auto-absorção, que se baseia na diferença de atenuação das linhas de emissão em função do caminho da radiação ao longo da coluna do plasma.

Tendo sido obtidos os parâmetros do plasma em função da coordenada axial da coluna e em condições experimentais distintas, foi possível traçar um quadro geral das suas propriedades. Verificou-se, por exemplo, que o perfil da densidade não é sempre monotonicamente decrescente, como seria de se esperar em uma SWD. Em alguns casos, a densidade eletrônica aumentou em função da coordenada axial e atingiu um máximo a aproximadamente 1 cm do lançador (Ridenti, Souza-Corrêa & Amorim 2014). Em um caso, foram encontradas evidências da existência de uma correlação positiva entre a densidade eletrônica e a densidade do estado $\text{Ar}(1s_5)$, sugerindo que uma cinética não local, induzida pelo fluxo elevado, pode desempenhar um papel importante no mecanismo que produz esse efeito. Além disso, verificou-se que o acréscimo do O_2 ao gás que alimenta a descarga tem como efeito a modificação do perfil crescente da densidade eletrônica para um perfil constante ou decrescente. Na medida em que o coeficiente de reação do oxigênio com os estados $4s$ do argônio é elevado, este resultado reforça a hipótese sobre o papel central dos estados metaestáveis do argônio nos processos de criação de elétrons.

3.1 Introdução

As descargas de onda de superfície tem sido estudadas teoricamente e empiricamente desde os trabalhos precursores de Trivelpiece e Gould (Trivelpiece & Gould 1959) nos anos 50, em que foi descrita pela primeira vez a interface entre o plasma e o dielétrico como um guia de onda. No anos 70, foram desenvolvidas as primeiras fontes de plasmas auto-sustentadas por SWDs (Moisan et al. 1975), como o *surfatron*.

Muitas técnicas experimentais foram empregadas para o diagnóstico de SWDs, como diagnóstico por sonda de Langmuir (Tatarova & Zamfirov 1995, Grosse, Schlüter & Tatarova 1994, Tatarova, Dias, Ferreira & Ricard 1999), diagnósticos por radio-frequência (Tatarova et al. 1999, Ivanova, Koleva & Shivarova 1995), métodos interferométricos (Boisse-Laporte, Granier, Dervisevic, Leprince & Marec 1987, Daviaud, Boisse-Laporte, Leprince & Marec 1989, Granier, Gousset, Leprince & Marec 1987), espectrometria óptica de emissão (EOE) (Levaton, Ricard, Henriques, Silva & Amorim 2006, Sismanoglu, Amorim, Souza-Corrêa, Oliveira & Gomes 2009, Souza-Corrêa, Oliveira, Gomes & Amorim 2010, Tatarova et al. 1999, Ivanova et al. 1995, Santiago, Christova, Garcia & Calzada 2004, Calzada et al. 1996), espalhamento de fótons por laser (van Gessel et al. 2012, Palomares et al. 2010, Carbone, Hübner, Jimenez-Diaz, Palomares, Iordanova, Graef, Gamero & van der Mullen 2012) e espectrometria de massa (Ridenti, Souza-Corrêa & Amorim 2011). Os diagnósticos por sonda de Langmuir permitem obter a distribuição de energia dos elétrons e a densidade eletrônica em SWDs em baixa pressão que se propagam em tubos com diâmetro relativamente grande (Grosse et al. 1994). Recentemente, o espalhamento de fótons por laser foi aplicado para diagnosticar SWDs, fornecendo resultados acurados com boa resolução espacial e temporal (van Gessel et al. 2012, Palomares et al. 2010, Carbone, Hübner, Jimenez-Diaz, Palomares, Iordanova, Graef, Gamero & van der Mullen 2012). O espalhamento Thomson, por exemplo, permite obter medidas acuradas da FDEE e da temperatura eletrônica T_e (Carbone, Hübner, Jimenez-Diaz, Palomares, Iordanova, Graef, Gamero & van der Mullen 2012). Métodos de radio-frequência são frequentemente utilizados para estimar os valores locais do número de onda axial e o coeficiente de atenuação (Tatarova et al. 1999). Métodos interferométricos permitem que a densidade eletrônica n_e seja medida em SWDs operando em pressões baixas e intermediárias (Boisse-Laporte et al. 1987, Daviaud et al. 1989, Granier et al. 1987). A espectrometria óptica de emissão (EOE), por sua vez, é uma das técnicas mais utilizadas, por sua versatilidade e facilidade, fornecendo boas estimativas de n_e , T_e e T_g desde que algumas pressuposições a respeito do equilíbrio sejam válidas. Técnicas mais sofisticadas de EOE, que utilizam medidas absolutas da intensidade de linhas de emissão, foram utilizadas para obter melhores estimativas de T_e em descargas longe do equilíbrio (Palomares et al. 2010). Espectroscopia óptica de absorção também foi utilizada em estudos de SWDs para medir a densidade de espécies metaestáveis. Recentemente, SDWs também começaram a ser estudadas por espectrometria de massa, sendo o trabalho aqui descrito precursor no uso dessa técnica (Ridenti et al. 2011).

O comportamento das SWDs operando em pressões baixas e intermediárias já era bem conhecida no momento em que este trabalho foi desenvolvido, na medida em que muitos estudos experimentais e teóricos já tinham sido bem sucedidos na identificação e descrição das suas principais propriedades. Uma boa revisão do conhecimento estabelecido pode ser encontrada

em (Moisan & Zakrzewski 1991a). No entanto, com o despertar de interesse em plasmas não térmicos em pressão atmosférica, suscitado na comunidade de plasmas frios a partir dos anos 90 (Fridman et al. 2005), as SWDs em pressão atmosférica, que pertencem a essa classe de plasmas, também passaram a receber atenção. De fato, as SWDs em alta pressão apresentam propriedades distintas e, à altura da realização deste trabalho, o seu comportamento físico ainda não tinha sido tão explorado experimentalmente quanto no caso das SWDs em baixa pressão. Alguns efeitos que não eram tão importantes em baixas pressões, como a ionização por etapas, excitação e recombinação volumétrica, em altas pressões desempenham um papel importante.

Em um estudo utilizando espalhamento Thomson, Rayleigh e Raman, van Gessel *et al* (van Gessel et al. 2012) encontraram uma forma de determinar a densidade e a temperatura eletrônicas, n_e e T_e , a temperatura do gás T_g e a pressão parcial do gás em uma SWD alimentada por um fluxo de Ar e que se propagava em ambiente aberto, utilizando um aparato semelhante ao descrito neste trabalho. Estudos anteriores a esse, totalmente baseados em espectroscopia óptica de emissão, assumiam a validade de leis da mecânica estatística de equilíbrio, como por exemplo no método gráfico de Boltzmann (seção 3.3.1), mas frequentemente plasmas em pressão atmosférica não se encontram em um estado de equilíbrio em que essas leis são válidas (Sismanoglu et al. 2009). Nesses casos, a distribuição dos estados atômicos frequentemente não seguem uma distribuição de Boltzmann, o grau de ionização pode não seguir a fórmula de Saha e a FDEE em muitos casos não é totalmente bem descrita por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, sobretudo no caso do eletrons energéticos na cauda de distribuição ou nas regiões de baixa densidade nas proximidades da borda do plasma.

Os resultados por espalhamento de fótons por laser mostraram que é necessário tomar maior cuidado ao aplicar técnicas de EOE para diagnosticar SWDs em pressão atmosférica. No entanto, embora as técnicas de diagnóstico a laser possam ter uma resolução espacial e temporal superior, elas exigem uma maior quantidade de tempo e recursos. Por esse motivo, a utilização da EOE ainda é útil, sobretudo em aplicações em que diagnósticos sistemáticos, rápidos e em grande quantidade são exigidos.

Muitos estudos anteriores em SWD em pressão atmosférica adotaram EOE como a principal técnica de diagnóstico (Calzada et al. 1996, Sola, Calzada & Gamero 1995, Muñoz & Calzada 2008). Nesses trabalhos, foram investigadas SWDs propagando-se inteiramente em tubos de quartzo e alimentadas por fluxos de Ar puro ou misturas Ar-He. No entanto, à altura da realização deste trabalho, havia uma quantidade ainda pequena de estudos análogos na situação em que o plasma se propaga em ambiente aberto. Além disso, com as novas informações advindas dos diagnósticos por espalhamento de fótons por laser, novas estratégias para a análise dos espectros tiveram que ser desenvolvidas.

O objetivo do trabalho experimental descrito neste capítulo é o estudo da variação axial dos parâmetros do plasma (n_e , T_e e T_g). A técnica de diagnóstico adotada foi a EOE. Não somente foram realizadas medidas em condições iguais ou semelhantes às condições adotadas nos experimentos de EM, mas também na condição em que a coluna do plasma estava inteiramente contida no interior de um tubo de quartzo. Para se referir ao primeiro caso, o plasma nessa condição será designado plasma confinado. No outro caso, o plasma será simplesmente designado não confinado. A principal motivação dos experimentos era o estudo do caso não confinado,

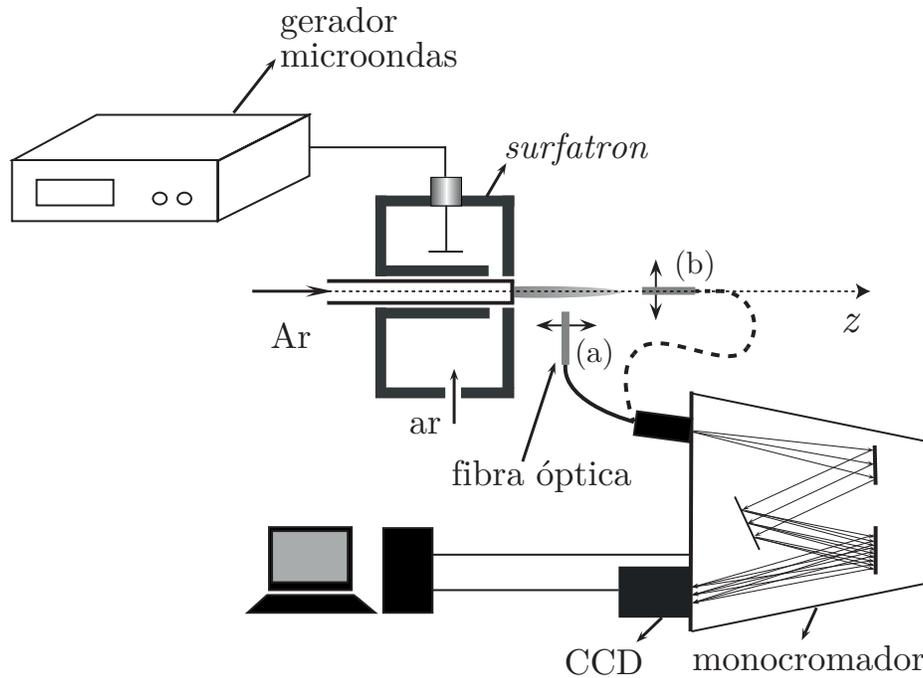


Figura 3.1: Diagrama esquemático do aparato experimental mostrando o *surfatron*, o gerador-microondas, a fibra óptica e o monocromador controlado remotamente por um PC. (a) medição no plano transversal ao eixo de simetria da coluna do plasma; (b) medição no plano longitudinal.

tanto em razão das aplicações, quanto em razão da possibilidade de relacionar os resultados de EOE com os resultados de EM. De qualquer modo, foi importante realizar os experimentos em modo confinado com o objetivo de destacar as diferenças e validar os resultados, na medida em que experimentos similares podem ser encontrados na literatura.

3.2 Aparato experimental

A figura 3.1 mostra uma representação esquemática do aparato experimental. Ele inclui a fonte do plasma, a fonte de potência e o sistema óptico de detecção e aquisição de dados para as medidas dos espectros.

O sistema para produzir o plasma é o mesmo descrito no capítulo anterior, seção 2.4. Os mesmos cuidados adotados no caso das medidas de EM também foram aplicados neste caso.

O tubo de quartzo (ou alumina) disposto através da cavidade do *surfatron* foi alimentado por um fluxo contínuo de gás. O gás e o método de controle do fluxo utilizados foram idênticos aos utilizados no caso dos experimentos de EM, já descrito na seção 2.4. O diâmetro interno do tubo de quartzo era de 3 mm e o diâmetro externo era de 5 mm. No caso não confinado, foi utilizado um tubo de alumina idêntico ao utilizado nos experimentos de EM. Em ambos os casos, a descarga era quase sempre contraída e dificilmente ocupava todo o volume interno do tubo (ver figura 2.8).

No caso confinado, quando a potência aplicada era de 50 W e o fluxo mais elevado do que

2,5 SLM, a descarga facilmente bifurcava em dois filamentos contraídos. Esse fenômeno foi estudado empiricamente por (Hnilica, Kudrle, Vašina, Schäfer & Aubrecht 2012), mas até o momento da redação deste trabalho ele ainda não tinha sido compreendido do ponto de vista teórico. Esse fenômeno pode decorrer da transição do modo de propagação TM_{00} para o modo TM_{01} ou talvez de interações não lineares eletro-fluido-químicas que dão origem a manifestações de natureza caótica. De qualquer modo, como o estudo desse fenômeno não era o objetivo deste trabalho, para a realização dos experimentos foram escolhidas apenas as condições em que o plasma era monofilamentar e estável.

A luz emitida pela descarga foi coletada por uma fibra óptica no plano transversal com relação ao eixo de simetria da coluna do plasma. Para a aplicação do método da auto-absorção, também foram realizadas medições com a fibra óptica no plano longitudinal (figura 3.1). Um posicionador foi utilizado para fixar a fibra na direção desejada. No caso das medições transversais, o posicionador foi fixado em um estágio de deslocamento $x-y$, semelhante ao utilizado no experimento de EM, dotado de um parafuso micrométrico para o controle do deslocamento. Em alguns experimentos, realizados antes da aquisição do estágio de deslocamento $x-y$, foi utilizado um trilho com escala de divisão de 1 mm para efetuar o deslocamento da fibra óptica. Todo o aparato foi colocado sobre uma mesa óptica mecanicamente isolada.

A luz foi conduzida através de um feixe de fibras ópticas com abertura numérica $N. A. = 0,22$, especialmente projetada para medidas na faixa do Vis-UV (200 nm – 1100 nm). A fibra foi acoplada à fenda de um monocromador iHR550, do tipo Czerny-Turner e comprimento focal de 550 mm. Uma rede holográfica de 1800 g/mm (g/mm \equiv ranhuras por milímetro) foi utilizada nas medidas de luz na faixa do visível. Na faixa do UV, foi utilizada uma rede holográfica de 2400 g/mm. Um dispositivo CCD (marca Horiba, modelo Synapse) de 13,5 μm pixels foi utilizado como detector. O monocromador e a CCD eram controlados remotamente por computador.

A abertura da fenda de entrada do monocromador foi mantida em um valor constante de 13 μm em todos os experimentos. Utilizando uma fonte calibrada de Hg, foi verificado que, devido à limitação imposta pela resolução da CCD, uma redução maior desse valor não levava a um ganho significativo de resolução do sistema como um todo (figura 3.2). A resolução foi estimada por meio da largura à meia altura obtida do ajuste do perfil das linhas 507 nm e 253 nm de uma fonte calibrada Hg (figuras 3.3 e 3.4). Os valores obtidos foram 0,042 nm para o caso da grade de 1800 g/mm e 0,031 nm para o caso da grade de 2400 g/mm.

Assim como nos experimentos de EM, a temperatura e a umidade relativa no laboratório foram monitoradas durante o experimento por meio de um termo-higrômetro.

3.3 Métodos de diagnóstico

Nessa seção, será feita a descrição dos métodos de diagnóstico por EOE utilizados para estimar a temperatura eletrônica, T_e , a temperatura do gás, T_g , a densidade eletrônica, n_e e a densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$. Será dada uma maior ênfase aos princípios físicos e pressupostos que fundamentam esses métodos, assim como os seus limites de validade. Quando necessário, também serão mencionados alguns cuidados experimentais mais específicos.

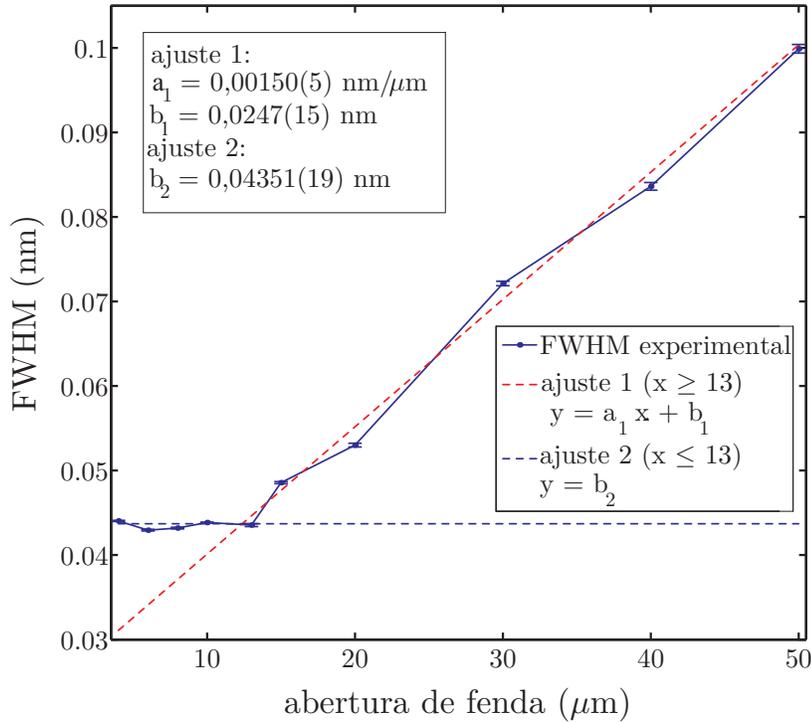


Figura 3.2: Alargamento instrumental quantificado em termos da largura total à meia altura (FWHM) em função da abertura da fenda do monocromador. Foi utilizada a linha 507 nm de uma lâmpada de Hg calibrada e a grade holográfica de 1800 g/mm. (.....) ajuste restrito aos pontos contidos no intervalo $x \leq 13$; (.....) ajuste restrito aos pontos no intervalo $x \geq 13$.

3.3.1 Temperatura eletrônica (T_e)

Gráfico de Boltzmann

Uma técnica frequentemente empregada para estimar a temperatura eletrônica parte do princípio de que os estados atômicos se encontram em equilíbrio de Boltzmann a uma temperatura de excitação, T_{exc} , igual a T_e . Assumindo o equilíbrio de Boltzmann, T_{exc} pode ser estimado por meio de um procedimento conhecido como método gráfico de Boltzmann (*Boltzmann plot method*).

Considerando em primeira aproximação um plasma opticamente fino, a intensidade total da radiação emitida em razão das transições radiativas de um estado i para um estado f pode ser escrita em termos da densidade de partículas n_f no estado f

$$I_{0,if} = \frac{A_{if} n_f}{C \lambda_{if}}, \quad (3.1)$$

onde C é uma constante que depende das condições experimentais e outras constantes físicas fundamentais. O equilíbrio de Boltzmann implica

$$\frac{n_f}{n} = \frac{g_f \exp\left(-\frac{E_f}{k_b T_{exc}}\right)}{Z}, \quad (3.2)$$

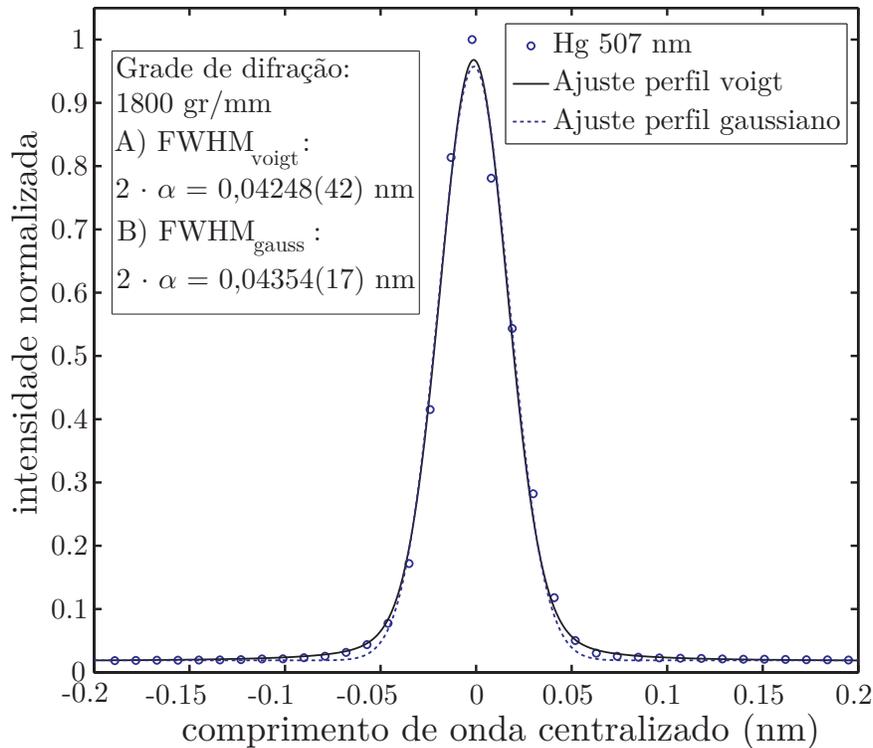


Figura 3.3: Linha 507 nm de uma lâmpada de Hg calibrada. Foi utilizada a grade de difração de 1800 g/mm. A centroide da linha está definida como a origem do eixo horizontal e a intensidade foi normalizada com relação ao valor máximo. (—) ajuste utilizando perfil Voigt; (····) ajuste por perfil gaussiano.

onde Z é a função de equipartição do sistema e g_f é o peso estatístico do estado f . Manipulando as duas últimas equações, obtém-se a seguinte expressão

$$\ln \mathcal{I} = \ln \left(\frac{n}{CZ} \right) - \frac{E_f}{k_b T_{exc}}, \quad (3.3)$$

onde

$$\mathcal{I} = \left(\frac{I_{if} \lambda_{if}}{g_f A_{if}} \right). \quad (3.4)$$

A função \mathcal{I} depende de uma variável experimental, I_{if} , e de outras variáveis cujos valores são tabelados. Na medida em que o logaritmo no lado direito da equação é constante, para uma dada condição experimental, a temperatura T_{exc} pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta obtida do ajuste linear do gráfico do logaritmo de \mathcal{I} em função de E_i .

Antes de identificar a temperatura T_{exc} com a temperatura eletrônica T_e , é necessário verificar se o ajuste linear é verossímil para um dado conjunto de dados experimentais. De fato, verificou-se em todos os casos estudados que não é possível obter um ajuste linear satisfatório (figura 3.5). Em geral, o gráfico que inclui apenas as transições do tipo $4p \rightarrow 4s$ podem ser ajustados por uma reta, mas cujo coeficiente angular é significativamente distinto daquele obtido a partir

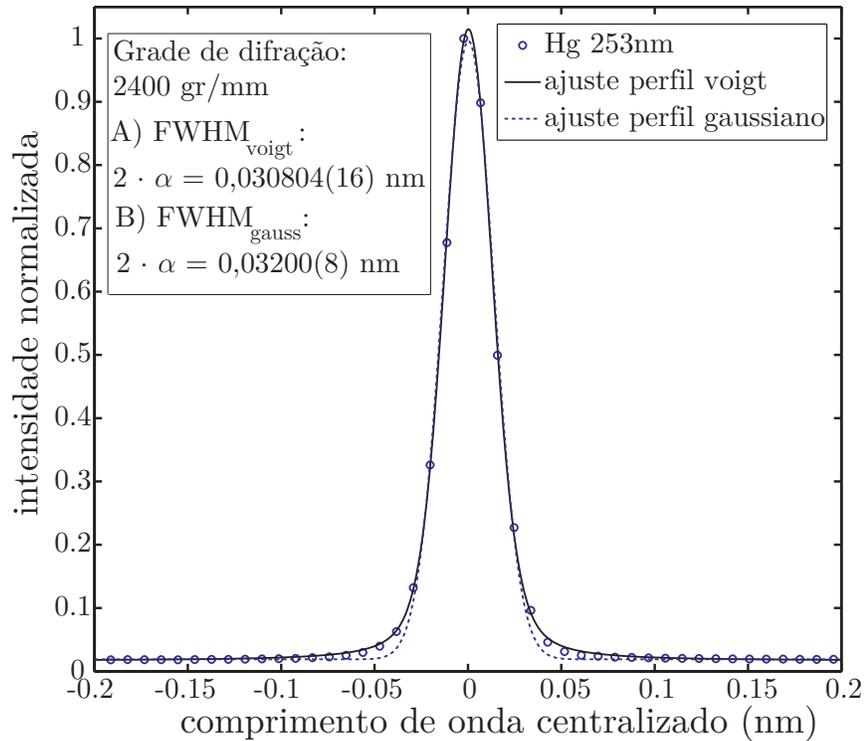


Figura 3.4: Linha 253 nm de uma lâmpada de Hg calibrada. Foi utilizada a grade de difração de 2400 g/mm. A centroide da linha está definida como a origem do eixo horizontal e a intensidade foi normalizada com relação ao valor máximo. (—) ajuste utilizando perfil Voigt; (····) ajuste por perfil gaussiano.

do ajuste do gráfico que inclui apenas as transições do tipo $5p \rightarrow 4p$. Isso significa que todos os níveis em um mesmo bloco¹ podem se encontrar em equilíbrio entre si, mas não necessariamente todos os níveis estão em equilíbrio a uma mesma temperatura (Palomares et al. 2010).

Alguns autores argumentaram que a temperatura obtida do ajuste das transições do tipo $5p \rightarrow 4s$ deve estar próxima da temperatura dos elétrons (Calzada et al. 1996). Para sustentar essa afirmação, eles argumentaram que o impacto eletrônico é o processo determinante para o balanço dos estados $5p$ (equilíbrio de saturação eletrônica). De fato, essa tendência é esperada à medida que o nível de energia efetivo do bloco aumenta, mas seria necessário um cálculo detalhado do balanço radiativo e colisional para determinar o nível em que acontece a passagem do equilíbrio de corona (seção 1.5.4) para o equilíbrio de saturação eletrônica (Benoy et al. 1991). No entanto, mesmo no caso em que se verifica o equilíbrio de saturação eletrônica, deve-se levar em conta o desvio da cauda da FDEE em relação à distribuição de Maxwell em energias próximas ao limiar de excitação. Se há um desvio, como mostra a figura 3.6, a “temperatura eletrônica” da pequena fração dos elétrons com suficiente energia para provocar colisões inelásticas é apreciavelmente inferior à temperatura média da distribuição.

¹ O bloco de níveis é definido como o conjunto de todos os níveis cujo elétron excitado tem o mesmo número quântico principal n e o mesmo momento angular orbital l .

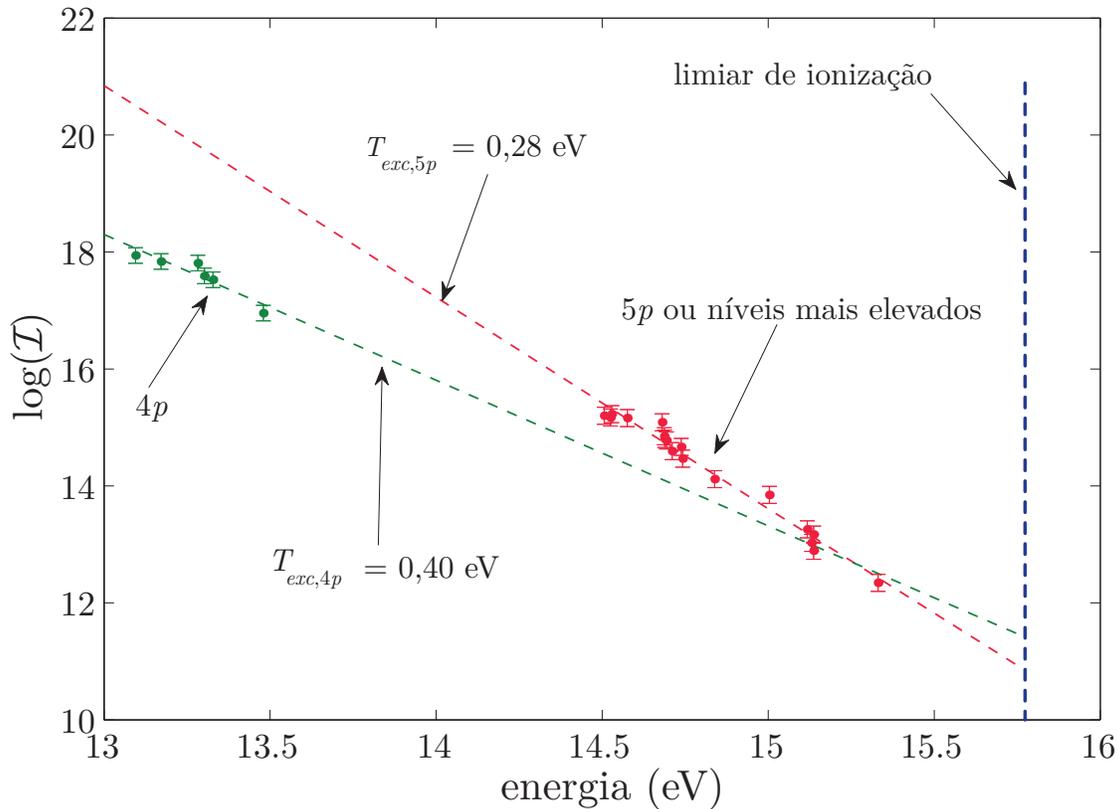


Figura 3.5: Gráfico de Boltzmann para a estimativa da temperatura de excitação. Medições da luz de um plasma propagando-se em ambiente aberto, na condição em que a potência era de 50 W, o fluxo de 2,5 SLM (Ar puro), e o diâmetro interno do tubo de 2 mm. Neste caso especial, foram realizadas 25 aquisições do espectro e as intensidades foram determinadas a partir do valor médio. (.....) ajuste aos pontos correspondentes ao bloco 4p; (.....) ajuste aos pontos correspondentes ao bloco 5p. As temperaturas estimadas a partir do ajuste estão indicadas.

A figura mostra uma comparação da temperatura eletrônica estimada pelo gráfico de Boltzmann com a temperatura eletrônica obtida do espalhamento Thomsom por feixe de laser (van Gessel et al. 2012). Procurou-se reproduzir as mesmas condições experimentais, tendo sido utilizada uma cerâmica de 0,8 mm de diâmetro interno, um fluxo de Ar puro de 1,0 SLM e uma potência aplicada de 50 W. Para a determinação da temperatura de excitação, foram incluídos no ajuste pontos experimentais de todos os tipos de transição. Se tivessem sido considerados apenas os pontos correspondendo a transições do tipo 4p-4s, a temperatura de excitação seria por volta de 10% maior, e, se pelo contrário, tivessem sido apenas considerados os pontos correspondentes a transições do tipo 5p-4s, ela seria por volta de 10% menor.

De fato, verificou-se que as estimativas pelo gráfico de Boltzmann são muito inferiores aos resultados obtidos por espalhamento Thomsom (ver figura 3.7). Como de fato as medições por espalhamento Thomsom são mais acuradas, comprovou-se que o método de Boltzmann não é o mais adequado para a estimativa da temperatura eletrônica, a não ser talvez uma “temperatura efetiva” dos elétrons da cauda da FDEE. Portanto, foi necessário encontrar uma outra solução

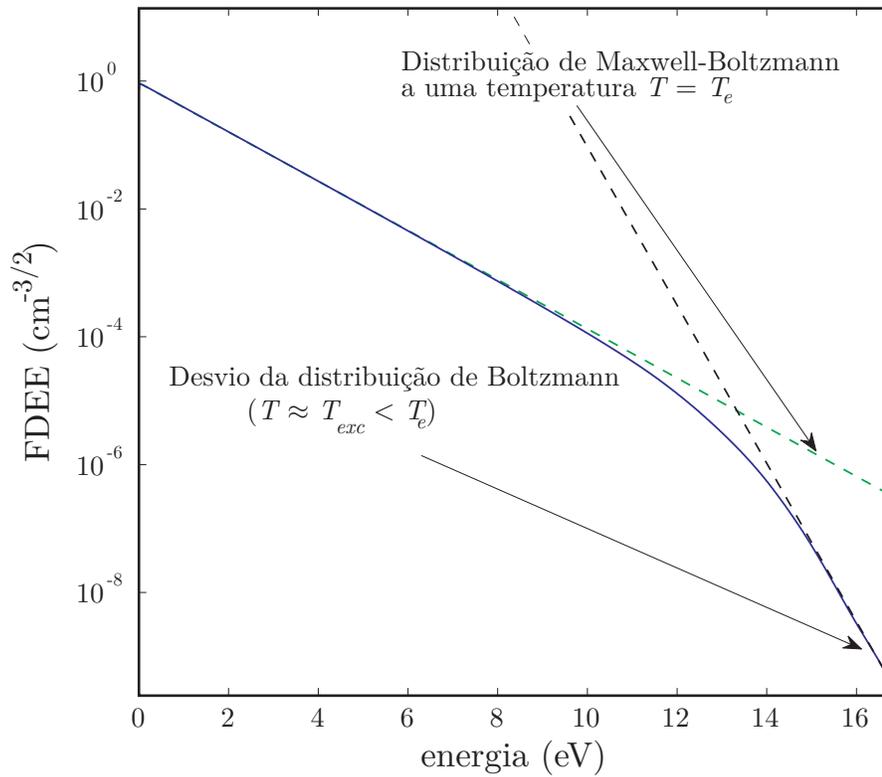


Figura 3.6: (—) FDEE calculada numericamente a partir da equação de Boltzmann homogênea dos elétrons (capítulo 4), na aproximação de dois termos, na condição em que a $T_g=600$ K, $p = 100$ kPa, $E/N = 0,5$ Td, $\alpha_i = 10^{-5}$, $f = 2,45 \cdot 10^9$ Hz. (·····) distribuição de Boltzmann cuja temperatura é igual à temperatura média da FDEE calculada. (-----) Distribuição de Maxwell-Boltzmann aparente dos elétrons em uma região próxima do limiar de excitação.

para obter uma estimativa de T_e , que será discutida a seguir.

Modelo colisional-radiativo

Uma solução relativamente simples para a estimativa da temperatura eletrônica em plasmas cuja distribuição de energia atômica não se encontra em equilíbrio termodinâmico local total (LTE) foi proposta por *et al* (Mariotti, Shimizu, Sasaki & Koshizaki 2006). Esse método toma como parâmetro experimental quatro linhas de emissão originadas do bloco de níveis $4p$ (figura 3.8): $2p_2$, $2p_3$, $2p_6$ e $2p_{10}$ (notação de Paschen, apêndice C). Pressupõe-se que o plasma é opticamente fino e que o mecanismo de excitação e de-excitação é governado pelo equilíbrio de corona (seção 1.5.4). Outros processos como a de-excitação não radiativa por impacto eletrônico, a recombinação a três corpos e a excitação por impacto eletrônico a partir de estados excitados (incluindo a excitação a partir dos estados metaestáveis) não são considerados. A contribuição do processo de povoamento de estados excitados a partir do decaimento de estados de energia mais elevada (efeito cascata) também não é levada em consideração.

No capítulo 4, será apresentado um modelo cinético que leva em conta alguns desses proces-

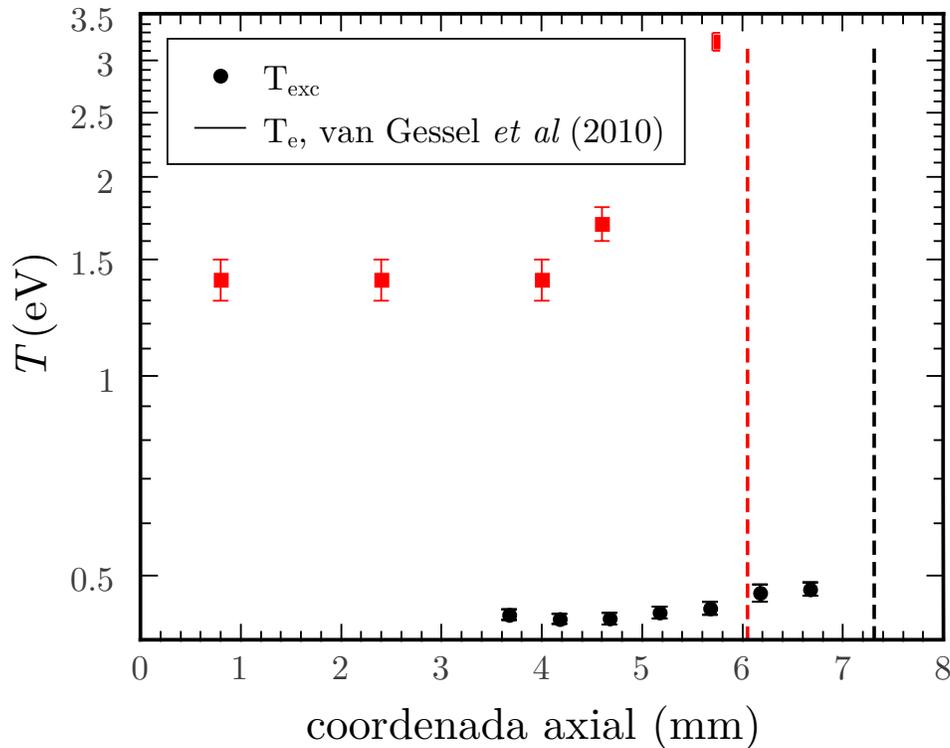


Figura 3.7: (●) Medidas da temperatura eletrônica por espalhamento Thomsom (van Gessel et al. 2012) e (●) medidas da temperatura de excitação pelo método gráfico de Boltzmann. Condições experimentais: plasma não confinado; cerâmica de 0,8 cm de diâmetro; fluxo de Ar puro de 1,0 SLM e potência aplicada de 50 W. As linhas pontilhadas indicam a posição estimada do final da coluna do plasma.

tos, como a de-excitação não radiativa por impacto eletrônico e a recombinação a três corpos. Este modelo cinético não toma como entrada os mesmos parâmetros experimentais ou outros parâmetros correlacionados, de modo que os limites de aplicação de alguns pressupostos aqui adotados poderão ser verificados. Por ora, todos esses pressupostos serão assumidos.

Pelo menos um desses pressupostos, a desconsideração do efeito cascata, já de início pode ser sustentado com base nas evidências experimentais. Na medida em que a população dos níveis diminuem com em função da energia (de acordo com a equação 3.2, no caso de equilíbrio LTE), é esperado uma diminuição da emissão dos níveis de energia mais elevada, como os níveis do bloco $3d$ e $5s$. Em todas as medidas no espectro de 400 nm a 900 nm, a intensidade dos picos correspondentes às transições originadas de níveis do bloco $4p$ e $5p$ era sempre muito superior à intensidade dos picos das transições tendo como estado final um nível do bloco $4p$ (ver figura 3.9). No entanto, as transições possíveis a partir desses níveis só podem popular os níveis do bloco $4s$.

Considerando então que todos esses pressupostos são válidos, a equação de continuidade para cada um dos níveis n_{2p_j} pode ser escrita como

$$n_e n_g k_{g,2p_j} + \sum_{i=3,5} n_e n_{1s_i} k_{1s_i,2p_j} = \sum_{i=2}^5 n_{2p_j} A_{2p_j,1s_i} \quad (3.5)$$

onde $k_{x,y}$ é o coeficiente de reação do nível x para o nível y , $A_{y,x}$ é a probabilidade de transição do nível y para o nível x e n_l é a densidade da partícula l . O subscrito $l = g$ é utilizado para representar o estado fundamental, $l = e$ para os elétrons e $l = 2p_j$ para cada nível dos blocos $4s$ e $4p$, respectivamente.

A densidade n_x das espécies excitadas no estado x pode ser relacionada com a intensidade relativa $I_{x,y}$ de uma transição do nível x para o y pela expressão

$$n_x = C \frac{I_{x,y} \lambda_{x,y}}{A_{x,y}} = C n'_x . \quad (3.6)$$

A equação (3.5) pode ser escrita para cada uma das linhas de emissão a partir dos estados $2p_2$, $2p_3$, $2p_6$ e $2p_{10}$, constituindo um sistema de duas equações. A densidade eletrônica pode ser isolada de cada uma delas. Utilizando a equação 3.6 e igualando as equações resultantes em pares, obtém-se o seguinte sistema de duas equações tendo n_{1s_3} e n_{1s_5} como variáveis independentes

$$\begin{cases} a_{11} n_{1s_3} + a_{12} n_{1s_5} = \xi_1 \\ a_{21} n_{1s_3} + a_{22} n_{1s_5} = \xi_2 , \end{cases} \quad (3.7)$$

onde

$$a_{11} = b_{11} k_{1s_3,2p_3} - b_{12} k_{1s_3,2p_2} \quad (3.8)$$

$$a_{12} = b_{11} k_{1s_5,2p_3} - b_{12} k_{1s_5,2p_2} \quad (3.9)$$

$$a_{21} = b_{21} k_{1s_3,2p_{10}} - b_{22} k_{1s_3,2p_6} \quad (3.10)$$

$$a_{22} = b_{21} k_{1s_5,2p_{10}} - b_{22} k_{1s_5,2p_6} \quad (3.11)$$

$$b_{11} = \sum_2^5 n'_{2p_2} A_{2p_2,1si} \quad (3.12)$$

$$b_{12} = \sum_2^5 n'_{2p_3} A_{2p_3,1si} \quad (3.13)$$

$$b_{21} = \sum_2^5 n'_{2p_6} A_{2p_6,1si} \quad (3.14)$$

$$b_{22} = \sum_2^5 n'_{2p_{10}} A_{2p_{10},1si} \quad (3.15)$$

$$\xi_1 = n_g k_{g,2p_2} \sum_2^5 n'_{2p_3} A_{2p_3,1si} - n_g k_{g,2p_3} \sum_2^5 n'_{2p_2} A_{2p_2,1si} \quad (3.16)$$

$$\xi_2 = n_g k_{g,2p_6} \sum_2^5 n'_{2p_{10}} A_{2p_{10},1si} - n_g k_{g,2p_{10}} \sum_2^5 n'_{2p_6} A_{2p_6,1si} . \quad (3.17)$$

Os coeficientes de reação $k_{x,y}$ dependem da temperatura eletrônica e podem ser determinadas numericamente de acordo com a expressão

$$k(T_e) \approx \sum_i \sigma(\epsilon_i) \sqrt{\frac{2\epsilon_i}{m_e}} f_M(\epsilon_i, T_e) (\epsilon_i - \epsilon_{i-1}) \quad (3.18)$$

onde σ_i é a seção de choque de excitação, ϵ_i representa os valores discretizados de energia e f_M é a FDEE maxwelliana. O algoritmo numérico para obter a solução do sistema de equações e calcular os coeficientes de reação foi implementado em Matlab®. O valor da temperatura que minimiza a diferença entre as densidades eletrônicas obtidas a partir dos dois sistemas independentes corresponde à melhor estimativa. Um conjunto de seções de choque teóricas de um mesmo grupo de autores teóricos (Bartschat & Zeman 1999) foi utilizado para calcular a expressão (3.18).

Em poucas palavras, este método consiste em procurar uma temperatura T_e que resulta em coeficientes de reação que, por sua vez, atuando como fatores dos coeficientes do sistema linear 3.7, geram a mesma solução para a densidade eletrônica. Na maior parte das situações estudadas foi possível identificar um valor mínimo em que a diferença percentual entre as densidades era próxima de zero.

Convém chamar a atenção para o fato de que o valor estimado para a temperatura eletrônica deve ser entendida como uma temperatura eletrônica efetiva. De fato, a temperatura eletrônica pode variar ponto a ponto, inclusive ao longo do raio da coluna. O espectro coletado corresponde à emissão de um pequeno volume do plasma subentendido pelo ângulo sólido visto a partir da entrada da fibra. Considerando a abertura numérica da fibra e sua distância típica com relação à coluna do plasma, a espessura desse volume é aproximadamente igual a 1 mm, o que é da mesma ordem de grandeza que o raio da coluna. Portanto, o valor estimado da temperatura corresponde a uma média, ponderada pelo perfil de intensidade de emissão ao longo da direção radial.

Outro ponto que convém mencionar é a suposição feita a respeito da FDEE ao considerá-la maxwelliana. De fato, como será demonstrado no capítulo 4, a FDEE geralmente apresenta um desvio com relação à distribuição de equilíbrio (figura 3.6). No entanto, esse desvio só se observa na vizinhança dos valores de energia correspondentes aos limiares de energia de excitação, todos acima de 10 eV. Com exceção da excitação a partir do estado fundamental, a expressão 3.18 é calculada para as transições entre os estados do bloco $4s$ para o bloco $4p$, cujos limiares de excitação são inferiores a 2 eV. Portanto, a região da FDEE realmente relevante para o resultado dos coeficientes de reação corresponde à região em que ela é bem descrita por uma distribuição maxwelliana. O mesmo raciocínio não se aplica para o caso das excitações a partir do estado fundamental. No entanto, verificou-se que a contribuição desse processo para a povoação dos estados excitados do bloco $4p$ é pequena em comparação com o processo de excitação a partir dos estados metaestáveis do bloco $4s$.

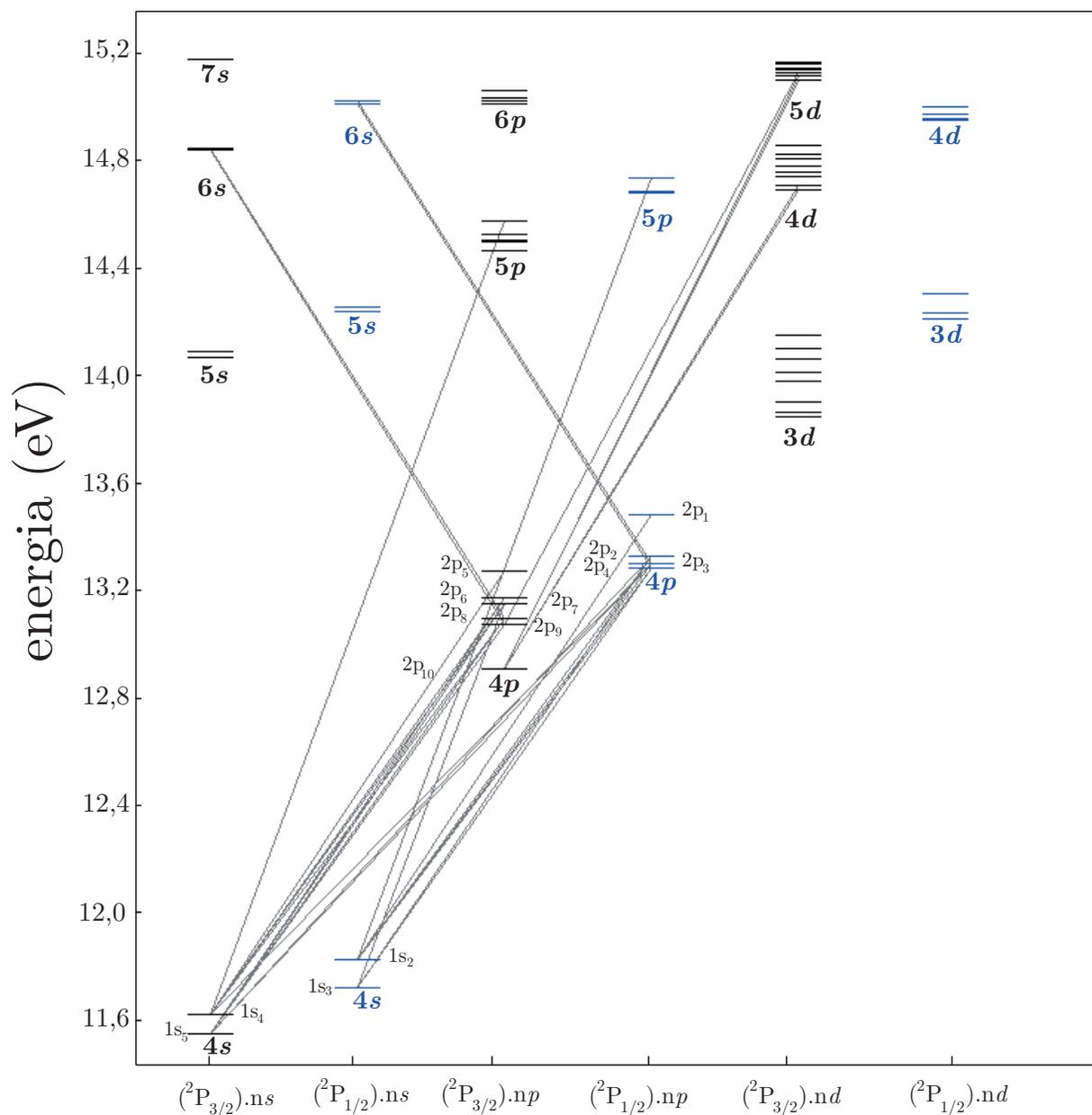


Figura 3.8: Diagrama de Grotrian do argônio. No eixo horizontal é indicado o tipo de configuração eletrônica. Em parênteses é representado o termo espectroscópico efetivo dos elétrons não excitados. O termo $.nl$ representa o nível eletrônico do elétron excitado, onde n é o número quântico principal e a letra minúscula em itálico $l = s, p, d, \dots$ é o momento angular orbital. Os níveis estão agrupados de acordo com o termo $.nl$ correspondente, indicados abaixo das linhas. No caso dos blocos 4s e 4p, cada nível está indicado de acordo com a notação de Paschen. Estão representadas todas as transições possíveis com taxa de transição $A \geq 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

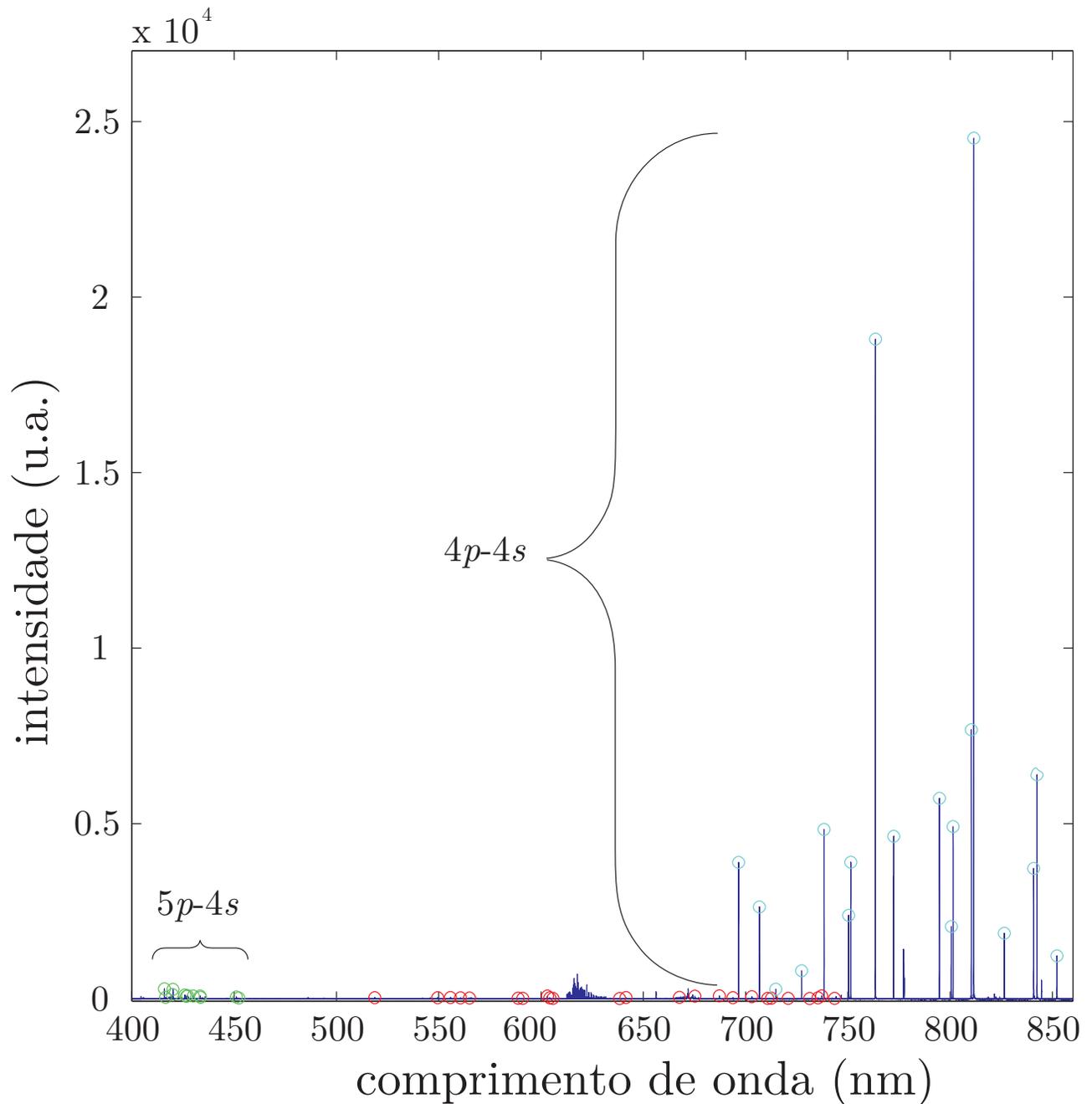


Figura 3.9: Espectro na faixa de 400 nm a 864 nm, medido nas proximidades da saída do lançador e na condição em que o plasma operava sob uma potência de 100 W, fluxo de 2,5 SLM (Ar puro). O símbolo (◐) destaca os picos correspondentes a transições $4p-4s$. Os picos das transições $5p-4s$ estão indicadas no gráfico pelo símbolo (◑). Os picos de outras transições identificadas, como $5d-4p$, $6d-4p$, $7s-4p$ e $6s-4p$, estão indicadas pelo símbolo (◒).

3.3.2 Temperatura do gás

Em muitos estudos anteriores, um procedimento muito utilizado para estimar a temperatura do gás consistia em determinar a temperatura de rotação T_{rot} de moléculas presentes como impurezas na descarga e assumir que essas moléculas estavam em equilíbrio com os átomos de Ar ($T_{rot} = T_g$) (Calzada et al. 1996). Uma forma de determinar a temperatura rotacional é plotar o logaritmo da intensidade em função da energia de excitação de cada transição molecular e ajustar uma reta aos dados, que é o método do gráfico de Boltzmann aplicado agora ao caso molecular. Se a distribuição dos estados rotacionais excitados estiverem em equilíbrio térmico, o coeficiente angular da reta que melhor ajusta o logaritmo das intensidades das linhas $I_{JJ'}$ é inversamente proporcional à temperatura rotacional

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}\lambda_{JJ'}}{A_{JJ'}}\right) = -\frac{E_J}{k_b T_{rot}} + D, \quad (3.19)$$

onde $\lambda_{JJ'}$ é o comprimento de onda da transição do nível rotacional J para o nível J' , $A_{JJ'}$ é a probabilidade de transição, E_J a energia do nível superior com momento angular total J e D um valor constante. Portanto, o coeficiente angular do gráfico de $I_{JJ'} \times E_J$ fornece a temperatura rotacional. As linhas da banda UV da transição OH(A $^2\Sigma^+$, $\nu' = 0 \rightarrow$ X $^2\Pi$, $\nu'' = 0$), por exemplo, são frequentemente utilizadas para determinar T_{rot} , na medida em que moléculas OH estão comumente presentes como impureza em descargas em pressão atmosférica.

Esse procedimento é válido somente se os estados estiverem distribuídos de acordo com uma distribuição de Boltzmann². No entanto, tem sido relatado que, em diversos tipos de plasmas frios em pressão atmosférica, a distribuição de energia dos estados rotacionais são fortemente influenciadas pelo processo de formação do estado OH(A $^2\Sigma^+$), desviando da distribuição de Boltzmann esperada (Bruggeman, Schram, Kong & Leys 2009). A temperatura estimada nesses casos pode não ser uma imagem da energia cinética das partículas e o valor obtido, quando comparado com outros tipos de medida, podem diferir de uma ou mais ordem de grandeza (Bruggeman et al. 2009).

Em alguns casos, no entanto, é possível obter a temperatura do gás utilizando apenas estados rotacionais com números quânticos pequenos. De fato, todos os dados dos experimentos conduzidos ao longo deste trabalho revelaram um mesmo comportamento: os gráficos de Boltzmann das transições OH(A-X) $0 \rightarrow 0$ do ramo Q1 sempre apresentaram um perfil com dois coeficientes angulares. O primeiro coeficiente angular está associado aos estados excitados com números quânticos rotacionais pequenos ($K < 7$), onde K é o momento angular total da molécula menos o spin. Esses estados tem de fato maior probabilidade de estarem termalizados (Polanyi & Woodall 1972, Clyne, Coxon, Setser & Stedman 1969). O segundo coeficiente angular está associado a níveis com números quânticos rotacionais mais elevados ($K \geq 7$) e na verdade são reflexo do processo de formação do estado OH(A $^2\Sigma^+$).

A figura 3.10 mostra um gráfico de Boltzmann para ilustrar o padrão típico dos resultados experimentais. Para calcular o argumento do logaritmo na expressão 3.19, foram utilizadas as probabilidades de transição e energias de excitação calculadas e tabuladas por Dieke and Crosswhite (Dieke & Crosswhite 1962).

²Uma abordagem recente para tratar esse problema utiliza a estatística não extensiva de Tsallis (Jr., Amorim & Jr. 2011).

Este padrão de emissão foi descrito por (Clyne et al. 1969) em um estudo experimental detalhado sobre as bandas da transição $\text{OH}(\text{A-X}) 0 \rightarrow 0$ geradas a partir da reação do $\text{Ar}(1s_5)$ com H_2O . Estes autores observaram um padrão muito semelhante: no caso de valores pequenos do número quântico³ K o coeficiente angular resultou em um valor de ~ 300 K, compatível com a temperatura do experimento, ao passo que no caso dos valores elevados de K , o coeficiente angular resultou em um valor de ~ 2400 K. Isso sugere que o mecanismo em jogo nos experimentos aqui descritos foram os mesmos mecanismos identificados por Clyne *et al* (Clyne et al. 1969).

De acordo com estes autores, o mecanismo de formação do $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$ se deve à reação do $\text{Ar}(1s_5)$ com H_2O . Na medida em que a energia de dissociação do H_2O em H e OH é de $\sim 5,1$ eV e a energia de excitação do estado metaestável é de $\sim 11,55$ eV, verifica-se um excedente de energia de $\sim 6,4$ eV. O excedente é ainda superior à diferença de energia do $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$ com relação ao estado fundamental $\text{OH}(\text{X } ^2\Pi)^4$, em $\sim 4,0$ eV. A energia restante pode ser distribuída para outros graus de liberdade da molécula, como os estados rotacionais ou vibracionais, ou convertida em energia de translação das espécies geradas. Um estado rotacional do $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$ com $K = 28$ e $\nu = 0$, por exemplo, tem uma energia de 5,6 eV com relação ao estado fundamental $\text{OH}(\text{X } ^2\Pi)$.

A distribuição inicial de energia dos estados rotacionais logo após a sua formação depende apenas do modo como a energia disponível após as reações é distribuída e, portanto, é independente da temperatura do meio. No entanto, as colisões com os átomos de Ar do meio tendem a relaxar a distribuição para o equilíbrio por meio de transferências do tipo R-T (rotacional-translacional). O processo de relaxação deveria conduzir à termalização total do sistema, mas o estado pode sofrer decaimento radiativo ou extinção por moléculas de H_2O , cuja seção de choque é anormalmente alta (Bruggeman et al. 2009), antes de termalizar. Em outros casos em que a molécula diatômica tem um momento de inércia pequeno, *e.g.* CH^* , também verifica-se experimentalmente que o acoplamento térmico dos estados rotacionais mais elevados é menor (Polanyi & Woodall 1972). Estes mesmos autores mostraram que o processo R-T pode ser descrito quantitativamente utilizando uma taxa de transição proporcional a $\exp(-C_0\Delta K)$. Como ΔK aumenta com K , a taxa de transferência R-T diminui à medida que aumenta o número quântico rotacional. Portanto, esses estados precisam sofrer um maior número de colisões para termalizar. Na prática, eles sofrem decaimento radiativo ou extinção antes de relaxar para a temperatura ambiente.

Está claro, portanto, que nos experimentos aqui descritos a melhor estimativa de T_g corresponde à temperatura de rotação calculada a partir do coeficiente angular da reta que melhor ajusta os pontos associados às transições entre níveis de baixo número quântico rotacional ($K < 7$).

³Seguindo a recomendação de (Dieke & Crosswhite 1962) para o caso do $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$, é utilizada a notação compatível com o caso de Hund (b), e por esse motivo é utilizado o número K em vez de J para caracterizar os níveis rotacionais.

⁴Especula-se que a reação de formação do $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$ é uma reação do tipo $\text{Ar}(1s_5) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar}(1s_1) + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{Ar}(1s_1) + \text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+) + \text{H}$, onde H_2O^* é um estado excitado do H_2O , ressonante com o $\text{Ar}(1s_5)$ (Carrington 1964, Clyne et al. 1969). Alternativamente, o $\text{OH}(\text{A } ^2\Sigma^+)$ pode ser formado pela dissociação do H_2O após a absorção da linha Lyman- α do hidrogênio, cuja energia é 10,2 eV (Clyne et al. 1969).

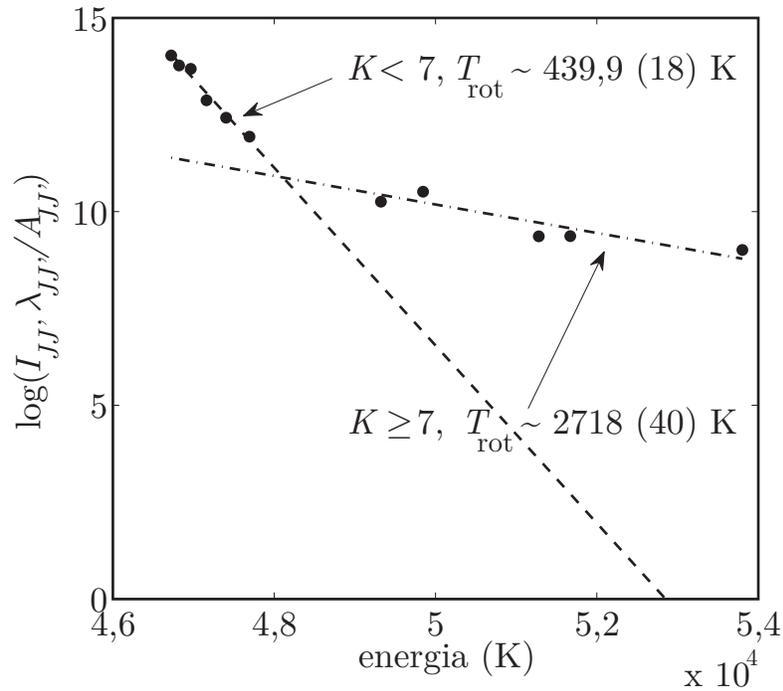
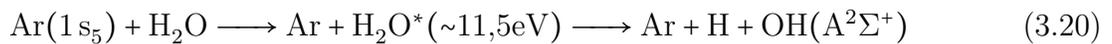


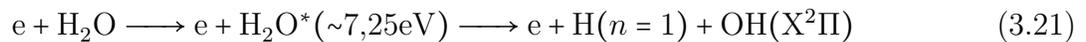
Figura 3.10: Gráfico de Boltzmann das intensidades do ramo Q1 da banda de emissão da transição OH(A-X) $0 \rightarrow 0$ para $K < 7$ e $K \geq 7$. A fibra óptica estava localizada a uma distância de $z = 3,7$ mm da saída do lançador. O plasma era mantido por uma potência de 30 W e um fluxo de 5 SLM (Ar puro). A figura também mostra o valor da temperatura obtida do ajuste em cada caso.

3.3.3 Densidade eletrônica

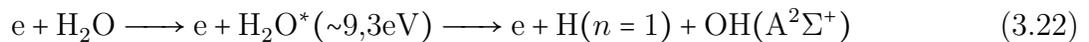
A densidade eletrônica foi estimada utilizando a linha Balmer- H_β (486.13nm) do hidrogênio. Na medida em que moléculas de água estão presentes na atmosfera e também como impureza no gás que alimenta o plasma, átomos de hidrogênio podem ser produzidos por meio da dissociação molecular. Uma das reações que podem levar à produção do átomo de hidrogênio é a interação do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$ com a molécula H_2O , tal como foi descrito na seção anterior,



Outra possibilidade é a dissociação por impacto eletrônico, como por exemplo



ou



sendo que no primeiro caso a seção de choque é tipicamente uma ordem de grandeza superior (Beenakker, Heer, Krop & Möhlmann 1974, Harb, Kedzierski & McConkey 2001). Embora seja possível a produção de átomos de H com $n \geq 3$ (Beenakker et al. 1974), o limiar necessário para que isso aconteça é muito elevado ($\geq 17,2$ eV), de modo que é muito mais plausível, dada

a temperatura típica dos plasmas em estudo, (~ 1 eV), supor que o hidrogênio é excitado posteriormente por impacto eletrônico.

Em geral, a linha Balmer- H_β deve apresentar um perfil Voigt. Esse perfil resulta da convolução de um perfil gaussiano com um perfil de Lorentz. O perfil Voigt normalizado pode ser escrito como

$$f(x,y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (3.23)$$

onde

$$y = \frac{\alpha_L}{\alpha_G} \sqrt{2} \quad (3.24)$$

e

$$x = (\lambda - \lambda_0) \frac{\sqrt{\ln 2}}{\alpha_G}. \quad (3.25)$$

Os parâmetros α_L e α_G correspondem à metade da largura à meia altura (*half width at half maximum* HWHM) da distribuição de Lorentz e da distribuição gaussiana, respectivamente, e λ_0 é a centroide da distribuição. O parâmetro α_L contabiliza todos os tipos de alargamento por pressão e α_G contabiliza os alargamentos Doppler, natural e instrumental. Como será demonstrado mais adiante, nas condições típicas do plasma em estudo o alargamento por ressonância é desprezível com relação aos outros mecanismos de alargamento por pressão. Desse modo, o valor do parâmetro α_L pode ser escrito como

$$\alpha_L = \alpha_{Waal} + \alpha_{Stark}. \quad (3.26)$$

Já no caso do parâmetro α_G , o alargamento natural é desprezível, de modo que

$$\alpha_G = \sqrt{\alpha_{Doppler}^2 + \alpha_{inst}^2}. \quad (3.27)$$

Os alargamentos Doppler e Van der Waals podem ser calculados por meio de expressões fechadas que dependem da temperatura T_g (Souza-Corrêa et al. 2010, Sismanoglu et al. 2009). O alargamento instrumental foi determinado experimentalmente, tal como descrito na seção 3.2. Tendo determinado os valores de α_{Waal} , $\alpha_{Doppler}$ e α_{inst} , o valor de α_{Stark} pode ser determinado numericamente a partir do ajuste por método dos mínimos quadrados do perfil. A função $f(x,y)$ foi calculada numericamente por meio de um algoritmo baseado em uma expansão da função em séries de Fourier (Abrarov & Quine 2011). Esse algoritmo tem a vantagem de ser rápido e acurado para todos os valores realistas de x e y .

Finalmente, o valor obtido de α_{Stark} foi relacionado com a densidade eletrônica por meio da função

$$n_e = E \cdot (\alpha_{Stark})^{\frac{1}{F}}, \quad (3.28)$$

onde n_e tem unidade de cm^{-3} . A razão da escolha dessa função foi o fato de ela ser adequada para a interpolação dos valores simulados e tabelados por Gigoso e Cardeñoso (Gigoso & Cardeñoso 1996, Souza-Corrêa et al. 2010). A simulação de (Gigoso & Cardeñoso 1996) é baseada em um modelo que considera as interações coulombianas do átomo excitado do H com íons positivos e com os elétrons livres no meio. Também leva em conta a dinâmica das partículas carregadas, incluindo os íons. A interpolação resultou nos seguintes valores para os parâmetros a determinar: $E = 5 \cdot 10^{10}$ e $F = 0,677$.

Mecanismos de alargamento

Para justificar o procedimento adotado para a obtenção da densidade eletrônica, é necessário explicitar quais são as condições em que as aproximações assumidas são válidas e mostrar que as condições experimentais estão adequadas a elas.

A figura 3.11 mostra o gráfico do valor da largura total à meia altura (*full width at half maximum* FWHM) dos diversos processos de alargamento em função da densidade. Para obter esses resultados foram considerados valores de temperatura eletrônica, temperatura do gás e pressão típicos das descargas em estudo, $T_g=600$ K, $T_e=1$ eV e $p=1$ atm. Para obter a contribuição do efeito Stark para a largura à meia altura, foi utilizada a equação 3.28. Os alargamentos ressonante, Van der Waals, Doppler e natural em princípio não dependem da densidade de elétrons e íons e podem ser calculados ou estimados por meio de expressões analíticas.

O alargamento natural resulta do princípio da indeterminação e pode ser estimado como

$$\Delta\lambda_{natural} = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \gamma = \frac{\lambda_f^2}{2\pi c} \left(\sum_j A_{fj} + \sum_j A_{ij} \right), \quad (3.29)$$

onde a somatória deve ser feita sobre todos os estados para os quais o estado f ou i podem decair por emissão espontânea. Para o caso da linha Balmer- H_β basta considerar as probabilidades de transição A_{41} , A_{42} , A_{43} e A_{21} . Os valores experimentais dessas grandezas podem ser encontradas em (Kramida, Yu. Ralchenko, Reader & NIST ASD Team 2013). O resultado da estimativa é

$$\Delta\lambda_{natural} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ nm} . \quad (3.30)$$

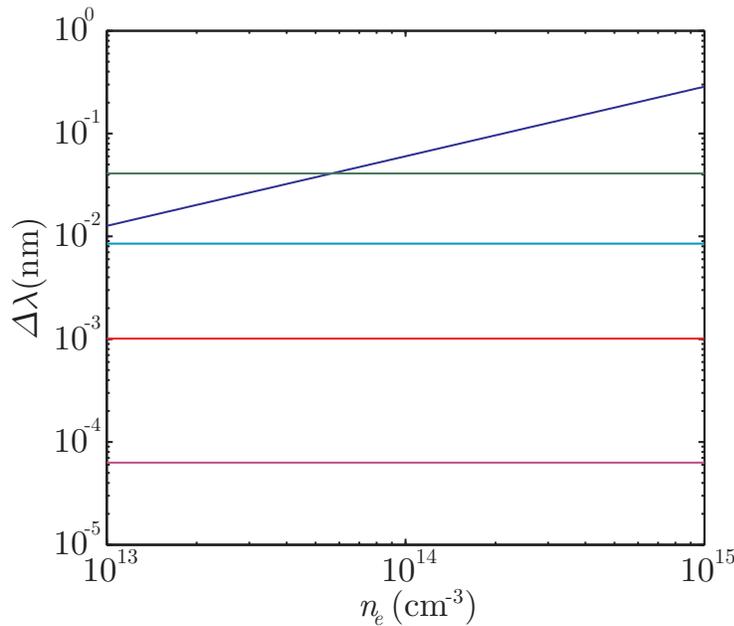


Figura 3.11: Largura total à meia altura (FWHM) dos diversos mecanismos de alargamento do perfil da linha H_β . (—) alargamento Van der Waals; (—) alargamento Stark; (—) alargamento Doppler; (—) alargamento ressonante; (—) alargamento natural.

A expressão para a contribuição do efeito Doppler para a FWHM da distribuição pode ser deduzida considerando o desvio $\Delta\nu$ da frequência percebida pelo receptor, ν , com relação à frequência do emissor, ν_0 ,

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v}{c}, \quad (3.31)$$

onde v é a projeção da velocidade da partícula na direção paralela à linha de visão do receptor. Se a velocidade das partículas emissoras são governadas por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, demonstra-se que a contribuição Doppler para o perfil da linha é gaussiano, com uma FWHM igual a

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \frac{\lambda}{c} \sqrt{\frac{8k_b T_{em} \ln 2}{m_{em}}}, \quad (3.32)$$

onde T_{em} é a temperatura que caracteriza a distribuição de velocidades da partícula emissora e m_{em} a sua massa. Substituindo os valores pertinentes ao caso da linha Balmer- H_β e considerando a massa do átomo de hidrogênio, $m_H = 1,6737 \cdot 10^{-27}$ kg, obtém-se o valor

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 3,5 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_g[\text{K}]} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}. \quad (3.33)$$

Os alargamentos por pressão causadas por interações ressonantes e Van der Waals podem ser calculadas no contexto da teoria de impacto. O pressuposto básico dessa teoria consiste em supor que o emissor é perturbado por uma partícula com a qual interage em um intervalo de tempo s muito menor do que a vida média $\tau = 1/\gamma$ da transição, e que a trajetória da partícula perturbadora não é modificada pela interação. O desenvolvimento detalhado da teoria pode ser encontrado em (Griem 1964).

O alargamento ressonante é causado pela interação do emissor com uma outra partícula cujo estado inicial apresenta uma transição permitida na mesma energia do estado final ou inicial do emissor. No caso do alargamento da linha H_β , o perturbador ressonante são os átomos H no estado fundamental. Três possibilidades de transição da partícula perturbadora devem ser consideradas: $g \rightarrow u$, $g \rightarrow l$ e $l \rightarrow u$, onde g representa o estado fundamental, l o estado inferior da transição e u o estado superior. Nesse caso, a expressão para o alargamento ressonante é igual a (Griem 1964)

$$\Delta\lambda_{ress} = \frac{3e^2}{32\pi^2\epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{ul} \left[\lambda_{lg} f_{gl} \sqrt{\frac{g_g}{g_l}} n_g + \lambda_{ug} f_{gu} \sqrt{\frac{g_g}{g_u}} n_g + \lambda_{ul} f_{lu} \sqrt{\frac{g_l}{g_u}} n_l \right]. \quad (3.34)$$

Para o cálculo da expressão acima, foram utilizados os valores recomendados em (Kramida et al. 2013). Como a temperatura do plasma corresponde a uma energia muito menor do que a energia dos estados l ($n = 2$), a fração de átomos nesse estado é baixa, de modo que n_l pode ser desprezado na equação 3.34. O valor do alargamento ressonante tem como expressão (Laux, Spence, Kruger & Zare 2003, Griem 1964)

$$\Delta\lambda_{ress} = 60,8 \cdot \chi_H \frac{P[\text{atm}]}{T[\text{K}]} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ nm}, \quad (3.35)$$

onde foi considerado uma fração de átomos de $\chi_H = 1\%$. Na medida em que a concentração do átomo de hidrogênio não pôde ser controlada durante os experimentos, não é possível ter um

valor mais exato. No entanto, como o hidrogênio resulta de uma reação com moléculas de H₂O, presentes como impureza no plasma, este valor é muito provavelmente maior do que o valor real, de modo que a estimativa acima define um limite superior para o alargamento ressonante.

Já o alargamento por pressão $\Delta\lambda_{Waal}$ é causado por partículas perturbadoras que interagem com a partícula emissora por meio de forças do tipo Van der Waals. A contribuição desse mecanismo para a FWHM da linha H β é dada pela seguinte expressão (Laux et al. 2003, Griem 1964)

$$\Delta\lambda_{Waal} = \frac{\lambda_{ul}^2}{c} \left(\frac{9\pi\hbar^5 \overline{R_\alpha^2}}{16m_e^3 E_p^2} \right)^{\frac{2}{5}} \frac{1}{v_{mp}^{3/5} n_p}, \quad (3.36)$$

onde v_{mp} é a velocidade relativa do emissor com relação ao perturbador, n_p é a densidade de partículas perturbadoras, z é o número efetivo de cargas do emissor ($z = 1$ para o caso de um emissor neutro), E_p é a energia do primeiro estado excitado, cuja transição é permitida, da partícula emissora com relação ao seu estado fundamental e o elemento de matriz $\overline{R_\alpha}$ tem a seguinte expressão

$$\overline{R_\alpha^2} = \frac{1}{2} \frac{E_H}{E_\infty - E_u} \left[5 \frac{z^2 E_H}{E_\infty - E_u} + 1 - 3l_u(l_u + 1) \right]. \quad (3.37)$$

Na expressão 3.37, E_∞ representa a energia de ionização da partícula emissora, E_H a energia de ionização do átomo de hidrogênio, E_u a energia do estado superior da partícula emissora e l_u o seu momento angular orbital. A emissão da linha H β resulta de sete transições possíveis entre estados com $n = 4$ para estados com $n = 2$. O valor de $\overline{R_\alpha}$ deve ser calculado por meio de 3.37 como uma média ponderada pelas intensidades relativas de cada uma dessas transições. Utilizando os valores recomendados em (Kramida et al. 2013), obtém-se o resultado $\overline{R_\alpha^2} = 12,26$ (Souza-Corrêa 2009).

A expressão 3.36 deve ser computada considerando a contribuição relativa de todas as espécies do meio que podem interagir com a partícula emissora. Nos plasmas estudados neste trabalho, a fração relativa de outras espécies que não o Ar no estado fundamental é baixa. Portanto, é possível considerar n_p igual à densidade total do sistema, que pode ser calculada por meio da equação de estado dos gases ideais, $n_p = p/(k_b T)$. O valor de E_p corresponde à energia do estado excitado Ar(1s₄). Considerando uma distribuição de velocidade do tipo Maxwell-Boltzmann, a média $\overline{v_{mp}^{3/5}}$ pode ser relacionada com a velocidade relativa média $\overline{v_{mp}}$ por meio da seguinte expressão (Laux et al. 2003)

$$\overline{v_{mp}^{3/5}} = \left(\frac{4}{\pi} \right)^{2/10} \Gamma\left(\frac{9}{5}\right) (\overline{v_{mp}})^{3/5} \cong 0,98 (\overline{v_{mp}})^{3/5} = 0,98 \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu_{mp}} \right)^{3/10}, \quad (3.38)$$

onde μ_{mp} é a massa reduzida do sistema binário emissor-perturbador. O alargamento $\Delta\lambda_{Waal}$ pode então ser calculado, resultando em

$$\Delta\lambda_{Waal} = 3,6 \cdot p[\text{atm}] \cdot (T_g[\text{K}])^{0,7} \text{ nm}. \quad (3.39)$$

A tabela 3.1 apresenta um resumo de todos os resultados obtidos até agora. Os valores típicos, representados graficamente na figura 3.11 em função da densidade eletrônica, também estão apresentados na tabela. Os resultados mostram que de fato, tal como assumido anteriormente,

Tabela 3.1: FWHM em nm para a linha H_β . A segunda coluna contém as expressões da FWHM somente em termos de $T[\text{K}]$, $p[\text{atm}]$ e $n_e(\text{cm}^{-3})$ e a terceira coluna contém os valores típicos calculados para um caso em que $T[\text{K}] = 600 \text{ K}$, $p[\text{atm}] = 1 \text{ atm}$ e $n_e = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

alargamento	fórmula em função de $T[\text{K}]$, $p[\text{atm}]$ e $n_e(\text{cm}^{-3})$	valor típico (nm)
$\Delta\lambda_{natural}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\lambda_{Doppler}$	$3,5 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_g[\text{K}]}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
$\Delta\lambda_{inst}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
$\Delta\lambda_{ress}$	$60,8 \cdot \chi_H \cdot P[\text{atm}]/T_g[\text{K}]$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\Delta\lambda_{Waals}$	$3,6 \cdot p[\text{atm}] \cdot (T_g[\text{K}])^{-0,7}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
$\Delta\lambda_{Stark}$	$2,0 \cdot 10^{-11} n_e^{0,677}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$

as contribuições relativas do alargamento natural e ressonante são desprezíveis. O alargamento Stark tem a contribuição mais importante na faixa de densidade eletrônica de $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Embora seja possível obter a densidade eletrônica fora dessa faixa de densidade, a incerteza dos parâmetros estimados será maior e, eventualmente, a partir de um certo valor da densidade, já não será mais possível obter uma estimativa confiável. Em quase todos os casos estudados, a densidade eletrônica apresentou valores de densidade superior a $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Em alguns casos, todavia, foram obtidas estimativas de densidade inferiores a esse valor. Nesses casos, a incerteza correspondente é maior.

A estimativa da incerteza foi obtida a partir da variância dos parâmetros do próprio ajuste. Naturalmente, no caso em que a contribuição do alargamento Stark é pequena em comparação com a contribuição dos outros mecanismos, a variância associada ao parâmetro α_{Stark} será maior e eventualmente já não será possível obter uma estimativa confiável.

3.3.4 Densidade do estado metaestável Ar(1s₅)

A densidade do estado metaestável Ar(1s₅) pode ser estimada por EOE utilizando uma técnica conhecida como método da auto-absorção, proposta pela primeira vez por (Jolly & Touzeau 1975), e aplicada posteriormente ao estudo de SWDs por (Santiago et al. 2004). Essa técnica é baseada no fato de que em um plasma cujo comprimento é muito maior do que o raio, a luz emitida na direção axial será muito mais atenuada por auto-absorção do que a luz emitida na direção radial.

Se o meio pode ser considerado aproximadamente homogêneo, então o coeficiente de emissão e absorção não dependem das coordenadas espaciais. Considerando que essa suposição é válida, e que além disso o perfil espectral de absorção e emissão é o mesmo, a intensidade transmitida ao limite da coluna da descarga será dada pela expressão

$$I(\nu) = \int_0^L J(\nu) \exp[-\kappa(\nu)z] dz, \quad (3.40)$$

onde $J(\nu)$ é a emissividade do meio, que pode ser expressa como

$$J(\nu) = I_0 P(\nu)/L . \quad (3.41)$$

Na expressão 3.41, I_0 é a intensidade total da linha, L é comprimento do meio na direção de observação e $P(\nu)$ é o perfil normalizado da linha, *i.e.*,

$$\int P(\nu) d\nu = 1 . \quad (3.42)$$

Já o coeficiente de absorpção, $\kappa(\nu)$, pode ser escrito como

$$\kappa(\nu) = SP(\nu) \left(\Rightarrow \int \kappa(\nu) d\nu = S \right) , \quad (3.43)$$

onde S é a força da linha, definida em termos da densidade de partículas absorvedoras, n_a , e da força do oscilador,

$$S = \frac{e^2}{4\epsilon_0 m_e c} n_a f . \quad (3.44)$$

Utilizando as equações anteriores é possível obter a seguinte expressão para a razão I/I_0

$$\frac{I}{I_0} = \iint_0^L \frac{J(\nu)}{I_0} \exp[-\kappa(\nu)z] dz d\nu \Rightarrow \frac{I}{I_0} = \frac{W}{SL} \quad (3.45)$$

onde W é o comprimento equivalente da linha (Jolly & Touzeau 1975),

$$W = \int [1 - \exp(-\kappa(\nu)L)] d\nu . \quad (3.46)$$

A forma do perfil de absorção dependerá da importância relativa dos mecanismos de alargamento da linha. Como visto na seção anterior, o perfil da linha de emissão típico dos plasmas de interesse neste trabalho é do tipo Voigt. Neste caso, o coeficiente de absorpção $\kappa(\nu)$ tem a seguinte forma

$$\kappa(\nu) = \kappa_0 \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt . \quad (3.47)$$

Na equação 3.47, os parâmetros x e y tem o mesmo significado que na equação 3.23, mas agora o perfil Voigt é função do número de onda em vez do comprimento de onda. Utilizando a relação 3.43, obtém-se o a seguinte expressão para κ_0

$$\kappa_0 = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m_e c} \sqrt{\pi \ln 2} \frac{n_a f}{\Delta\nu_D} , \quad (3.48)$$

onde $\Delta\nu_D$ é a metade da largura à meia altura do perfil da linha em termos do número de onda.

Define-se I_i como a intensidade da linha de uma transição qualquer i medida longitudinalmente e I_{0i} como a linha medida transversalmente. Escolhe-se então uma transição particular $i = 1$ e outra transição $i = 2$, ambas terminando em um mesmo estado metaestável de tal modo que a força de oscilador da primeira linha, f_1 , seja maior do que a força de oscilador da segunda, f_2 . É possível mostrar, utilizando a equação 3.45, que a razão r definida como $\frac{I_1}{I_{01}} / \frac{I_2}{I_{02}}$ é dada por

$$r = \frac{I_1/I_{01}}{I_2/I_{02}} = \frac{f_2}{f_1} \frac{W_1(\kappa_{01}L, y_1)}{W_2(\kappa_{02}L, y_2)} \quad (3.49)$$

onde

$$W_i = \int_0^\infty [1 - e^{-\kappa_i(\nu)L}] d\nu, \quad (3.50)$$

$$L\kappa_i(\nu) = L\kappa_{0i} \frac{y_i}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-t^2}}{y_i^2 + (x_i - t)^2} dt, \quad (3.51)$$

$$\kappa_{02}L = \kappa_{01}L \frac{\nu_1 f_2}{\nu_2 f_1} \quad (3.52)$$

e

$$\kappa_{0i} = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 m_e c} \sqrt{\pi \ln 2} \frac{n_a f_i}{\Delta\nu_{Di}}. \quad (3.53)$$

Em poucas palavras, a principal ideia desse método é encontrar o parâmetro κ_{0i} que satisfaz a equação (3.49) dados os valores de $\frac{I_1}{I_{01}}/\frac{I_2}{I_{02}}$, y_1 , y_2 , T_g e l . O valor de r é obtido experimentalmente a partir da razão das intensidades de duas linhas. Seguindo a recomendação de (Santiago et al. 2004), foram escolhidas as linhas correspondentes às transições $2p_9-1s_5$ ($\lambda=811,53$ nm) e $2p_8-1s_5$ ($\lambda=801,47$ nm). A primeira linha tem uma força de oscilador aproximadamente cinco vezes superior à primeira. Os parâmetros y_1 e y_2 foram estimados a partir do ajuste do perfil não atenuado das linhas. O alargamento Doppler foi estimado substituindo o valor experimental T_g na equação

$$\Delta\nu_{Di} = \nu_0 \sqrt{2 \ln 2 \frac{RT_g}{Mc^2}}. \quad (3.54)$$

Para computar o lado direito da equação (3.49), as funções W e $\kappa(\nu)$ precisam ser calculadas numericamente. A função $\kappa(\nu)$ foi integrada pelo método de Abrarov e Quine e a função W foi integrada pelo método de Simpson. Uma vez que o lado direito da equação (3.49) foi calculado dentro de um intervalo representativo de κ_0 , o passo final é obter a raiz da equação pelo método da bissecção. Finalmente, a densidade do estado metaestável n_a foi determinada substituindo a raiz da equação (3.49) na equação (3.53).

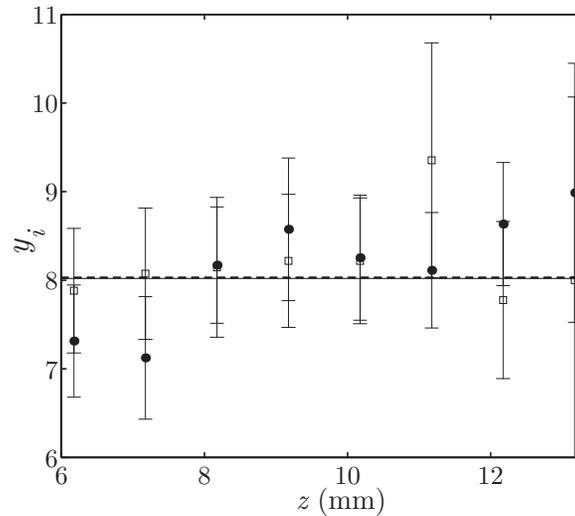


Figura 3.12: Parâmetro de amortecimento em função da coordenada axial, onde (●) corresponde ao parâmetro associado à linha 811,53 nm e (□) corresponde à linha 801,47 nm. Os valores médios também estão indicados, sendo (-----) o valor médio da linha 811,53 nm e (—) o valor médio da outra linha.

Verificou-se que em quase todos os casos o parâmetro de amortecimento das linhas escolhidas, que foram designadas como y_i , são aproximadamente constantes ao longo do eixo z (figura 3.12). Isso é uma indicação de que o amortecimento lorentziano é dominado pela contribuição Van der Waals e portanto não é influenciado pelo gradiente de densidade eletrônica. Se o alargamento Stark fosse importante, seria esperada uma variação do parâmetro de amortecimento seguindo o mesmo padrão do perfil de densidade do plasma. A contribuição Van der Waals, por sua vez, é influenciada pela temperatura. No entanto, o gradiente axial de temperatura na direção axial é pequeno. Portanto, em primeira aproximação, as observações não invalidam a suposição feita inicialmente sobre os perfis de absorção e emissão.

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Características macroscópicas: comprimento e estabilidade

O comprimento da descarga foi medido em função da potência aplicada. Os resultados mostraram que o comprimento depende da potência aplicada e do fluxo (figura 3.13). Além disso, o modo como ocorre essa variação no modo confinado é muito diferente do modo como ocorre a variação no modo não confinado.

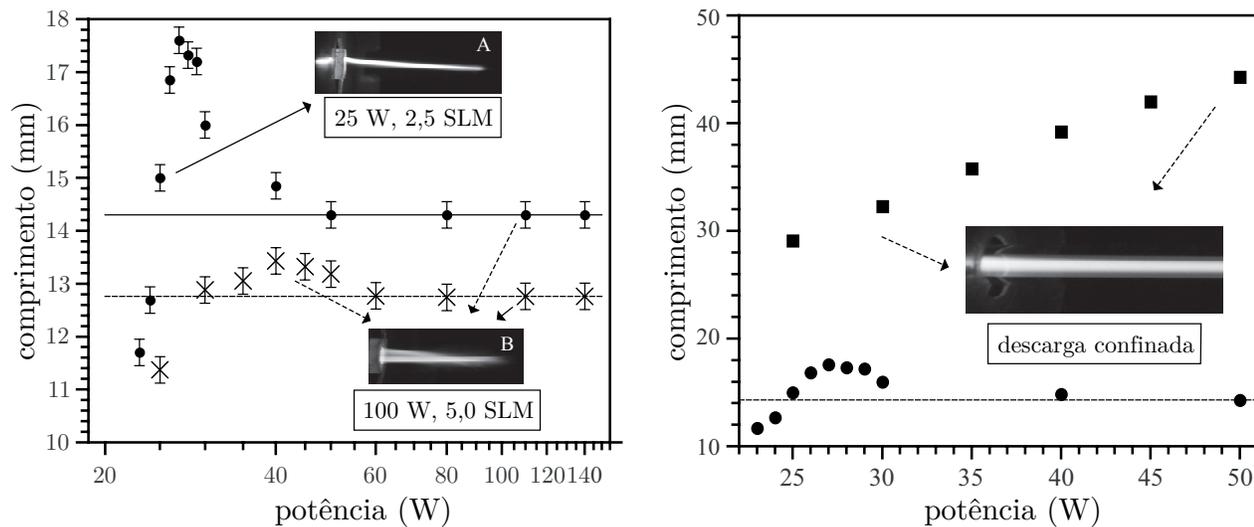


Figura 3.13: *Gráfico da esquerda:* comprimento da coluna do plasma em ambiente aberto em função da potência aplicada para dois fluxos distintos: 2,5 SLM (\bullet) e 5,0 SLM (\times). Fotos mostrando o aspecto típico do plasma também estão apresentadas no gráfico. O valor de saturação do comprimento está indicado por meio da linha horizontal cheia (—) no caso em que o fluxo era de 2,5 SLM, e uma linha tracejada (-----) no caso em que o fluxo era de 5,0 SLM. *Gráfico da direita:* comprimento do plasma em função da potência aplicada na condição em que o plasma se propagava em espaço aberto (\bullet) e na condição em que se propagava contido no recipiente (\blacksquare). Uma foto mostrando o aspecto típico do plasma confinado ao recipiente também foi incluído na figura. O valor de saturação está indicado por meio de uma linha tracejada (-----). O fluxo era igual a 2,5 SLM em ambos os casos. Barras de erro foram omitidas, pois são menores do que as dimensões dos símbolos adotados para representar os pontos.

No caso da descarga em ambiente aberto, o comprimento da coluna apresentou um valor máximo quando a potência aplicada era igual a 27 W e 40 W, para fluxo de 2,5 SLM e 5,0 SLM, respectivamente (figura 3.13). Após ter atingido esse valor, o comprimento decresceu para um valor constante e estável no intervalo de potência entre 50 W e 150 W.

Visualmente, o aspecto da descarga era claramente dependente da potência e do fluxo. Observou-se, por exemplo, que a descarga na região de comprimento crescente (faixa de potência entre 20 W e 40 W, figura 3.13) era contraída e estável quando o fluxo era de 2,5 SLM (figura 3.13, foto A). De fato, nesse regime não se observou com muita frequência filamentos nas pontas da coluna e a flutuação das intensidades⁵ do pico de emissão pode ser bem descrita pelo desvio padrão igual a \sqrt{N} de uma distribuição de Poisson (figura 3.14). Por outro lado, assim que a coluna começou a decrescer, ela se tornou filamentar e o raio visível do plasma aumentou (figura 3.13, foto A). A flutuação da intensidade dos picos nesse caso pode ser várias vezes maior do que o desvio padrão de uma distribuição de Poisson. No caso em que o fluxo era de 5,0 SLM, a descarga somente apresentou o comportamento filamentar, para toda a faixa de potência aplicada.

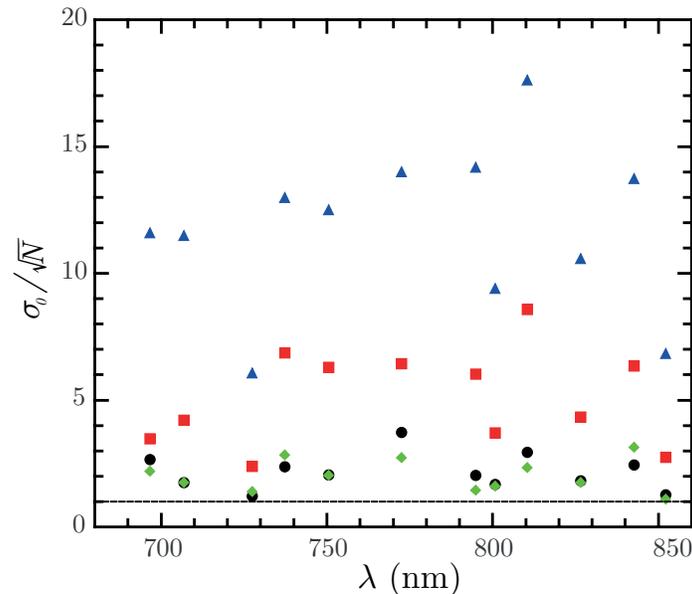


Figura 3.14: Razão entre o desvio padrão amostral do valor de pico de 25 amostras das principais linhas do argônio entre 680 nm e 870 nm e o desvio padrão de uma distribuição de Poisson. Quatro condições são apresentadas: (▲) 50 W, 5,0 SLM, coluna não confinada; (■) 50 W, 2,5 SLM, coluna não confinada; (●) 20 W, 2,5 SLM, coluna não confinada; (◆) 50 W, 2,5 SLM, coluna confinada.

Tendo em mãos as medidas do comprimento e também as conclusões a respeito da natureza do movimento do fluido (seção 2.5.2), é agora possível compreender que o plasma apresenta certos regimes de operação. Considere-se primeiro o caso de menor fluxo, 2,5 SLM. Nesse regime, o jato tem movimento laminar. Em baixa potência, a coluna do plasma tem inicialmente um comprimento pequeno e baixa temperatura. À medida que a potência aumenta, o comprimento

⁵A flutuação das intensidades foi estimado como o desvio padrão amostral dos valores de pico de 25 amostras, para as linhas mais intensas do argônio entre 680 nm e 870 nm.

do plasma aumenta linearmente, pois um acréscimo ΔP da potência resulta em acréscimo Δz , aproximadamente na mesma proporção. Esse regime será chamado *regime eletromagnético contraído*, e supostamente pode ser bem descrito pela teoria apresentada na seção 1.4, em que dn_e/dz é dado pela equação 1.99. No entanto, à medida que a potência e comprimento aumentam, a taxa de intrusão de partículas do ar também aumenta. Isso ocorre não somente por causa da temperatura, mas também por causa do aumento do comprimento da coluna (ver equação 2.34). A partir de um valor limite da potência, o comprimento cai abruptamente, atinge um valor constante e não volta a aumentar com a potência. Nesse novo regime, a temperatura da coluna é elevada e também a concentração de partículas do ar circundante. A mistura de N_2 e O_2 exige um campo elétrico reduzido E/N muito mais elevado para que seja possível a sustentação de uma descarga. Nessa condição, a onda eletromagnética que se propaga através da coluna não é capaz de satisfazer a condição para a manutenção da descarga e a coluna de plasma se extingue precocemente. Esse regime será chamado *regime difusivo*.

No caso em que o fluxo é mais elevado (5,0 SLM), o fluxo é turbulento. Nesse caso, a intrusão das partículas do ar é sempre elevada. No entanto, perto do orifício, a turbulência não está totalmente desenvolvida, e o movimento do fluido pode ser considerado aproximadamente laminar. Por esse motivo, observou-se um aumento do comprimento da coluna desde valores pequenos da potência. Além disso, a temperatura é menor, e o efeito de difusão é menos importante em baixas potências. No entanto, à medida que a potência aumenta, o comprimento também tenderá a um valor constante. Nessa condição, não há de fato uma mudança significativa de regime. A coluna permanece sempre no mesmo regime, que será designado *turbulento-difusivo*.

Já no caso da coluna confinada ao recipiente de quartzo, observou-se a proporcionalidade entre o comprimento e a potência aplicada dentro do intervalo de 20 W a 50 W. A coluna também era contraída, embora não tanto quanto no caso não confinado. Portanto, nessa condição a coluna permanece sempre no *regime eletromagnético contraído*.

A relação de proporcionalidade mencionada acima está relacionada com uma propriedade conhecida das SWDs de acordo com a qual um aumento na potência aplicada produz um incremento do comprimento sem modificar as propriedades da coluna pré-existente (Moisan & Pelletier 2006), o que é consistente com a teoria descrita na seção 1.4. Além disso, ao comparar os valores do comprimento na condição não confinada com a condição confinada, verifica-se que, para um valor idêntico da potência, o comprimento no primeiro caso é sempre menor. Considerando que em ambas condições a energia dissipada no plasma é muito maior do que a energia dissipada em outros processos, então pode-se concluir que a potência absorvida por unidade de comprimento no caso não confinado é, em média, maior. Esse efeito pode ser claramente visualizado por meio do gráfico da figura 3.15, que apresenta a densidade de potência média $\langle dP/dz \rangle \approx P_T/L$, onde L é o comprimento da coluna do plasma, em função da potência total P_T nas três condições analisadas. Na seção seguinte, será demonstrado que as estimativas experimentais da temperatura e densidade eletrônicas são consistentes com essas propriedades.

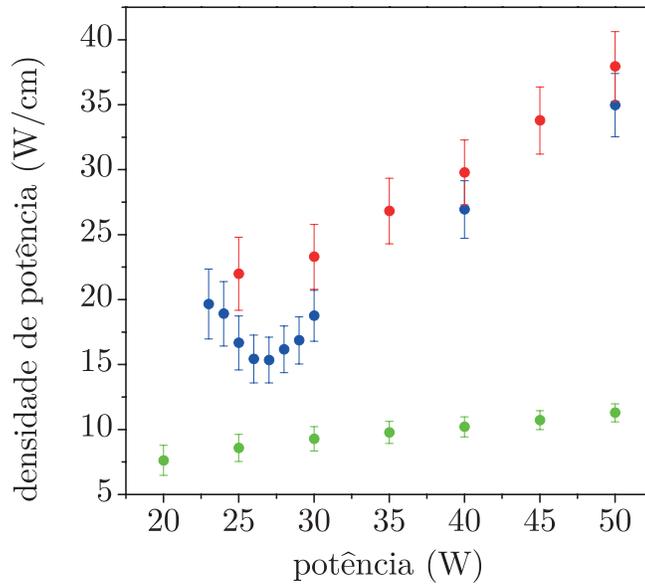


Figura 3.15: Densidade de potência média $\langle dP/dz \rangle \approx P_T/L$ em função da potência total P_T em três condições distintas: (●) plasma não confinado, fluxo de 2,5 SLM de Ar; (●) plasma não confinado, fluxo de 5 SLM de Ar; (●) plasma confinado, fluxo de 2,5 SLM de Ar.

3.4.2 Estimativa experimental dos parâmetros do plasma

Como mostrado anteriormente, na condição em que a coluna se propaga em ambiente aberto, observou-se que, a partir de um determinado valor, um aumento da potência não conduz mais a um aumento do comprimento. Isso implica que, necessariamente, o valor médio da potência absorvida pelo plasma por unidade de comprimento aumenta com o aumento da potência aplicada, considerando, mais uma vez, que não haja um aumento significativo da potência dissipada fora do plasma.

De fato, observou-se experimentalmente um aumento na temperatura do gás e da densidade eletrônica em função da potência aplicada (figura 3.16). Essa observação é consistente com o que foi afirmado anteriormente, pois quanto maior a densidade eletrônica, maior a dissipação de energia causada sobretudo pela transferência de energia dos elétrons para as partículas pesadas por meio das colisões.

A temperatura eletrônica, por outro lado, se comporta de maneira oposta. O gráfico à esquerda na figura 3.17 mostra a temperatura eletrônica para três valores distintos de potência aplicada. A temperatura eletrônica é, em geral, função crescente do campo elétrico reduzido. Em plasmas é comum observar a diminuição do campo elétrico após o aumento da densidade eletrônica (Raizer 1997). Embora apenas a solução exata das equações de Maxwell acopladas com as equações cinéticas – ou as equações de fluidos – com condições de contorno realistas poderia dar uma resposta exata sobre a dependência dessas grandezas. Mesmo assim, considerando apenas o princípio da conservação da energia, é possível afirmar que a temperatura eletrônica pode diminuir com o aumento do campo elétrico aplicado, contanto que a densidade eletrônica aumente o suficiente para resultar em uma maior dissipação de energia. De fato, os experimentos mostraram que o aumento da potência aplicada estava sempre associado com um aumento da densidade eletrônica, e, portanto, da densidade de corrente.

Por outro lado, o gráfico à direita na figura 3.17 mostra que a temperatura eletrônica era mais elevada quando o fluxo era de 5,0 SLM, em comparação com o caso de menor fluxo (2,5 SLM), com a potência aplicada fixa em 30 W em ambos casos. Nesse caso, o aumento do fluxo causou uma diminuição da temperatura do gás e também da densidade eletrônica (figura 3.18), sugerindo que a mesma dissipação de energia é obtida por meio de um aumento do campo elétrico reduzido.

É interessante observar a dependência do perfil da densidade eletrônica com relação à potência aplicada (figuras 3.16 e 3.18). Apenas no regime contraído eletromagnético se observou uma dependência da densidade eletrônica estritamente decrescente com relação à coordenada axial. No regime difusivo e difusivo-turbulento, a densidade eletrônica apresentou um máximo próximo ao fim da coluna do plasma. Quando a potência aplicada era de 50 W ou 100 W, a densidade inicialmente decresceu com a coordenada axial, depois passou por uma inflexão e atingiu um valor máximo no intervalo de 10 mm a 12 mm. Já no caso em que a potência era igual a 150 W, a densidade era crescente desde o primeiro valor medido. O mesmo acontece no caso difusivo-turbulento, tanto no caso em que a potência era baixa (30 W) quanto no caso em que a potência era elevada (100 W).

O perfil da densidade eletrônica está intimamente relacionado com os mecanismos de criação e destruição de elétrons assim como o amortecimento da onda guiada ao longo da coluna. Esses mecanismos serão tratados mais detalhadamente no capítulo 4. Por ora, a discussão se limitará aos aspectos mais gerais relacionados aos processos de perda e criação de cargas.

A perda de elétrons em SWDs em pressão atmosférica é determinada pelos processos de recombinação a três corpos (R4 and R5, na tabela 3.2) ou recombinação dissociativa com moléculas de Ar_2^+ (R1) formada no plasma, dependendo da temperatura do plasma (Moisan & Pelletier 2006, Carbone, Hübner, Palomares & van der Mullen 2012). A difusão dos elétrons para fora da coluna ou para as paredes também gera perda de cargas, mas em pressões intermediárias ou elevadas a taxa associada a esses processos é usualmente menor do que a perda de elétrons por recombinação volumétrica (Moisan & Pelletier 2006, Carbone, Hübner, Palomares & van der Mullen 2012). Já a criação de elétrons é governada principalmente pela ionização por impacto eletrônico a partir dos estados metaestáveis (R3) ou ionização Penning (R9). A densidade dos elétrons será determinada pelo balanço entre esses processos.

No caso em que a potência aplicada era de 30 W e o fluxo de 5,0 SLM, a densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$ também apresentou uma tendência a aumentar em função da coordenada axial (figura 3.19). Isso sugere que o estado metaestável desempenha um papel importante no processo de criação dos elétrons⁶. A mesma tendência não foi observada no caso em que a potência aplicada era de 100 W e o fluxo de 5,0 SLM, mas isso não descarta a hipótese de que também nesse caso a ionização por etapas desempenhe um papel importante, não somente por meio das colisões com os estados metaestáveis do Ar, mas também dos estados metaestáveis do oxigênio molecular, os singletos $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ e $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ e do nitrogênio, $\text{N}_2(A^3\Sigma_g)$.

⁶A rigor, o método proposto na seção 3.3.4 pressupõe que o perfil de emissão seja uniforme. Seguindo o procedimento de (Santiago et al. 2004), o mesmo método é utilizado para avaliar o perfil axial de uma SWD. Todavia, é necessário chamar a atenção para o fato de que o uso do método nesse caso pode ser questionado, na medida em que se verifica uma variação não uniforme da densidade dos estados metaestáveis ao longo da coluna.

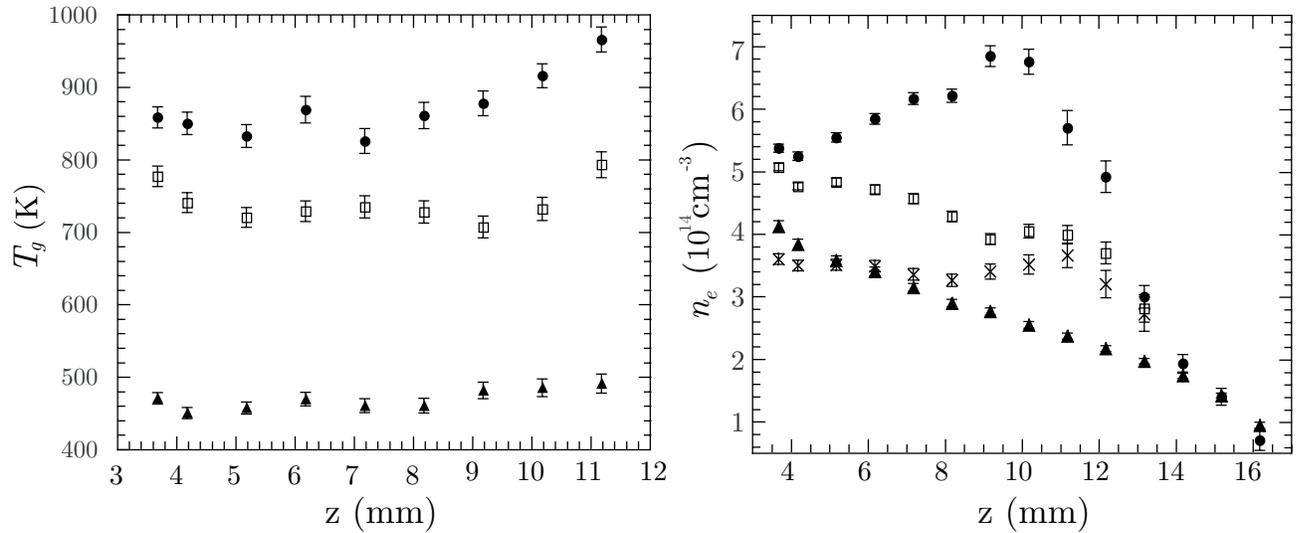


Figura 3.16: *Gráfico da esquerda:* temperatura do gás estimada a partir da banda ultravioleta da transição OH(A-X) $0 \rightarrow 0$ para as seguintes potências aplicadas, 20 W (▲), 100 W (□) e 150 W (●) e fluxo constante de 2,5 SLM. *Gráfico da direita:* densidade eletrônica estimada a partir do alargamento Stark da linha H_β para as seguintes potências aplicadas: 20 W (▲), 50 W (×), 100 W (□) and 150 W (●), e fluxo fixo em 2,5 SLM.

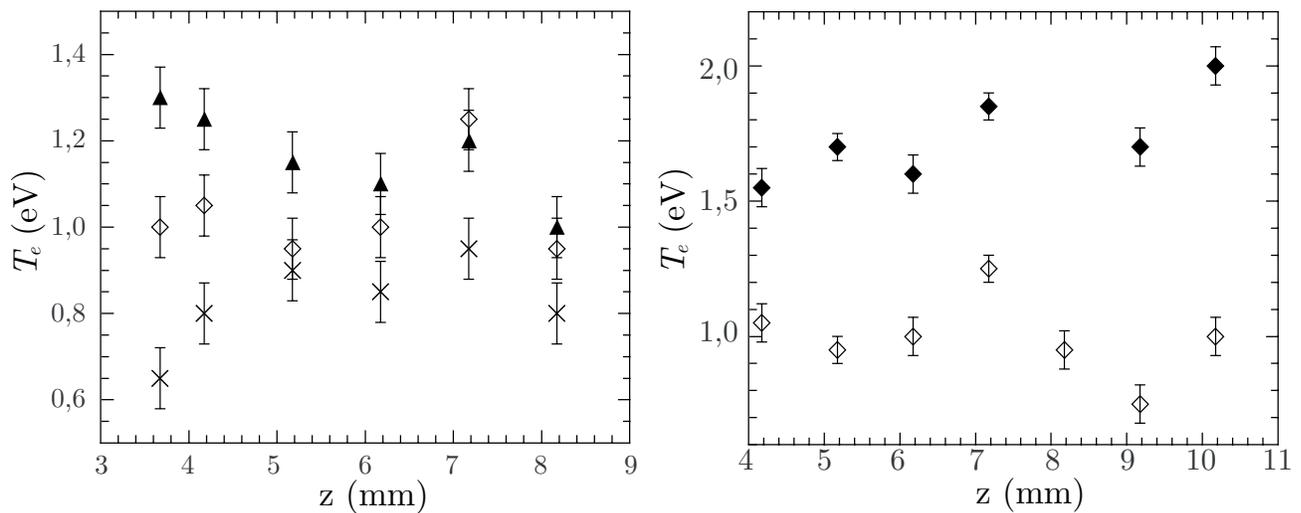


Figura 3.17: *Gráfico da esquerda:* temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo método descrito na seção 3.3.1 (método colisional-radiativo) para os seguintes valores de potência aplicada: 20 W (▲), 30 W (◇) e 50 W (×), e um fluxo fixo de 2,5 SLM. *Gráfico da direita:* temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo mesmo método para os seguintes valores de fluxo: 2,5 SLM (◇) e 5,0 SLM (◆) e uma potência aplicada fixa de 30 W.

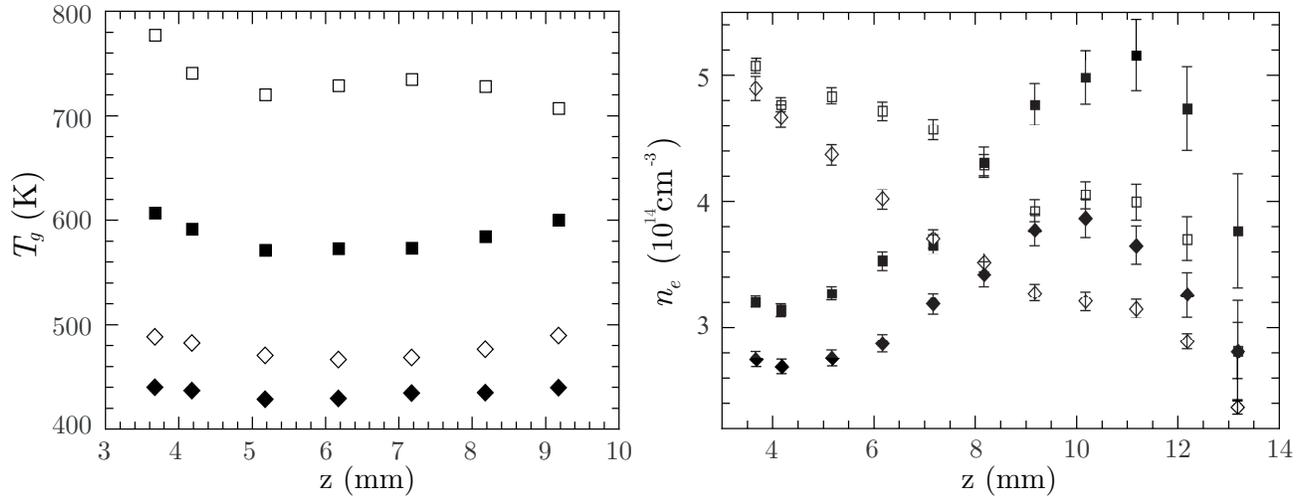


Figura 3.18: *Gráfico da esquerda:* temperatura do gás estimada a partir da banda ultravioleta da transição OH(A-X) $0 \rightarrow 0$. *Gráfico da direita:* densidade eletrônica estimada a partir do alargamento Stark da linha H_{β} . Quatro condições distintas são apresentadas: (\diamond) 30 W e 2,5 SLM; (\blacklozenge) 30 W e 5,0 SLM; (\square) 100 W e 2,5 SLM e (\blacksquare) 100 W e 5,0 SLM. Barras de erro omitidas tem comprimento comparável à dimensão dos símbolos.

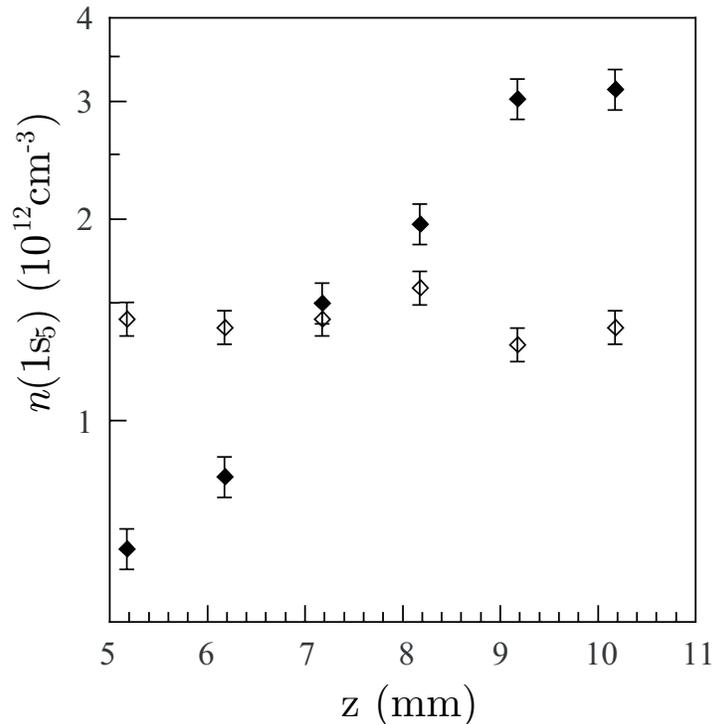


Figura 3.19: Densidade do estado metaestável Ar($1s_5$), estimado pelo método da auto-absorção, em função da coordenada axial, 2,5 SLM (\diamond) e 5,0 SLM (\blacklozenge), e uma potência aplicada fixa em 30 W.

Tabela 3.2: Conjunto de reações que desempenham um papel importante no processo de criação e destruição de cargas em SWDs em pressão atmosférica. O símbolo Ar^m representa os estados metaestáveis do Ar, $1s_5$ e $1s_3$ (notação de Paschen). Um conjunto mais detalhado de reações e as taxas de reação serão apresentados no capítulo 4.

Reação	
(R1) Recombinação dissociativa	$\text{Ar}_2^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}^m + \text{Ar}$
(R2) Ionização a partir do estado fundamental	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + e^- + e^-$
(R3) Ionização por etapas	$\text{Ar}^m + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + e^- + e^-$
(R4) Recombinação eletrônica a três corpos	$\text{Ar}^+ + e^- + e^- \rightarrow \text{Ar} + e^-$
(R5) Recombinação a três corpos	$\text{Ar}^+ + e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$
(R6) Conversão iônica	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$
(R7) Dissociação iônica	$\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar}$
(R8) Excitação a partir do estado fundamental	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^m + e^-$
(R9) Ionização Penning	$\text{Ar}(1s_i) + \text{Ar}(1s_j) \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e^-$, $i, j = 2, 3, 4, 5$

Para simplificar o raciocínio, consideremos a situação em que a concentração de moléculas do ar circundante seja suficientemente pequena para que possa ser desprezada. Nesse caso, os estados metaestáveis do Ar podem ser produzidos por excitação a partir do estado fundamental (R8) ou níveis de menor energia, recombinação dissociativa do Ar_2^+ (R1), recombinação eletrônica a três corpos, decaimento a partir de estados excitados mais elevados e colisões superelásticas de elétrons com estados de maior energia. Se as condições do plasma são tais que a conversão iônica é dominante, *e.g.*, $T_e \approx 1$ eV, $T_g < 2000$ (Moisan & Pelletier 2006), então (R1) será o mecanismo de destruição de carga mais importante, na medida em que sua taxa de reação é maior do que a taxa de recombinação eletrônica a três corpos (capítulo 4, seção 4.2.2). Nesse cenário, a produção dos estados metaestáveis acontece por recombinação dissociativa. Essas espécies metaestáveis são facilmente ionizadas por impacto eletrônico (R3) ou ionização Penning (R9), que passam a ser as principais fontes de ionização. O incremento de carga seria nulo no melhor caso, *i.e.*, no caso em que toda dissociação radiativa resulta em estados metaestáveis e todos os estados metaestáveis são extinguidos por ionização por impacto eletrônico. No entanto, o $\text{Ar}(1s_5)$ é uma espécie com um tempo de vida radiativo elevado, com $\tau \approx 38$ s (Katori & Shimizu 1993), e o transporte dessas espécies através do plasma pelo fluxo forçado pode fazer com que uma fração delas seja ionizada longe do volume onde foram produzidas. Por outro lado, se a densidade de partículas for grande o suficiente e o fluxo suficientemente pequeno, essas espécies dificilmente escaparão desse volume sem serem extinguidas. Essa explicação é consistente com os experimentos, na medida em que o valor máximo da densidade eletrônica foi observado nas condições em que ou o fluxo era elevado e/ou a potência era elevada. No último caso, a temperatura provoca uma diminuição da densidade do argônio, explicando por que a densidade eletrônica aumentou no caso de alta potência aplicada mesmo quando o fluxo era igual a 2,5 SLM.

Embora uma mudança significativa do perfil axial da densidade eletrônica tenha sido observada nas condições experimentais estudadas, a temperatura do gás e a temperatura eletrônica permaneceram aproximadamente constantes dentro do intervalo em que foram medidas. Com relação ao comportamento geral da temperatura do gás, observou-se que ela diminuiu sempre

que o fluxo aumentou (figura 3.18) ou a potência diminuiu (figura 3.16). O efeito do fluxo é renovar a uma maior taxa o volume do meio com partículas mais frias, melhorando a dissipação do calor para fora da coluna plasma (ver apêndice B.1), o que explica a diminuição da temperatura com a potência aplicada.

A observação de que a temperatura do gás e dos elétrons permanece aproximadamente constante na coluna do plasma fora do lançador está de acordo com resultados da literatura utilizando métodos similares (Calzada et al. 1996) ou métodos distintos (van Gessel et al. 2012). No entanto, isso é verdade apenas na região longe do final da coluna. Medidas dessas grandezas por meio de espalhamento de laser mostraram que no final da coluna a temperatura eletrônica aumenta apreciavelmente e a temperatura do gás se aproxima da temperatura ambiente (van Gessel et al. 2012).

Nos experimentos aqui conduzidos, a flutuação dos picos na região próxima ao fim da coluna do plasma é muito elevada para que seja possível obter estimativas confiáveis da temperatura eletrônica pelo método proposto na seção 3.3.1, a não ser no caso em que a coluna se encontrava no regime eletromagnético contraído. Nesse regime, observou-se de fato que a temperatura dos elétrons aumentou significativamente na proximidades do fim do plasma, o que está qualitativamente de acordo com as previsões de um modelo 2-D de uma SWD na pressão de 8800 Pa (Jimenez-Diaz, Carbone, van Dijk & van der Mullen 2012) e também com o modelo cinético 0-dimensional que foi desenvolvido neste trabalho (capítulo 4). Nesse capítulo, será explicitado quais são os fatores que – de acordo as hipótese e aproximações do modelo – explicam essa observação.

Por outro lado, não foi possível observar uma diminuição significativa da temperatura na região próxima ao fim da coluna do plasma. Na maior parte dos casos, no entanto, observou-se até mesmo um pequeno aumento da temperatura em função da coordenada axial. Seria precipitado concluir que a temperatura do gás realmente aumentou ao fim da coluna, pois há a possibilidade de que a relaxação dos estados rotacionais super-aquecidos tenha produzido uma distorção na distribuição dos estados de baixo momento angular K . Uma técnica experimental distinta e confiável seria necessária para responder essa questão.

A figura 3.20 mostra que a descarga confinada tem a propriedade de similaridade mencionada acima, *i.e.* um aumento da potência aplicada produz um aumento do comprimento sem mudar as propriedades da coluna pré-existente. Se isso é de fato verdadeiro, os pontos experimentais em um gráfico de qualquer parâmetro do plasma em função da coordenada transformada $z_0 = d - z$, onde d é o comprimento do plasma, deve permanecer na mesma curva qualquer que seja a potência aplicada. De fato, no caso confinado, verificou-se experimentalmente essa propriedade.

Evidentemente, as descargas não confinadas no regime difusivo(-turbulento) não podem apresentar essa propriedade, já que o aumento da potência nem mesmo conduz a um aumento do comprimento. No entanto, seria interessante verificar se no regime eletromagnético contraído não confinado a propriedade acima referida também é válida.

Também na figura 3.20, no gráfico à direita, é apresentado um gráfico idêntico ao do caso confinado. Nessa situação, de fato a propriedade de similaridade não se verificou, a não ser de modo muito grosseiro. Uma possível explicação para isso é a ocorrência de uma mudança da composição do plasma à medida que aumenta o seu comprimento. Pelo argumento já desen-

volvido na seção 2.5.2, quanto maior o comprimento do plasma, mais importante é o efeito de difusão de partículas de fora para dentro da coluna. No caso confinado não ocorre nenhuma modificação do meio quando a potência aplicada aumenta; já no caso não confinado, o diferente grau de difusão das partículas externas pode modificar as propriedades do meio, influenciando assim a relação de dispersão e o coeficiente de absorção da onda.

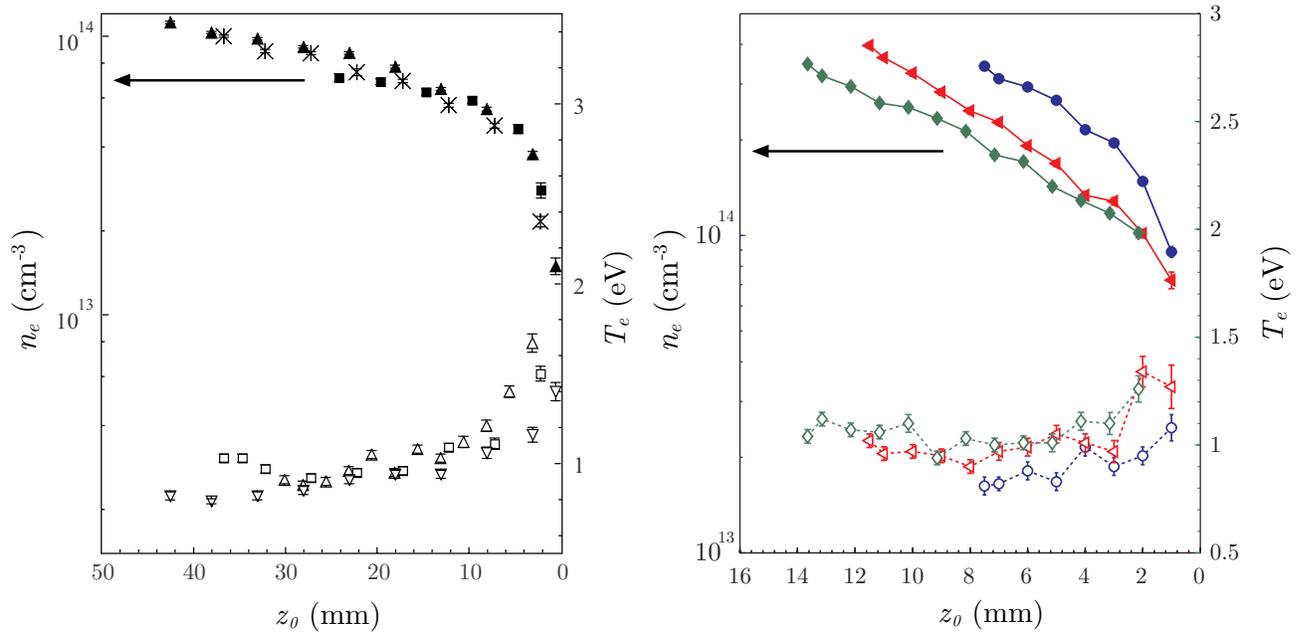


Figura 3.20: Temperatura e densidade eletrônica em função da coordenada transformada $z_0 = d - z$, onde d é o comprimento do plasma, no caso confinado (esquerda) e confinado (direita). A fluxo era de 2,5 SLM em ambos casos. O eixo das coordenadas à esquerda corresponde à densidade eletrônica e o eixo das coordenadas à direita corresponde à temperatura eletrônica. **Legenda.** Gráfico da esquerda; T_e : (Δ) 30 W; (\square) 40 W; 50 W (∇). n_e : (\bullet) 20 W; (\times) 40; (\blacktriangle) 50 W. Gráfico da direita; T_e : (\circ) 16 W; (\triangleleft) 21 W; (\diamond) 26 W. n_e : (\bullet) 16 W; (\triangleleft) 21 W; (\diamond) 26 W

A comparação dos parâmetros do plasma no caso confinado com o caso não confinado mostra que a densidade eletrônica é sempre maior no caso não confinado. Essa observação é consistente com a diminuição da densidade de potência no caso confinado. A temperatura eletrônica, por sua vez, não apresentou uma diferença significativa, sendo um pouco menores em média no caso confinado. No capítulo 4 os resultados teóricos do modelo desenvolvido permitirão retomar essa discussão e estabelecer de que modo a densidade eletrônica está relacionada com a temperatura eletrônica.

Efeito da mistura de O₂ na composição do fluxo de gás

Como visto no capítulo anterior, as medidas de EM mostraram que a mistura de pequenas porcentagens de oxigênio à composição do gás que sustenta a descarga tem um efeito importante na composição iônica do plasma. Nesse ponto, será possível verificar o efeito sobre o perfil da densidade eletrônica e da temperatura do gás.

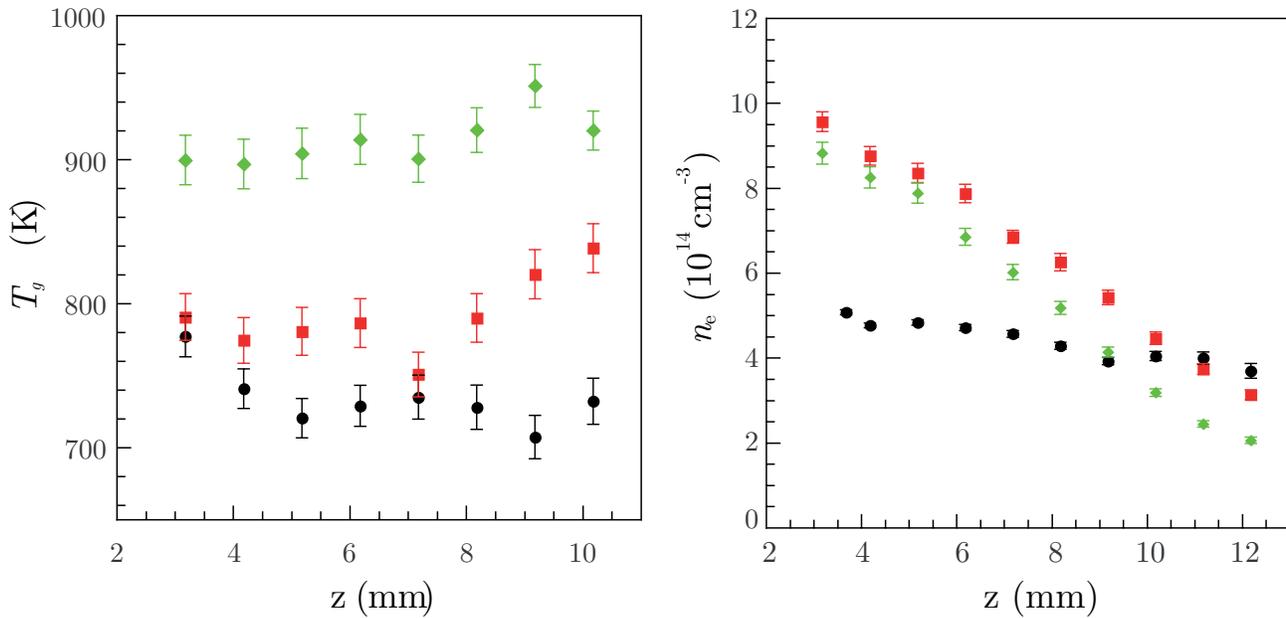


Figura 3.21: *Gráfico da esquerda:* temperatura do gás em função da coordenada axial em situações em que o único parâmetro variado foi a composição do gás, tendo sido mantidos constantes a potência aplicada, 100 W, e o fluxo total, 2,5 SLM. *Gráfico da direita:* densidade eletrônica em função da coordenada axial nas mesmas condições. Legenda: (♦) composição Ar-O₂ na proporção de de 98%-2%; (■) composição Ar-O₂ na proporção de de 99%-1%; (●) nenhuma percentagem de O₂ adicionada ao Ar.

A figura 3.21 mostra os gráficos das estimativas da temperatura dos gás e da densidade eletrônica em função da coordenada axial. Observou-se que o aumento da porcentagem de oxigênio na mistura teve um efeito relevante nesses dois parâmetros. A temperatura média ao longo da coluna do gás aumentou com o aumento da porcentagem de oxigênio. O perfil da densidade também apresentou uma tendência diferente do caso do fluxo com Ar puro. Por exemplo, a taxa de variação média da densidade com z também apresentou um valor negativo, mas com módulo maior. A densidade eletrônica pode chegar a valores bastante elevados na região próxima ao lançador ($n_e \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), mas decresce a uma taxa maior do que no caso em que não há mistura com O₂.

Verificou-se um salto maior da temperatura média do gás na comparação entre o caso 99:1 e 98:2 do que na comparação entre o caso 99:1 e argônio puro. Isso poderia ser explicado pelas diferenças de densidade, mas a comparação entre elas mostra que a diferença entre os casos 99:1 e 98:2 não foi tão significativa, sendo que no primeiro caso a densidade eletrônica sempre permaneceu um pouco maior, o que pode ser explicado considerando que no caso 98:2 é esperada uma concentração maior de átomos eletronegativos (*e.g.* O⁻, O₂⁻). Neste caso, o aumento de T_g poderia ser explicado nem tanto pelo aumento da densidade, mas pela maior eficiência da molécula de oxigênio e do próprio átomo de oxigênio – cujos limiares de excitação por impacto eletrônico são bem menores do que o do Ar – para absorverem a energia dos elétrons do plasma por meio de colisões inelásticas. Se a energia média dos elétrons é $T_e \sim 1 \text{ eV}$, e sabendo que o limiar de excitação dos estados vibracionais e eletrônicos do O₂ se situa no intervalo de 0,19 eV a 7 eV (Phelps 2014), e do oxigênio atômico de 2 eV a 5 eV (Morgan 2014),

o coeficiente de excitação será maior do que no caso do Ar. Ao mesmo tempo, a taxa de relaxação dos estados excitados pode acontecer a uma taxa elevada através de transições V-T (*e.g.* $O_2^* + O \longrightarrow O_3^* \longrightarrow O + O_2$) ou da extinção do estado metaestável $O(^1D)$ (Fridman 2008), o que tende a diminuir a lacuna entre a “temperatura” de excitação e a temperatura real T_g .

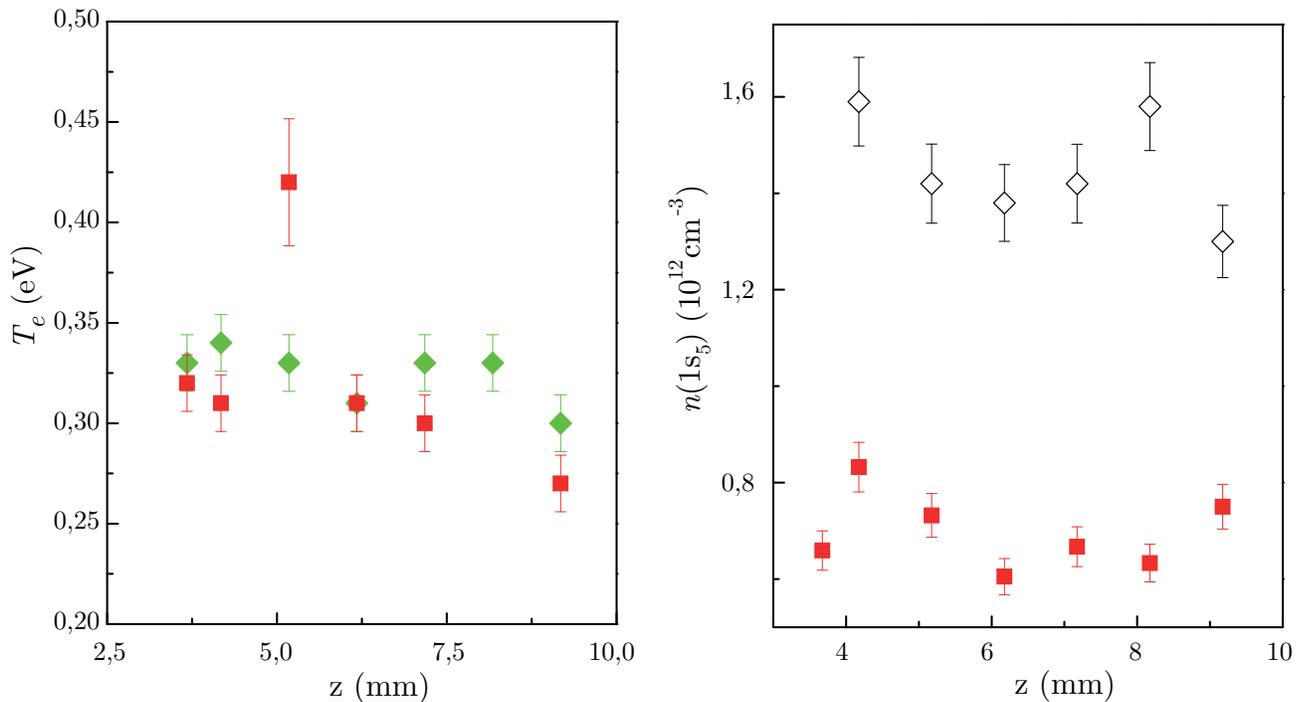


Figura 3.22: *Gráfico da esquerda:* temperatura efetiva dos elétrons estimada pelo método descrito na seção 3.3.1 (método colisional-radiativo) para as seguintes proporções da mistura Ar-O₂: (■) 99:1; (◆) 98:2, e um fluxo fixo de 2,5 SLM e potência de 100 W. *Gráfico da direita:* Densidade do estado metaestável Ar(1s₅), estimado pelo método da auto-absorção, em função da coordenada axial, para as seguintes condições: (■) mistura Ar-O₂ (99:1), 2,5 SLM, 100 W; (◇) Ar puro, 2,5 SLM, 30 W.

O gráfico 3.22 mostra a temperatura eletrônica nos casos do plasma em mistura Ar-O₂, estimada pelo método colisional-radiativo proposto na seção 3.3.1. O valor médio da temperatura estimado por esse método foi $T_e \sim 0,3$ eV. Esse valor é muito menor do que os valores típicos nas outras condições. De fato, poderia se esperar uma diminuição da temperatura com o acréscimo do O₂, pois, considerando um valor fixo do campo elétrico reduzido, a FDEE em uma mistura de Ar-O₂ apresenta uma energia média menor (Kutasi et al. 2010). No entanto, parece difícil que uma pequena mudança nas condições da descarga tenha produzido uma mudança tão grande em T_e . Além disso, é mais difícil de que uma descarga possa ser sustentada em um meio cuja temperatura média dos elétrons é tão baixa, embora não seja impossível, se no meio houver uma população grande de estados metaestáveis de baixo limiar de ionização e uma densidade eletrônica elevada.

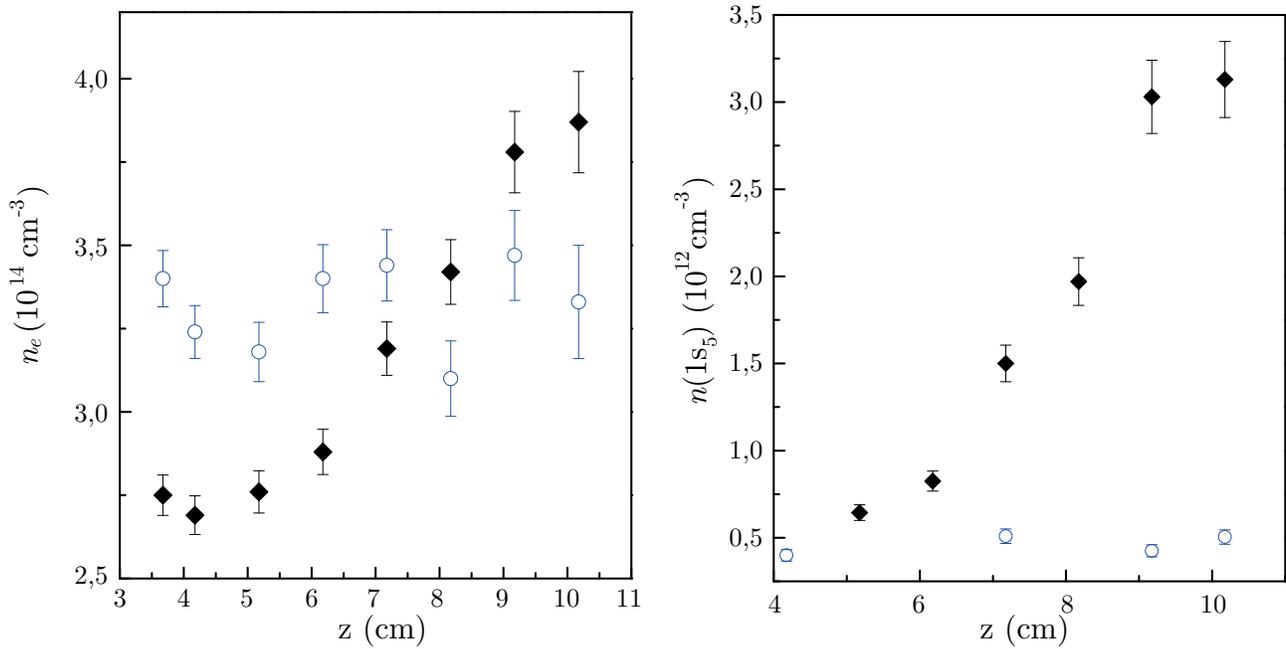


Figura 3.23: *Gráfico da esquerda:* densidade eletrônica estimada pelo alargamento Stark da linha H_β . *Gráfico da direita:* Densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$, estimado pelo método da auto-absorção. As condições apresentadas são: mistura Ar-O_2 na proporção de 99:1 (○); Ar puro (◆), e um fluxo fixo de 5 SLM e potência de 30 W.

Tudo isso conduz ao questionamento da aplicabilidade do método colisional-radiativo para o caso da mistura Ar-O_2 . Um dos pressupostos desse modelo postula que o decaimento dos estados $4p$ ocorre apenas por emissão espontânea. O decaimento dos estados $4p$ tem como termo final os estados do grupo $4s$. A diferença de energia entre esses estados é de $\Delta E_{4p,4s} \sim 2$ eV. Os estados metaestáveis $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ e $\text{O}(^1D)$ tem níveis de energia iguais a 1,63 eV e 1,97 eV, respectivamente. Dada a proximidade entre os níveis de energia, é de se esperar uma interação ressonante entre os estados $\text{Ar}(4p_j)$ e os estados $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ e $\text{O}(^1D)$. Nesse caso, a equação 3.5 teria que ser reescrita como

$$n_e n_g k_{g,2p_j} + \sum_{i=1,3} n_e n_{1s_i} k_{1s_i,2p_j} = \sum_{i=2}^5 n_{2p_j} A_{2p_j,1s_i} + n_{2p_j} \{k_{M1}[\text{O}(^1D)] + k_{M2}[\text{O}_2(b^1\Sigma_g)]\}, \quad (3.55)$$

onde k_{M1} e k_{M2} são os coeficientes de reação dos processos ressonantes. A inclusão desse termo aumenta o valor do resultado no lado direito da equação. Esse aumento teria que ser compensado do lado direito pelo aumento do coeficiente de reação de excitação eletrônica, o que só poderia ocorrer através de um aumento da temperatura eletrônica. Portanto, se esses termos são de fato relevantes, então o valor da temperatura eletrônica calculado sem levá-los em consideração será necessariamente subestimado.

A densidade estimada do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$ no caso da mistura Ar-O_2 apresentou um valor menor do que nos casos da descarga em Ar puro⁷. Esse resultado pode ser interpretado

⁷As estimativas da densidade do metaestável depende da razão de linhas e é muito sensível à flutuação estatística dos dados. Desse modo, quando o plasma se encontra em uma condição muito instável, isto é, em que as linhas de emissão tem uma dispersão muito elevada, é difícil aplicar o método. Por esse motivo, nem sempre foi possível obter estimativas confiáveis em todas as condições.

levando em conta a reação de extinção dos estados $\text{Ar}(4s_j)$ pelo oxigênio molecular através da reação (2.45). Como o coeficiente reacional desse processo é elevado e a densidade de moléculas de O_2 nessa condição é evidentemente maior, a taxa de destruição dos estados metaestáveis do argônio será mais elevada e, portanto, a concentração dessa espécie será menor.

Na seção anterior, foram apresentados resultados que indicavam que o aumento da densidade eletrônica com a coordenada axial (condição: Ar puro, $Q_0=5$ SLM e $P_0=30$ W) estava correlacionado com o aumento da concentração do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$. Para verificar essa hipótese, foi realizado um experimento nas mesmas condições, mas com uma porcentagem de 1% de oxigênio adicionado ao Ar. Os resultados estão apresentados na figura 3.23. Nessa condição, a densidade eletrônica apresentou um perfil aproximadamente constante com a coordenada axial, ao invés do perfil inequivocamente crescente do primeiro caso. Ao mesmo tempo, a estimativa da densidade do estado metaestável do Ar forneceu valores menores, o que indica que, mais uma vez, as moléculas de O_2 devem ter sido responsáveis pelo efeito, por meio do processo (2.45). Esse resultado corrobora a hipótese de que os estados metaestáveis sob o fluxo forçado a uma taxa elevada podem ter um papel importante na tendência observado da densidade eletrônica.

3.5 Conclusões

Um dos resultados importantes do diagnóstico por EOE foi a verificação de que a distribuição dos estados rotacionais do $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ apresentaram um desvio da distribuição de Boltzmann esperada. O gráfico de Boltzmann das transições $\text{OH}(A-X) 0 \rightarrow 0$ do ramo Q1 apresentaram um perfil com duas inclinações; a primeira, no intervalo de menor energia, está associada com estados excitados com baixos números quânticos rotacionais ($K < 7$); a segunda, correspondendo aos números quânticos mais elevados, ($K \geq 7$), reflete o processo de formação do estado $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$.

Das observações do comprimento do plasma e de seus parâmetros, foi possível concluir que a densidade de potência linear é maior no caso em que a descarga se propaga parcialmente fora do recipiente. Além disso, foi verificado que, nesse caso, o aumento na potência aplicada não necessariamente resulta em um incremento do comprimento, ao contrário do caso confinado, em que o comprimento é aumentado sem modificar as propriedades da coluna pré-existente.

No caso não confinado, foi verificado que o aumento da potência aplicada resultou em um aumento da densidade eletrônica e da temperatura do gás, ao passo que a temperatura eletrônica diminuiu. Essa observação é consistente com a observação de que a densidade linear de potência aumenta apreciavelmente, no caso não confinado, em função da potência aplicada. Por outro lado, o aumento do fluxo conduziu a uma redução da temperatura do gás e a um aumento da temperatura eletrônica. O primeiro efeito é uma consequência direta da redução do tempo de residência das partículas pesadas. Já o segundo efeito pode ser explicado pela conservação de energia.

Outro efeito importante foi a mudança apreciável no perfil da densidade eletrônica na condição de fluxo elevado. Ele apresentou um valor máximo, em contraste com o perfil esperado, que, de acordo com a teoria de sustentação de um plasma por onda de superfície, deveria ser estritamente decrescente. Uma correlação entre a densidade eletrônica e a densidade do estado

metaestável $\text{Ar}(1s_5)$ foi encontrada em uma das condições estudadas, sugerindo que a cinética não local e a ionização por etapas a partir de estados metaestáveis podem desempenhar um papel importante ao longo da coluna. Além disso, foi verificado que, nessa mesma condição, um pequeno acréscimo de O_2 no gás de alimentação da descarga produziu uma modificação do perfil da densidade eletrônica e uma diminuição da densidade do estado metaestável, o que foi atribuído ao elevado coeficiente de extinção do último pelo oxigênio molecular.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM

Um modelo global da descarga em Ar foi desenvolvido e implementado, considerando a cinética dos elétrons e a cinética das espécies pesadas. Foram consideradas 40 reações, sete espécies neutras e duas espécies carregadas do argônio, além dos elétrons. Os coeficientes reacionais dos processos envolvendo impacto eletrônico foram calculados a partir da FDEE, obtida por meio da solução numérica da equação de Boltzmann homogênea na aproximação local. Já no caso das reações químicas envolvendo apenas as espécies pesadas, foram considerados os coeficientes reacionais recomendados pela literatura especializada. Em um primeiro momento, as equações de continuidade das espécies pesadas e a equação de Boltzmann foram resolvidas em 0D, por meio de um esquema auto-consistente e impondo a condição de quasineutralidade do plasma. Nesta primeira aproximação, foi determinada a variação da temperatura eletrônica e das densidades das espécies pesadas em função da densidade eletrônica, para uma dada temperatura do gás. Os resultados foram comparados com as medidas de T_e , n_e e $[\text{Ar}(1s_5)]$. Em um segundo momento, o problema foi resolvido em 1D, na direção radial, com a finalidade de estudar o fenômeno da contração do plasma. Neste caso, foram resolvidas as equações de continuidade radiais das espécies pesadas e dos elétrons, de modo auto-consistente com a equação do calor e a equação de Boltzmann. A FDEE foi obtida a partir da EBE homogênea, resolvida ponto a ponto, na aproximação local.

O modelo paramétrico 0D apresentou estimativas consistentes com os resultados experimentais. No caso da dependência de T_e com n_e , a descrição teórica foi satisfatória. O aumento de T_e com a diminuição da densidade n_e também foi prevista pelo modelo e sua causa pôde ser atrelada ao desvio da FDEE com relação à distribuição de equilíbrio em baixos graus de ionização. A densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$, por sua vez, apresentou valores consistentes em ordem de grandeza com os resultados experimentais. Os resultados do modelo radial, por sua vez, permitiram captar com maior precisão o mecanismo que gera a contração da descarga. Foi possível demonstrar que a perda de cargas na borda se deve à concentração mais elevada do dímero Ar_2^+ com relação ao íon Ar^+ , o que, por sua vez, é decorrência do gradiente de temperatura. A modificação da FDEE na região da borda, onde o grau de ionização é menor, também é importante, mas não é suficiente para explicar a magnitude da contração observada experimentalmente. Por fim, verificou-se que, pelo menos do ponto de vista qualitativo, a contração observada experimentalmente é bem descrita pelo modelo radial.

4.1 Introdução

Em geral, plasmas em pressão atmosférica apresentam características que os diferenciam substancialmente dos plasmas à baixa pressão, cujas características são melhor compreendidas. Uma das diferenças marcantes são as reações a três corpos, cuja taxa é geralmente mais elevada e que em muitos casos tem um papel determinante da dinâmica global de perda e criação de cargas e na formação de moléculas complexas. A densidade eletrônica também é usualmente mais elevada e a temperatura eletrônica, por outro lado, tende a ser menor. Todas essas características exigem uma abordagem teórica diferenciada, que leve em consideração alguns efeitos que em outras condições podem ser, na maior parte das vezes, negligenciados.

Ao contrário do que se poderia imaginar em primeira aproximação, nem sempre esses plasmas se encontram em equilíbrio térmico ou próximos do equilíbrio. Em muitas situações, os diversos graus de liberdade do sistema podem ser caracterizados por uma distribuição de energia estacionária, mas diferente da distribuição típica de equilíbrio térmico. Em outros casos, apesar de apresentarem uma distribuição idêntica ou próxima à distribuição de equilíbrio térmico, as temperaturas que as caracterizam não são as mesmas. Um exemplo típico é a função distribuição de energia dos elétrons. Em regiões do plasma em que a densidade eletrônica é suficientemente alta, com um grau de ionização $\alpha_i > 10^{-4}$ e densidade eletrônica da ordem de 10^{14} cm^{-3} a distribuição de energia pode ser bem aproximada por uma distribuição de energia maxwelliana¹, mas com uma temperatura tipicamente superior à temperatura do gás. Por outro lado, em regiões do plasma onde a densidade eletrônica é mais baixa, $n_e \lesssim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, nem mesmo a distribuição de equilíbrio estacionário em baixas energias é bem descrita por uma maxwelliana.

Esse tipo de desvio do equilíbrio térmico é bastante típico em descargas em baixa pressão, mas mesmo em pressão atmosférica nem sempre as condições para o estabelecimento do equilíbrio térmico local são necessárias. A diferença entre um caso e o outro está no grau de desvio do equilíbrio e sobretudo nas reações que controlam o balanço global de cargas.

Por esse motivo, a modelagem em plasmas à pressão atmosférica deve levar em conta o desvio do equilíbrio. Não é um fato irrelevante ou que possa ser negligenciado sem maiores prejuízos, pois em muitas situações o desvio da FDEE com relação à distribuição maxwelliana pode redundar em um coeficiente de ionização efetivo muito diferente, afetando significativamente o balanço global de cargas.

Nos modelos propostos nas seções seguintes, os coeficientes de reação envolvendo colisões eletrônicas foram calculados a partir da FDEE obtida da solução da equação de Boltzmann homogênea dos elétrons (ver seção 1.3 do capítulo 1). Em todos os modelos, fez-se necessária a inclusão do cálculo dessas taxas dentro de um esquema auto-consistente, até a convergência para uma solução satisfazendo algum critério, como a quasi-neutralidade.

Na seção 4.2, é descrito um modelo global de descargas em Ar, baseado em um conjunto

¹Trabalhos experimentais baseados em técnicas de espalhamento a laser mostram que a distribuição de energia dos elétrons é descrita por uma distribuição maxwelliana (Carbone, Hübner, Jimenez-Diaz, Palomares, Iordanova, Graef, Gamero & van der Mullen 2012) pelo menos até 5 eV em descargas em Ar. No entanto, como apontam os autores desses trabalhos (Carbone, Hübner, Jimenez-Diaz, Palomares, Iordanova, Graef, Gamero & van der Mullen 2012), há fortes argumentos teóricos e evidências experimentais indiretas que sustentam que em energias mais elevadas, na faixa de energia próxima do limiar das colisões inelásticas ($u > 11 \text{ eV}$) a cauda da distribuição é bastante reduzida com relação a uma maxwelliana.

de reações químicas consideradas relevantes em pressão atmosférica pela literatura (Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003, Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero & van der Mullen 2003, Castaños Martinez et al. 2004). Esse modelo permite um estudo paramétrico global², a partir do qual uma primeira comparação com resultados experimentais é possível. Fixando a densidade e a temperatura do gás, por exemplo, outros parâmetros do plasma, como a temperatura eletrônica, as taxas de reação e a densidade das espécies pesadas, podem ser calculadas a partir da condição de neutralidade global, e comparadas com os resultados experimentais.

Por fim, o efeito dos fortes gradientes radiais de temperatura e densidade foi estudado a partir da solução numérica da equação radial do calor e da continuidade dos elétrons, íons e espécies pesadas (seção 4.3). Ao contrário do modelo global, em que os efeitos de perda por difusão foram incluídos na aproximação efetiva, este modelo permite a obtenção das densidades e das taxas com resolução radial.

Além da contribuição para o problema da contração da descarga em pressão atmosférica, um problema fundamental ainda muito debatido na literatura (Golubovskii et al. 2011, Castaños Martinez et al. 2004, Petrov & Ferreira 2013), as medidas do perfil radial dos íons positivos por espectroscopia de massa, já apresentadas no capítulo 2, também motivaram este estudo. Na seção 4.3, demonstra-se a adequação qualitativa dos resultados do modelo com os resultados experimentais.

Por uma questão de simplicidade, todos os modelos aqui descritos pressupõem plasmas gerados em argônio puro. No entanto, nas condições experimentais de interesse para as aplicações, a presença de impurezas, como o N_2 , o O_2 ou o vapor d'água, podem ter um papel importante na descrição do plasma e das interações com a superfície sob seu efeito. Se a complexidade do modelo envolvendo apenas o Ar não é pequena, como ficará claro mais adiante, a inclusão dessas outras espécies, com a enorme quantidade de possibilidades de reações, é a tal ponto desafiadora que seria necessário um trabalho de longa duração focado apenas na formulação do modelo da cinética das espécies pesadas. Apesar da presença dessas impurezas, foram escolhidas condições experimentais em que sua concentração é baixa para fazer as comparações entre modelo e experimento. Portanto, em uma primeira abordagem ao problema, mais voltada para o balanço global de cargas, essa simplificação é válida³. Além disso, como a cinética das espécies pesadas constitui apenas uma parte do problema, é melhor estratégia começar pelo desenvolvimento do modelo geral, com a cinética mais simples, para depois, caso seja necessário, investir na inclusão de uma cinética mais elaborada.

²Para considerar o efeito do acoplamento entre o campo elétrico e o plasma, é necessário descrever as características de atenuação e propagação da onda no meio e as condições de auto-sustentação plasma-onda, tal como detalhado no capítulo 1, seção 1.4. O procedimento numérico da simulação apresentada neste trabalho se limita apenas ao estudo paramétrico global (seção 4.2).

³No caso das descargas em He, no entanto, o papel das impurezas é crucial para o balanço global de cargas, pois a sustentação da descarga é frequentemente possível pela ionização penning das impurezas (como o H_2O , (Liu, Bruggeman, Iza, Rong & Kong 2010)) a partir dos estados metaestáveis $[1s2s \ ^1S] He I$ e $[1s2s \ ^3S] He I$. O mesmo não acontece no caso do Ar, pois a energia de excitação do metaestável mais abundante, $Ar(^3P_2)$, dificilmente supera a energia de ionização das impurezas.

4.2 Modelo Global

O modelo global consiste fundamentalmente nas equações de continuidade de todas as espécies pesadas, íons e neutros. A equação de continuidade dos elétrons também pode ser escrita, mas nessa abordagem a densidade dos elétrons é mantida fixa, por razões que serão discutidas logo adiante. Essas equações contêm os fatores de criação e destruição das espécies, cujas taxas serão especificadas na seção 4.2.1, para o caso das reações envolvendo impacto eletrônico, e na seção 4.2.2, para o caso das reações entre as espécies pesadas.

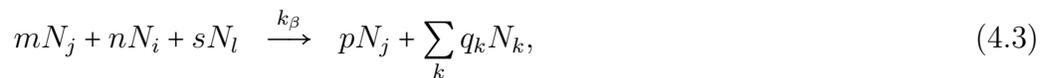
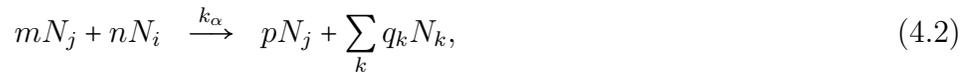
De modo geral, a equação de continuidade para uma espécie qualquer N_j pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial[N_j]}{\partial t} = & - \sum_{\alpha} k_{\alpha}(m-p)[N_j]^m[N_i]^n - \sum_{\beta} k_{\beta}(m-p)[N_j]^m[N_i]^n[N_l]^s - \sum_{l < j} A_{jl}N_j \\ & + \sum_{\zeta} k_{\zeta}(p'-m')[N_j]^{m'}[N_i]^{n'}[N_l]^{s'} + \sum_{\eta} k_{\eta}p'[N_k]^{m'}[N_i]^{n'}[N_l]^{s'} + \sum_{l > j} A_{lj}N_l \\ & - \frac{D_j}{\Lambda^2}N_j + \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa} \frac{D_{\kappa}}{\Lambda^2} p_{\kappa}[N_{\kappa}] , \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde $p < m$ e $p' > m'$.

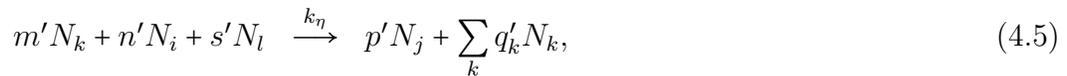
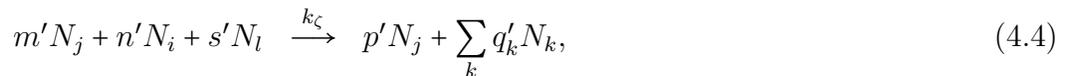
Os colchetes são utilizados para indicar densidade, em unidades de partículas por cm^3 . As seis primeiras somatórias da equação (4.1) representam os termos de criação e destruição da espécie N_j . Embora outras combinações sejam possíveis, os tipos de reação incluídos nessa representação abarcam todos os casos presentes no modelo cinético.

Os termos de perda, representados nas duas primeiras somatórias da equação (4.1), com sinal negativo, contabilizam a destruição da espécie N_j por reações a dois e três corpos, respectivamente. Essas reações podem ser representadas explicitamente como



onde $p < m, j \neq i, j \neq l, j \neq k, \forall k$.

Os fatores estequiométricos estão representados como m, n, p e q_k , e o coeficiente de reação como k_{α} ou k_{β} . Do mesmo modo, as reações de ganho podem ser escritas como



onde $p' > m', j \neq i, j \neq l, j \neq k, \forall k$.

Embora ambas as equações envolvam três corpos, o caso das reações a dois corpos está incluído desde que algum e apenas um dos coeficientes estequiométricos m', n' ou s' seja nulo.

A terceira somatória dos termos de perda representa o decaimento radiativo por emissão espontânea da espécie N_j , em um processo do tipo



onde A_{lj} é o coeficiente de Einstein da transição do estado j para o l . Por outro lado, a emissão espontânea de um estado radiativo de energia mais elevada contribui para popular o estado j

$$N_l \xrightarrow{A_{lj}} N_j + h\nu . \quad (4.7)$$

Evidentemente, os termos de emissão espontânea só aparecem no caso em que a espécie N_j é radiativa. No caso das espécies metaestáveis $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ e $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ o termo de perda radiativa é desprezível em comparação com os outros canais de perda, e por esse motivo não foram considerados. O aprisionamento radioativo foi considerado nos casos de transições para o estado fundamental. Nesse caso, um fator de correção g ($g < 1$), obtido por meio da teoria de aprisionamento radiativo de Holstein (Holstein 1947, Holstein 1951), deve ser multiplicado ao coeficiente de Einstein, resultando em um coeficiente efetivo gA_{l0} menor do que A_{l0} . Como nas condições estudadas a concentração das espécies excitadas é muito menor do que a concentração do estado fundamental, foi desconsiderado o efeito de aprisionamento radiativo devido à re-absorção de radiação pelos estados excitados.

Os últimos dois termos da equação (4.1) representam a perda por difusão para as paredes e o ganho pela dissociação de outras moléculas na parede. O termo de difusão é escrito como

$$\Gamma_{\text{diff}} = -\frac{D_j}{\Lambda^2} N_j . \quad (4.8)$$

A constante de difusão D_j depende da espécie e do meio onde ela se difunde. Para o caso das espécies neutras, D_j é o coeficiente de difusão livre no meio. Já no caso das espécies carregadas, D_j é o coeficiente de difusão ambipolar. Em todas as situações estudadas, a concentração do estado fundamental, $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$, é muito maior do que a concentração das outras espécies. Por esse motivo, foram utilizados os coeficientes de difusão em Ar puro, sem nenhuma correção para contabilizar o efeito das outras espécies no meio. Mais detalhes sobre valores e referências estão apresentados na seção 4.2.2. A constante Λ é igual a R/λ_0 , onde λ_0 é o valor do primeiro zero da função de Bessel $J_0(x)$.

No caso de uma mistura, o coeficiente de difusão ambipolar para os íons e para os elétrons podem ser expressas como

$$D_{i,e} = D_i - \mu_i \frac{\sum_{j=1}^{n+1} n_j D_j}{\sum_{j=1}^{n+1} n_j \mu_j}, \quad i = 1, \dots, n+1 . \quad (4.9)$$

Nessa expressão, o índice $n+1$ representa o elétron. Apenas no caso do elétron, o sinal da densidade eletrônica, n_{n+1} , e da mobilidade eletrônica, μ_{n+1} , devem ser negativos na equação 4.9.

É importante chamar a atenção para o fato de que o termo de perda por difusão, eq. (4.8), corresponde ao resultado derivado a partir da solução explícita de uma equação de continuidade onde o termo de perda é descrito pela difusão e o termo de ganho é proporcional ao valor da densidade, isto é,

$$-\nabla \cdot (D_j \nabla [N_j]) = \nu [N_j] , \quad (4.10)$$

onde ν é uma frequência efetiva de criação da espécie N_j . Impondo as condições de contorno usuais, ie , $[N_j]_{r=R} = 0$, e admitindo que o problema tem simetria cilíndrica e D_j não depende

da coordenada radial, então

$$-\nabla \cdot (D_j \nabla [N_j]) = \frac{D_j}{\Lambda^2} [N_j] . \quad (4.11)$$

Na seção 4.3 a limitação dessa abordagem será discutida e um modelo que leve em conta explicitamente os gradientes radiais da densidade será desenvolvido.

Em alguns casos, uma espécie molecular pode dissociar na paredes, gerando outras espécies. O último termo da equação (4.1) contabiliza o ganho por esse tipo de processo, por exemplo, quando o íon Ar_2^+ dissocia na parede,



A probabilidade da dissociação acontecer é expressa pelo fator γ (ver eq. 4.1).

Além das equações de continuidade (4.1), em um plasma deve se verificar a quasineutralidade, ou seja,

$$n_e + \sum_i n_i^{(-)} = \sum_j n_j^{(+)} , \quad (4.13)$$

onde n_e é a densidade eletrônica, $n_i^{(-)}$ é a densidade do i -ésimo íon negativo e $n_j^{(+)}$ é a densidade do i -ésimo íon positivo.

No caso particular do modelo proposto neste trabalho, não há íons negativos e os únicos íons positivos são o Ar^+ e o Ar_2^+ . A quasineutralidade pode ser expressa simplesmente como

$$n_e = [\text{Ar}^+] + [\text{Ar}_2^+] . \quad (4.14)$$

A estratégia fundamental do modelo auto-consistente é fixar a densidade n_e e a temperatura do gás, T_g , e determinar o campo elétrico efetivo que gera as soluções que satisfazem o vínculo (4.14). Como resultado, é determinada a temperatura eletrônica efetiva, as densidades das outras espécies e as taxas de reação. O conjunto de parâmetros auto-consistentes n_e , T_g e T_e podem então ser comparados com os resultados experimentais.

4.2.1 Cinética dos elétrons

Os coeficientes de reação dos processos envolvendo (de-)excitação eletrônica ou ionização por impacto eletrônico são calculados a partir da função distribuição de energia dos elétrons e das seções de choque do processo, por meio da expressão 1.69. Em princípio, essas taxas poderiam ser calculadas assumindo uma FDEE maxwelliana. No entanto, em plasmas com baixo grau de ionização, até mesmo em pressão atmosférica, a FDEE pode desviar significativamente da distribuição de equilíbrio termodinâmico, sobretudo na região de energia próxima aos limiares de excitação. Nesse caso, a FDEE precisa ser obtida a partir de um modelo cinético. Um modelo cinético apropriado para plasmas com baixo grau de ionização deve utilizar a equação de Boltzmann para obter a FDEE, tal como descrito na seção 1.3 do capítulo 1.

A equação de Boltzmann (1.37) está escrita para o caso geral em que os elétrons estão em uma mistura de gases. No entanto, neste estudo específico, os resultados foram obtidos para o caso particular da descarga em Ar puro. Para o cálculo dos termos envolvendo colisões superelásticas, são necessárias as densidades dos estados metaestáveis. Elas não são conhecidas

a priori, de modo que se faz necessário iterar a equação de Boltzmann com as equações de balanço, em um esquema auto-consistente (ver seção 4.2.3).

A tabela 4.1 mostra os processos colisionais considerados para obter a solução da equação de Boltzmann. Essas seções de choque foram extraídas do banco de dados compilado no IST⁴ e que atualmente podem ser acessados em rede na página do projeto *LXcat* (Alves & Ferreira 2014). Alguns outros processos não tem efeito perceptível sobre a FDEE, mas seus coeficientes de reação são necessários para a solução da equação de balanço das espécies pesadas. Também esses processos estão indicados na tabela 4.1. Nesses casos, as seções de choque foram calculadas a partir das expressões semi-empíricas propostas por Vriens e Smeets (Vriens & Smeets 1980).

As seções de choque dos processos superelásticos foram determinadas a partir dos processos diretos utilizando a relação de Klein-Rosseland (Klein & Rosseland 1921, Dirac 1924), que decorre da micro-reversibilidade dos processos microscópicos. A ionização é levada em conta na EBE como um outro processo de excitação, e a energia restante aos elétrons após a colisão é negligenciada.

Para obter a solução numérica da EBE foi desenvolvido um código numérico na plataforma MATLAB®, baseado na discretização da equação 1.37. Os detalhes do procedimento de discretização estão tratados no apêndice A.

Tabela 4.1: Colisões elétron-molécula cujas seções de choque foram utilizadas para obter a solução da equação de Boltzmann em argônio e/ou calcular coeficientes de reação.

Tipo de colisão ^a	Aplicação ^b	Ref.	Limiar (eV)
Elástica:			
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e$	EB	IST	–
Excitação^c:			
Excitação a partir do $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$:			
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_1) + e$	EB, RC	IST	11.6
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{P}_1) + e$	EB, RC	IST	11.6
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_2) + e$	EB, RC	IST	11.6
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_0) + e$	EB, RC	IST	11.6
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$	EB, RC	IST	13.0
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}^{**} + e$	EB	IST	14.0
Excitação a partir do 4s:			
$\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$	RC	IST	1.4
Excitação entre estados do 4s:			
$\text{Ar}(4s_i) + e \rightarrow \text{Ar}(4s_j) + e, i < j$	RC	IST	–
Ionização:			
Ionização a partir de $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$:			
$\text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	EB, RC	IST	15.6
Ionização a partir dos estados 4s:			
$\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	RC	(Vriens & Smeets 1980)	4.0

Continua na próxima página

⁴As seções de choque compiladas pelo grupo de plasmas frios do IST são extraídas de diversas referências, tanto teóricas quanto experimentais, e sua consistência tem sido testada por meio de comparações dos parâmetros de transporte teóricos com medidas experimentais.

Tabela 4.1 – continuação da página anterior

Tipo de colisão	Aplicação	Ref	Limiar (eV)
Ionização a partir dos estados $4p$:			
$\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	RC	(Vriens & Smeets 1980)	2.6
Ionização a partir o excímero Ar_2^* :			
$\text{Ar}_2^* + e \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2e$	RC	(Vriens & Smeets 1980)	3.8
Processos superelásticos:			
$\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e$	EB, RC	Klein-Rosseland	–
$\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e$	EB, RC	Klein-Rosseland	–
$\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}(4s) + e$	RC	Klein-Rosseland	–
$\text{Ar}(4si) + e \rightarrow \text{Ar}(4sj) + e, i > j$	RC	IST	–

4.2.2 Cinética das espécies pesadas

A tabela 4.2 contém as reações envolvendo as espécies pesadas. Além dessas reações, todas as outras apresentadas na tabela 4.1, com o emblema RC, também foram utilizadas para determinar as taxas de reação do modelo global. Os coeficientes de reação foram extraídos de diversas fontes na literatura e, para abreviar o extenso trabalho de levantamento dessas referências, remetemos aos trabalhos prévios de modelagem que utilizaram um conjunto semelhante (Petrov & Ferreira 2013, Kutasi et al. 2010). As exceções, isto é, os casos em que novas reações foram introduzidas ou outros coeficientes foram utilizados, serão discutidas a seguir.

No total, o modelo considera nove espécies pesadas; sete espécies neutras ($\text{Ar}(^1\text{S}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$, $\text{Ar}(4p)$, Ar_2^*) e duas espécies carregadas (Ar^+ e Ar_2^+). Os dez estados cujo elétron excitado tem configuração eletrônica $4p$ estão empacotados em um único, indicado como $\text{Ar}(4p)$. O mesmo se aplica ao caso do excímero Ar_2^* , que tem uma estrutura mais complexa, apresentando um estado singleto e outro tripleto, além de níveis vibracionais (Lam, Zheng, Lo, Dem'yanov & Napartovich 2000). Neste modelo, no entanto, os processos detalhados da cinética do excímero não serão considerados.

Difusão O processo de difusão é relevante nos casos das espécies metaestáveis $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ e $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ e carregadas, Ar^+ e Ar_2^+ . No primeiro caso, são utilizados os coeficientes de difusão indicados em (Kutasi et al. 2010). Os coeficientes de difusão ambipolar das espécies carregadas foram calculados de acordo com a expressão para difusão livre utilizada por Jonkers *et al* (Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero & van der Mullen 2003) e da mobilidade em (Dalgarno 1958). A difusão das outras espécies pode ser desconsiderada, por ser desprezível em comparação com os

^aOs estados eletrônicos do argônio então escritos na notação $L-S$, em letra maiúscula. A notação em letra minúscula em itálico, como $4s$ e $4p$, indica a configuração eletrônica do estado do elétron excitado e é utilizado para agrupar todos os estados que tem essa configuração.

^bAs seções de choque incluídas no código de Boltzmann são indicadas com a sigla EB e aquelas que foram utilizadas no cômputo dos coeficientes de reação são indicadas com a sigla RC.

^cAs seções de choque dos quatro níveis do estado $4s$ estão discriminadas, embora a resolução do passo de energia adotado não permita diferenciar os limiares. Os estados $4p$ foram agrupados (são dez no total), assim como todos os outros estados além dos $4s$ e $4p$, em uma única seção de choque.

outros canais de perda, como no caso dos estados ressonantes. Em todos os casos, considerou-se que após a interação com as paredes, o resultado é sempre um átomo no estado fundamental, ou dois, no caso do Ar_2^+ .

Emissão espontânea As perdas por emissão espontânea devem ser consideradas sempre que algum dos estados excitados apresentarem um canal importante de perda. Os únicos estados que decaem para o estado fundamental são os estados ressonantes do grupo $4s$, $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$ e $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$. Nesse caso, é necessário considerar o aprisionamento radiativo, devido à elevada densidade de átomos no estado fundamental. Como mencionado anteriormente, essa correção foi calculada utilizando a teoria de Holstein (Holstein 1951).

No caso do decaimento dos estados do grupo $4p$ para os estados do grupo $4s$, é necessário considerar os coeficientes de Einstein da transição de cada estado k , em $4p$, para um estado i , em $4s$. Considerando os pesos estatísticos de cada estado, g_k , é possível construir um coeficiente efetivo de decaimento do estado $4p$ para cada um dos estados i em $4s$. A expressão para esse coeficiente é

$$A_{4p,i} = \frac{\sum_k g_k A_{ki}}{\sum_k g_k}, \quad (4.15)$$

onde a soma é feita sobre todas as transições permitidas entre os estados em $4p$ para os estado em $4s$. Os valores desses coeficientes efetivos estão apresentados na tabela 4.2.

O estado tripleto do excímero tem um coeficiente de decaimento não desprezível (Lam et al. 2000), embora menor do que o das outras espécies radiativas ressonantes consideradas no modelo. Como o dímero neutro não existe no estado fundamental, não sofre aprisionamento de radiação. Já o coeficiente o decaimento do estado singleto é muito maior, e por esse motivo a sua concentração com relação à do tripleto tende a ser muito menor (Lam et al. 2000). Portanto, deve ser considerado como coeficiente de decaimento efetivo do estado efetivo do excímero o valor correspondente ao tripleto (tabela 4.2).

Tabela 4.2: Reações incluídas no modelo cinético das espécies pesadas e os respectivos coeficientes de reação.

Reação ¹	Ref.	coeficiente de reação
Difusão:		$[\text{s}^{-1}]$
Difusão livre		
$\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$	(Kutasi et al. 2010)	D_f/Λ^2
Difusão ambipolar		
Ar^+ , Ar_2^+	(Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero & van der Mullen 2003)	D_a/Λ^2
Emissão espontânea		$[\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}(^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + h\nu$	(Wiese, Brault, Danzmann, Helbig & Kock 1989)	$g \times (1.19 \cdot 10^8)$, ver texto
$\text{Ar}(^1\text{P}_1) \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + h\nu$	(Wiese et al. 1989)	$g \times (5.1 \cdot 10^8)$, ver texto
$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_2) + h\nu$	(Wiese et al. 1989)	$1.43 \cdot 10^7$, ver texto

Continua na próxima página

Tabela 4.2 – continuação da página anterior

Reação	Ref.	coeficiente de reação
$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_1) + h\nu$	(Wiese et al. 1989)	$7.3 \cdot 10^6$, ver texto
$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(^3\text{P}_0) + h\nu$	(Wiese et al. 1989)	$3.5 \cdot 10^6$, ver texto
$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}(^1\text{P}_1) + h\nu$	(Wiese et al. 1989)	$9.83 \cdot 10^6$, ver texto
$\text{Ar}_2(^*) \rightarrow 2\text{Ar}(^1\text{S}_0) + h\nu$	(Lam et al. 2000)	$3.13 \cdot 10^5$, ver texto
Conversão molecular:		$[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + \text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(Smith et al. 1972)	$2,5 \cdot 10^{-31}$
$\rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(Jones, Lister, Wareing & Twiddy 1980)	$2,25 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{0.4}$
Recombinação dissociativa:		$[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + \text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(O'Malley, Cunningham & Hobson 1972)	$9.6 \cdot 10^{-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{630}{T_g}\right)\right) \chi \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0.67}$
Ionização Pening		$[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}(4s_i) + \text{Ar}(4s_j) \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + \text{Ar}^+ + e$	(Kutasi et al. 2010)	$3.69 \cdot 10^{-11} T_g^{0.5}$
$\text{Ar}(4p) + \text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e$	(Brunet, Lacour, Rocca Serra, Legentil, Mizzi, Pasquiers & Puech 1990)	$5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ar}(4p) + \text{Ar}(4s) \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e$	(Brunet et al. 1990)	$5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ar}(4s_i) + \text{Ar}(4s_j) \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e$	(Brunet et al. 1990)	$5 \cdot 10^{-10}$
Dissociação por impacto eletrônico		$[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$
$e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow e + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + \text{Ar}^+$	(Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003)	$1.11 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(2.94-3(T_g[\text{eV}]-0.026))}{(T_e[\text{eV}])}\right)$
Conversão atômica		$[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}_2^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003)	$5.22 \cdot 10^{-10} \frac{\exp\left(-\frac{1.304}{T_g[\text{eV}]}\right)}{T_g[\text{eV}]}$
Recombinação a três corpos		$[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$
$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}(4p)$	(Vriens & Smeets 1980)	$1.4303 \cdot 10^{-28} (T_e[\text{eV}])^{-3}$
$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}(^3\text{P}_2)$	(Vriens & Smeets 1980)	$6.1437 \cdot 10^{-29} (T_e[\text{eV}])^{-3}$
$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}(^3\text{P}_1)$	(Vriens & Smeets 1980)	$1.33027 \cdot 10^{-29} (T_e[\text{eV}])^{-3}$
$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}(^3\text{P}_0)$	(Vriens & Smeets 1980)	$3.81289 \cdot 10^{-29} (T_e[\text{eV}])^{-3}$
$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}(^1\text{P}_1)$	(Vriens & Smeets 1980)	$4.19207 \cdot 10^{-29} (T_e[\text{eV}])^{-3}$
Formação do excímero		$[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}(4s) + 2\text{Ar}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Ar}_2(^*) + \text{Ar}$	(Petrov & Ferreira 2013)	10^{-32}
Extinção do excímero		$[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}_2(^*) + \text{Ar}_2(^*) \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2\text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(Lam et al. 2000)	$5 \cdot 10^{-10}$
Recombinação a três corpos atômica		$[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}(^1\text{S}_0) + e \rightarrow 2\text{Ar}(^1\text{S}_0)$	(Petrov & Ferreira 2013)	$3.7 \cdot 10^{-29} T_e(\text{eV})^{-1.5} T_g(K)^{-1}$

Conversão molecular A reação de conversão molecular do Ar^+ em Ar_2^+ é uma reação de três corpos especialmente importante em alta pressão e tem um papel fundamental na dinâmica desse tipo de descarga. Infelizmente, os coeficientes de reação na literatura não são totalmente confiáveis ou adequados para a aplicação em plasmas com temperaturas mais elevadas do que 300 K. Há vários estudos independentes (Jones et al. 1980, Liu & Conway 1975, Smith et al. 1972), que determinaram valores consistentes entre si (por exemplo $2,25 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{0,4}$, em (Jones et al. 1980), e $2,3 \cdot 10^{-31} (300/T_g)^{0,61}$, em (Liu & Conway 1975)), mas em temperaturas inferiores a 300 K. Por outro lado, um outro trabalho, mais antigo, propõe um coeficiente uma ordem de grandeza inferior, mas válido entre 300 K e 1500 K (Chen 1969) ($9,4 \cdot 10^{-33} (300/T_g)^{0,27}$). Na medida em que os resultados mais recentes são consistentes entre si, optamos pelos coeficientes extraídos dos trabalhos de Jones *et al* (Jones et al. 1980), para o caso do modelo global, e Smith *et al* (Smith et al. 1972), para o caso do modelo radial.

Recombinação dissociativa Assim como no caso anterior, a recombinação dissociativa tem um papel fundamental na dinâmica das descargas em pressão atmosférica. Nesse processo, o elétron incidente é capturado pelo íon, formando um estado n auto ionizante $\text{Ar}_2^*(n)$ que dissocia em dois átomos neutros. Por ser um processo bastante eficiente, frequentemente se constitui como o principal canal de perda de cargas. Apesar de os coeficientes de recombinação terem sido bastante estudados (Lukáč, Mikuš, Morva, Zábudlá, Trnovec & Morvová 2011, O'Malley et al. 1972), uma das dificuldades se encontra na falta de informação sobre o *branching ratio* desse processo. Foi demonstrado experimentalmente que o principal canal de dissociação é a formação de um átomo no estado fundamental e outro em algum estado do grupo $4s$ (Ramos, Schlamkowitz, Sheldon, Hardy & Peterson 1995). Há também a possibilidade de formação de dois átomos no estado fundamental (Ramos et al. 1995). Por ser uma reação exotérmica, há uma energia excedente que é igualmente dividida entre os átomos dissociados; $\sim 1,5$ eV no caso de formação de um átomo no grupo $4s$ e $\sim 7,21$ eV no caso do Ar no estado fundamental (Ramos et al. 1995). Como há uma probabilidade apreciável de ionização dos átomos rápidos, consideramos que apenas 1% desses processos resultam efetivamente na perda de uma unidade de carga ($\chi = 0,01$), seguindo a mesma abordagem de Jonkers⁵ *et al* (Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003).

Dissociação por impacto eletrônico O processo de dissociação por impacto eletrônico compete com a recombinação dissociativa e, no argônio, nas condições típicas do plasma em estudo, seus coeficientes tem aproximadamente a mesma ordem de grandeza. Nesse processo, o elétron incidente excita o íon em um estado ligado $\text{Ar}_2^+(1)$ para um estado repulsivo $\text{Ar}_2^+(2)$, que termina por se dissociar (Marchenko 1983). O coeficiente de reação foi extraído do trabalho de Jonkers *et al* (Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003), cuja expressão analítica foi derivada a partir das seções de choque teóricas de Marchenko (Marchenko 1983).

⁵Esses autores propuseram o o valor $\chi = 0,05$. No entanto, optou-se pelo emprego do valor $\chi = 0,01$, por motivo que será exposto na seção 4.3.

Recombinação a três corpos A recombinação a três corpos é especialmente importante para o balanço de cargas quando a densidade eletrônica é bastante elevada ($n_e > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ou a densidade do íon molecular é bem menor do que a densidade do íon atômico. As expressões para a recombinação a três corpos envolvendo dois elétrons foram extraídas do trabalho de Vriens e Smeets, que chegaram a uma expressão para o coeficiente de reação aplicando o princípio da micro-reversibilidade a partir das fórmulas empíricas para o processo inverso (ionização). Também foi considerado o processo de recombinação a três corpos envolvendo o elétron, o íon atômico Ar^+ e o átomo no estado fundamental, com um coeficiente de taxa extraído do trabalho de Petrov e Ferreira *et al* (Petrov & Ferreira 2013).

Para garantir a consistência do modelo, foram consideradas as recombinações inversas aos processos de ionização dos estados $4s$ e $4p$. A recombinação ao estado fundamental deve ter uma taxa negligenciável, pois nas condições típicas dos plasmas em argônio à alta pressão a contribuição da ionização a partir do estado fundamental é muito baixa, como mostraremos na seção (4.2.4). Os estados excitados em níveis de energia mais elevados, não considerados no modelo, embora tenham uma taxa de ionização e recombinação elevada, devem estar próximos do equilíbrio de Saha, de modo que a contribuição da ionização será compensada, com boa aproximação, pela recombinação a três corpos.

4.2.3 Modelo auto-consistente

O gráfico de fluxo representando o procedimento iterativo da simulação está esboçado na figura 4.1. Inicialmente, a densidade eletrônica n_e , a temperatura do gás e o campo elétrico reduzido são introduzidos como parâmetros de entrada. Nesse esquema, a densidade eletrônica e a temperatura do gás são parâmetros fixos, enquanto que o campo elétrico é um parâmetro variável. Dados os parâmetros iniciais, a EBE (1.37) é resolvida, fornecendo a FDEE, os coeficientes de taxa, o coeficiente de difusão dos elétrons, a temperatura e a mobilidade eletrônica. Esse dados, por sua vez, são utilizados para obter a solução das equações de continuidade (4.1). A partir das densidades das espécies carregadas é possível obter o balanço de cargas. Se o módulo da carga líquida, q_{nb} , for maior do que a tolerância, então o campo elétrico é alterado e o processo se repete. Para garantir a convergência, foi utilizado o método da bissecção como critério de determinação do novo valor do campo elétrico. Se o módulo de q_{nb} for menor do que a tolerância, então é verificado se a densidade dos metastáveis permaneceu inalterada, dentro de um certo grau de tolerância, com relação ao valor inicial. Caso essa condição não seja verificada, o ciclo iterativo se repete.

O objetivo desse procedimento é determinar alguns parâmetros da descarga, a saber, os valores efetivos da temperatura eletrônica, do campo elétrico reduzido efetivo, da densidade das espécies pesadas neutras e carregadas, dados os valores fixos de densidade eletrônica e temperatura do gás. Com todos esses parâmetros, é possível determinar as taxas de reação e identificar os processos mais relevantes para a criação e destruição de cargas.

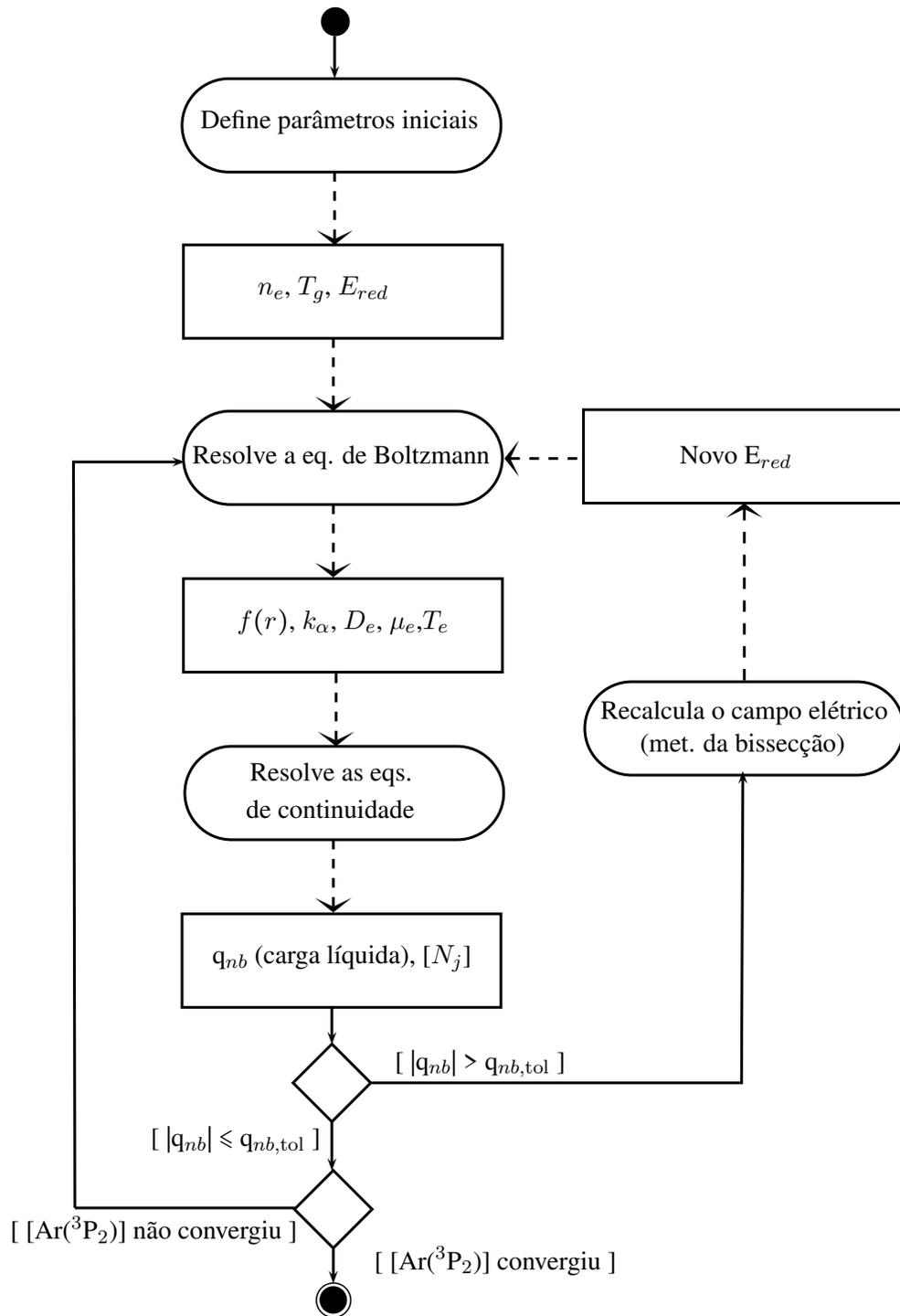


Figura 4.1: Gráfico de fluxo representando o procedimento iterativo da simulação no modelo 0-D.

4.2.4 Discussão e comparação com os resultados experimentais

Os dois gráficos da figura 4.2 mostram os resultados da simulação e os resultados experimentais, em duas condições distintas. Na primeira, as medidas correspondem a um plasma se propagando em ambiente aberto, a partir de um tubo de cerâmica de 1,0 mm de raio interno. Já no segundo caso, o plasma se propaga inteiramente em tubo de quartzo de 1,5 mm de raio interno. A densidade, a temperatura eletrônica e a temperatura do gás correspondem aos valores experimentais apresentados no capítulo 3. Em ambos os casos o fluxo é mantido a 2,5 SLM, com exceção de uma condição, no tubo de quartzo, em 90 W⁶. No caso da descarga em tubo aberto, a potência está limitada a valores baixos, pois em potências maiores a densidade eletrônica é mais elevada e se aproxima do limite de aplicabilidade do modelo colisional-radiativo utilizado para estimar a temperatura eletrônica (seção 3.3.1) e, além disso, o efeito prejudicial da intrusão de partículas do ar circundante é mais severo.

Todas essas condições experimentais se situam no *regime eletromagnético contraído*, de acordo com a classificação proposta na seção 3.4 do capítulo 3. No caso em que o plasma estava inteiramente contido no tubo, o efeito das impurezas é evidentemente desprezível. No entanto, no caso da descarga em ambiente aberto, a intrusão de partículas do ar circundante é inevitável, embora tenham sido escolhidas precisamente as condições que, por estarem sob fluxo elevado, mas laminar, e baixa potência, sofrem menor efeito das espécies do ar.

De modo geral, os resultados experimentais são consistentes com os resultados da simulação, embora na maior parte dos casos estejam sistematicamente abaixo da curva. Em densidades intermediárias ($n_e \gtrsim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), o diâmetro do tubo não tem tanta influência sobre os resultados. Isso ocorre pois a taxa de destruição de cargas é controlada principalmente pela recombinação dissociativa (ver figura 4.6).

O fato de os resultados da simulação terem apresentado valores acima do esperado, pode estar relacionado ao gradiente de temperatura muito pronunciado nas descargas contraídas. Isso ocorreria, por exemplo, se a temperatura eletrônica efetiva experimental fosse representativa do núcleo do plasma, onde a emissão é mais intensa, e, por outro lado, a temperatura do gás efetiva experimental tivesse uma influência maior das regiões na borda, onde a densidade do OH deve ser maior. De fato, verifica-se que as curvas da simulação em valores mais elevados de T_g tende a se aproximar dos valores experimentais. Em todo caso, ainda assim a simulação permanece acima dos valores experimentais, o que indica que somente essa explicação não é suficiente para explicar esse desacordo. Convém chamar a atenção para o fato de que o balanço de cargas é muito sensível aos processos mais importantes de perda e destruição (figura 4.6), de modo que coeficientes pouco acurados também poderiam justificar o desacordo. Em todo caso, optou-se por não alterar os coeficientes para obter melhor ajuste com os dados experimentais, já que o próprio método experimental não oferece uma precisão e acurácia suficientemente confiáveis.

Uma característica típica dessas descargas é o aumento da temperatura eletrônica com a diminuição da densidade eletrônica, tal como evidenciam os resultados experimentais. Esse comportamento é previsto nesse modelo e tem como principal causa a redução da cauda da

⁶Nesta potência e nas configurações geométricas do experimento, não foi possível produzir uma descarga em um único filamento com fluxos mais elevados. Nesses casos, a descarga bifurca em dois filamentos, caso em que a propagação de modos transversais magnéticos $\text{TM}_{0,l}$, com $l \neq 0$, pode ser importante.

FDEE em baixas densidades eletrônicas. Essa redução produz uma drástica redução das taxas de ionização, que precisam ser compensadas pelo aumento da temperatura eletrônica (e campo elétrico) para que o balanço de cargas se verifique. Essa é a explicação baseada no modelo, mas é necessário ter em conta que podem haver de fato outros processos que contribuem para o mesmo efeito. Entre esses outros processos, destaca-se a diminuição da temperatura do gás no final da descarga, que tende a aumentar a conversão molecular e, portanto, a perda por recombinação dissociativa. Ao mesmo tempo, é possível que a razão de ramificação χ da recombinação dissociativa aumente com a diminuição da densidade eletrônica, na medida em que ela diminui a probabilidade de as espécies radiativas serem ionizadas. Esse fator poderia também explicar por que foram obtidas estimativas de T_e mais elevadas do que os resultados experimentais, já que um menor coeficiente de recombinação permite a sustentação da descarga a uma temperatura menor. Há ainda outro fator possivelmente importante, a difusão longitudinal, que, no caso das regiões próximas ao final da coluna, também contribui para a perda de cargas.

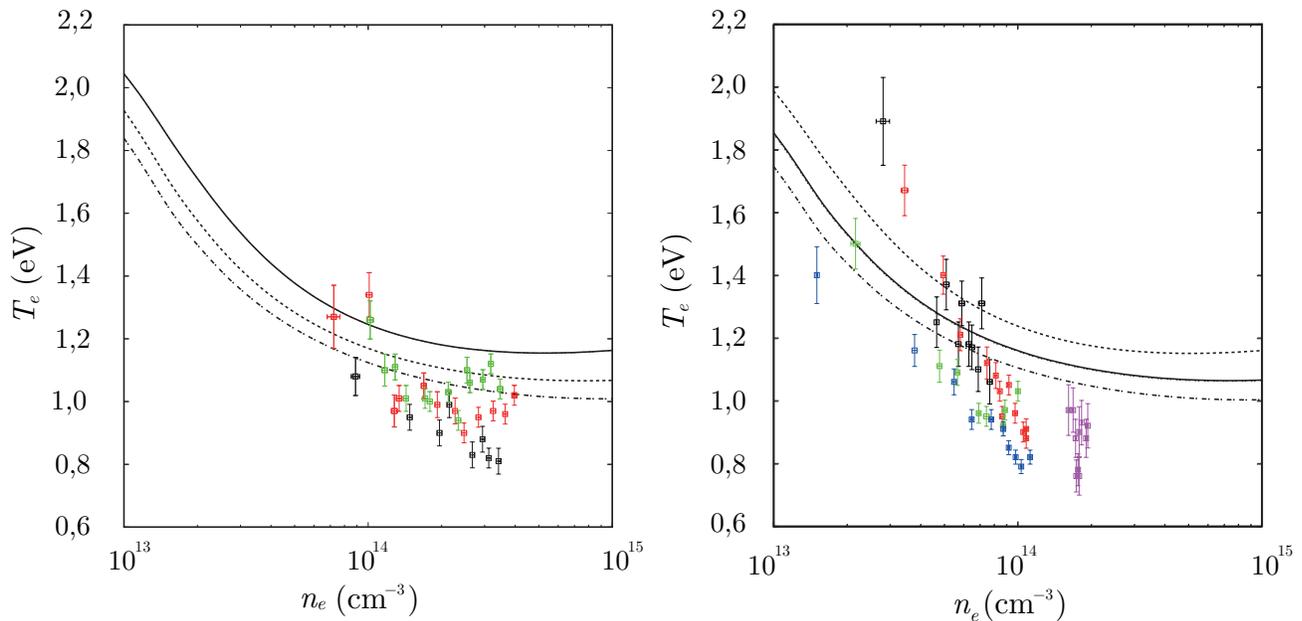


Figura 4.2: *Gráfico da esquerda:* temperatura eletrônica obtida da simulação no modelo 0–D para $T_g = 500$ K e resultados experimentais em diversas potências, obtidos na descarga em ambiente aberto, fluxo de 2,5 SLM, e tubo de alumina com 1,0 mm de raio interno. (□) 16 W; (◻) 21 W; (◻) 26 W. *Gráfico da direita:* temperatura eletrônica obtida da simulação no modelo 0–D para $T_g = 700$ K e resultados experimentais em diversas potências, obtidos na descarga em ambiente fechado, fluxo de 2,5 SLM (ou 0,3 SLM, apenas no caso 90W), e tubo de quartzo com 1,5 mm de raio interno. (□) 20 W; (◻) 30 W; (◻) 40 W; (◻) 50 W; (◻) 90 W. As temperaturas $T_g = 500$ K e $T_g = 700$ K correspondem à temperatura média nessas condições experimentais e estão indicadas em linha cheia. As três curvas indicadas em cada gráfico, correspondem, de baixo para cima, às temperaturas $T_g = 900$ K, $T_g = 700$ K e $T_g = 500$ K.

No caso do tubo fechado, os resultados experimentais em potências menores, 20 W e 30 W, apresentaram uma tendência ao aumento da temperatura eletrônica maior do que o esperado pelos resultados teóricos. A expectativa era a de que não houvesse diferenças significativas entre os resultados em diferentes potências, pois, dada uma configuração geométrica, uma composição

e um modo de propagação idênticos, a temperatura e a densidade eletrônicas ponto a ponto na coluna não dependem da potência total fornecida (Moisan & Pelletier 2006). Nesse caso, o efeito da temperatura do gás pode ter algum papel importante. Com maior calor produzido ao longo da descarga nos casos de maior potência, é razoável esperar que a temperatura ao fim da coluna seja mais elevada. Assim sendo, é possível que em 20 W e 30 W a temperatura ao fim da coluna tenha sido menor e o efeito da recombinação dissociativa na mesma região tenha sido maior, exigindo uma temperatura eletrônica mais elevada para a sustentação da descarga. No entanto, as medidas de temperatura do gás ao longo da coluna não revelam diferenças sistemáticas entre os dois casos.

As densidades das espécies neutras excitadas estão apresentadas na figura 4.3. Na mesma figura, são apresentados os valores experimentais da densidade do estado metaestável $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, determinados pelo método da auto-absorção. No caso da descarga em ambiente aberto, os resultados da simulação estão claramente superestimados com relação aos valores experimentais, ao contrário do caso em que a descarga é confinada, em que as estimativas da simulação são consistente com as medidas. Na condição de propagação em ambiente aberto, a intrusão de espécies do ar é inevitável. Como visto no capítulo anterior (seção 3.4.2), a reação de extinção dos estados metaestáveis do Ar pelo O_2 tem um coeficiente muito elevado. É possível que uma pequena porcentagem de O_2 tenha sido suficiente para explicar a diferença observada entre o caso confinado com relação ao caso não confinado. No caso confinado, em que a fração do O_2 deveria ser desprezível, a concentração dos estados metaestáveis é mais elevada e consistente com os resultados da simulação.

A figura 4.4 mostra a densidade dos íons em função da densidade eletrônica e da temperatura do gás. Os resultados da simulação mostram que a relação $\text{Ar}_2^+/\text{Ar}^+$ é superior no caso de menor temperatura ($T_g = 300$ K). Essa relação é superior à unidade até mesmo em uma faixa de densidade eletrônica superior a 10^{14} cm^{-3} em $T_g = 300$ K, sendo que em $T_g = 700$ K o mesmo só é verdade para valores de n_e inferiores a esse limite. Portanto, é esperado que, na ponta da coluna, ou nas bordas, onde a temperatura do gás é mais baixa, assim como a densidade eletrônica, o efeito da recombinação dissociativa seja relativamente mais importante, contribuindo decisivamente para a perda de cargas. Esse efeito será demonstrado por meio do modelo radial (seção 4.3).

Os principais mecanismos de criação de cargas e suas taxas em função da densidade estão apresentados na figura 4.5. Nessa faixa de densidade eletrônica, o mecanismo de ganho dominante é a ionização a partir do excímero, com exceção do caso em que a temperatura é 700 K e a densidade é elevada ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). A ionização a partir dos estados $4s$ tende a ser mais importante do que a ionização a partir dos estados $4p$ até um certo limite de n_e , que depende da temperatura do gás. Com o aumento da densidade eletrônica, a importância relativa dos estados $4p$ aumenta (ver figura 4.3), e, a partir desse valor, a ionização a partir dos estados $4p$ passa a ser mais importante, eventualmente superando a ionização do excímero.

Já os mecanismos de perda estão ilustrados na figura 4.6. Em baixas densidades eletrônicas o mecanismo dominante é a recombinação dissociativa. A partir de um certo limiar de n_e , cujo valor depende da temperatura do gás, a recombinação a três corpos assistida pelo átomo no estado fundamental passa a ser o mecanismo mais importante. A difusão do Ar_2^+ e do Ar^+

também são mecanismos importantes, sobretudo na faixa de baixa densidade eletrônica. A difusão do íon molecular tem uma taxa superior a do íon atômico nessa faixa, já que o modelo prevê uma concentração maior dessa espécie. A recombinação a três corpos assistida por dois elétrons não chega a ser um processo com contribuição significativa nessa faixa de densidade eletrônica.

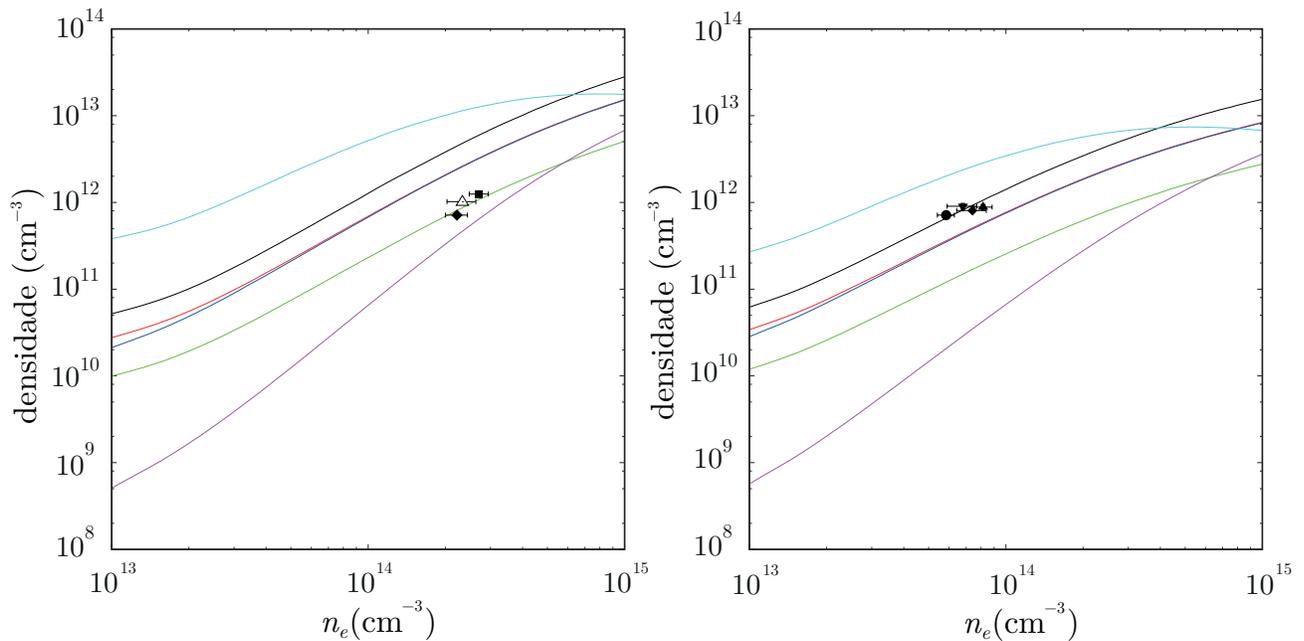


Figura 4.3: Densidade das espécies ($\text{Ar}(^1\text{S}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$, $\text{Ar}(4p)$, Ar_2^*) em função da densidade eletrônica determinados por meio da simulação para o caso em que $R_a = 1,0$ mm e $T_g = 500$ K (*gráfico da esquerda*), e $R_a = 1,5$ mm e $T_g = 700$ K (*gráfico da direita*). As densidades médias do $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, determinadas experimentalmente, também estão apresentadas no gráfico. **Legenda.** Simulação: (—) Ar_2^* ; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$; (—) $\text{Ar}(4p)$. Dados experimentais, *gráfico da esquerda* (2,5 SLM, caso não confinado): (\blacklozenge) 26 W; (\blacktriangle) 21 W; (\blacksquare) 16 W. Dados experimentais, *gráfico da direita* (caso confinado): (\bullet) 20 W, 2,5 SLM; (\blacktriangle) 30 W, 2,5 SLM; (\blacktriangledown) 40 W, 2,5 SLM; (\blacklozenge) 50 W, 2,5 SLM; (\square) 90 W, 0,3 SLM; (\diamond) 180 W, 0,3 SLM.

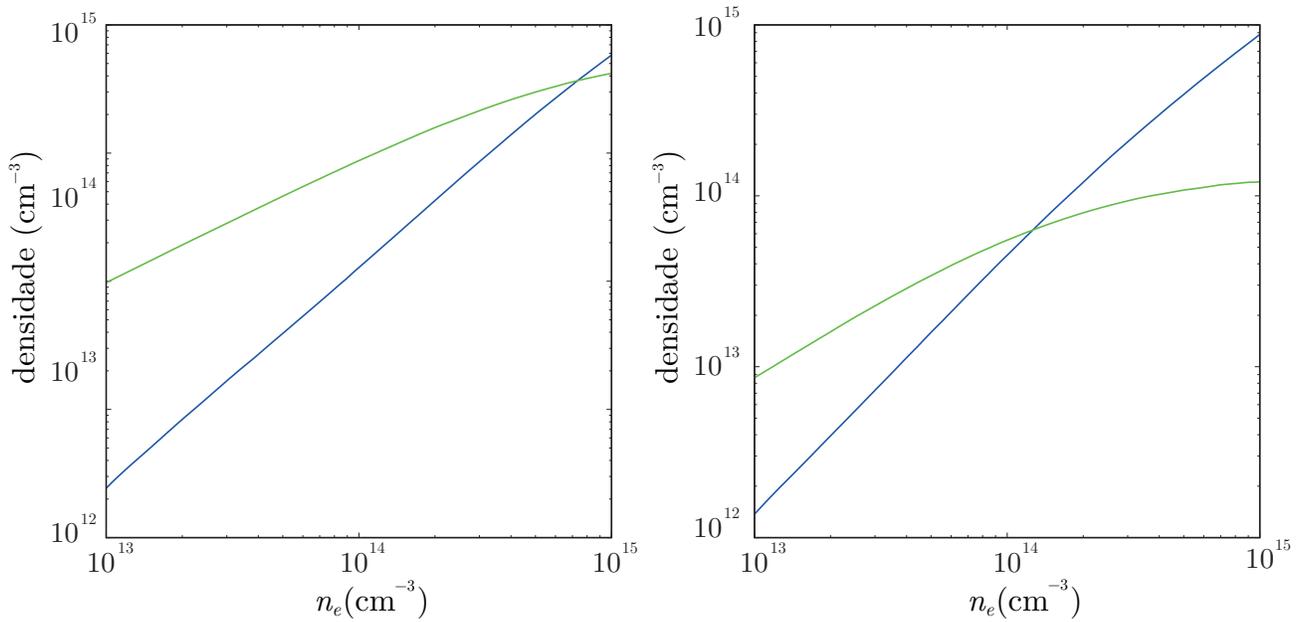


Figura 4.4: Densidades das espécies carregadas, (—) Ar^+ e (—) Ar_2^+ simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*).

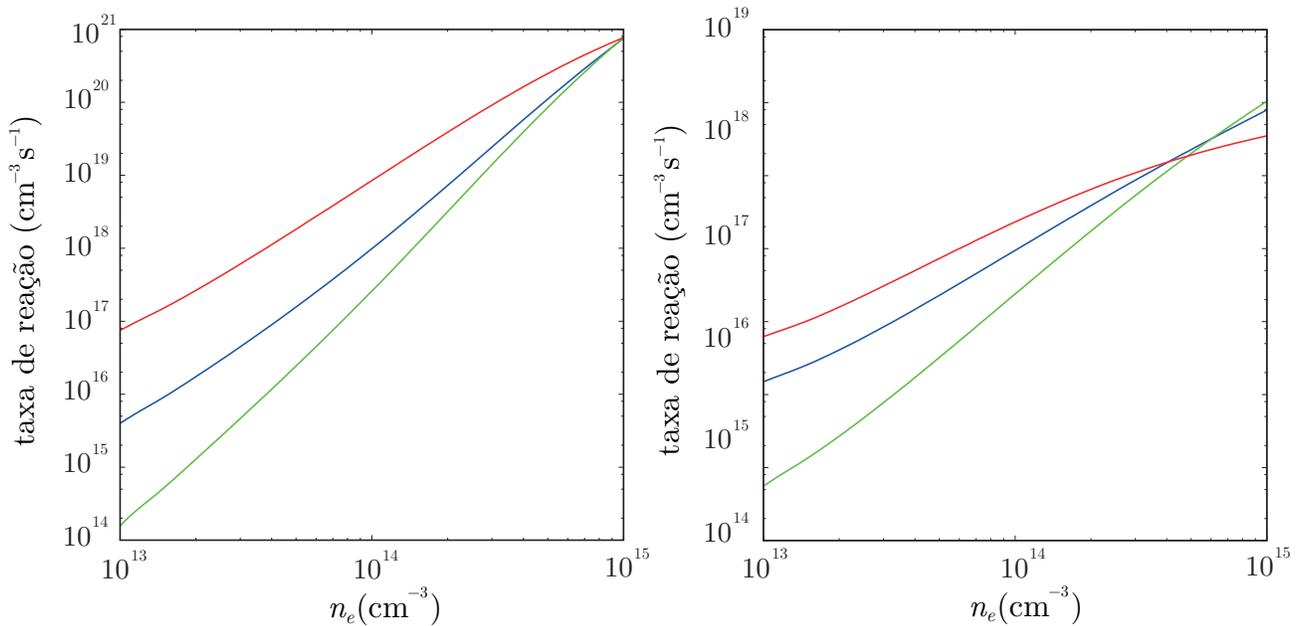


Figura 4.5: Taxas de criação de cargas simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*). São mostrados apenas os processos mais relevantes, com uma contribuição superior a 1%, que são: (—) $\text{Ar}(4p) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + 2e$; (—) $\text{Ar}(4s) + e \rightarrow \text{Ar}(^1\text{S}_0) + 2e$; (—) $\text{Ar}_2^* + e \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2e$.

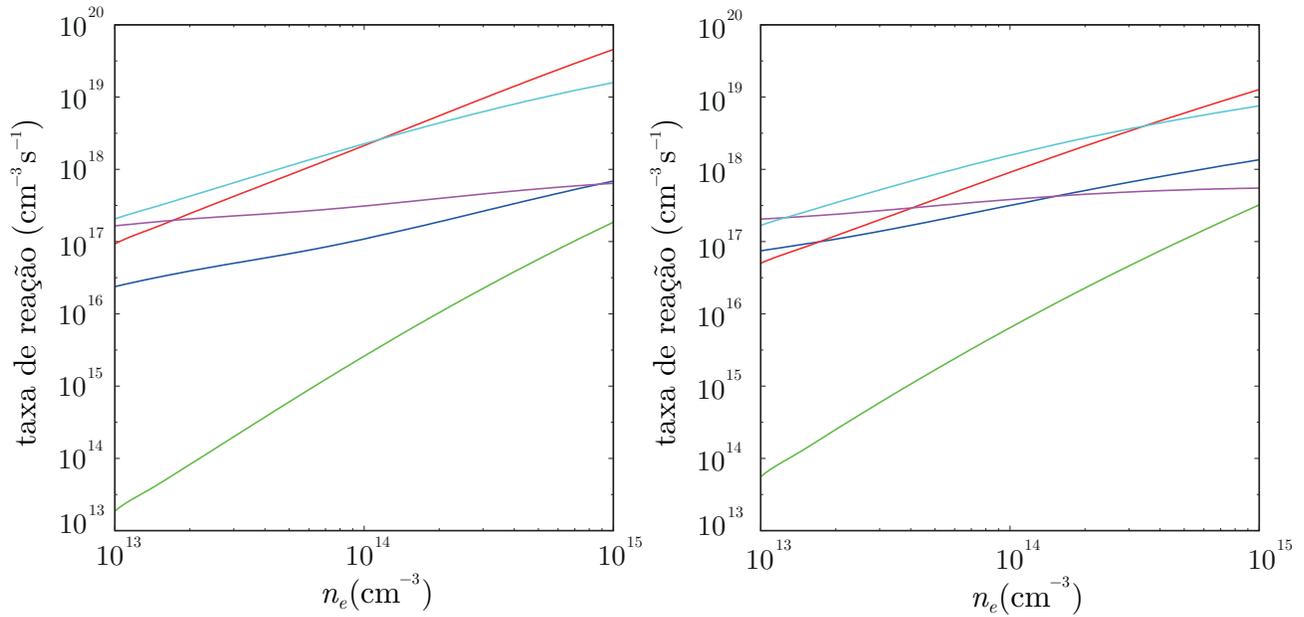


Figura 4.6: Taxas de destruição de cargas simuladas para $R_a = 1,5$ mm e para as temperaturas 300 K (*gráfico da esquerda*) e 700 K (*gráfico da direita*). São mostrados apenas os processos mais relevantes, com uma contribuição superior a 1%, que são: (—) difusão do Ar⁺; (—) Ar⁺+Ar(1S₀) + e → 2Ar(1S₀); (—) difusão do Ar₂⁺; (—) Ar⁺+2e → Ar(4p)+e; (—) Ar₂⁺+e → 2Ar(1S₀) .

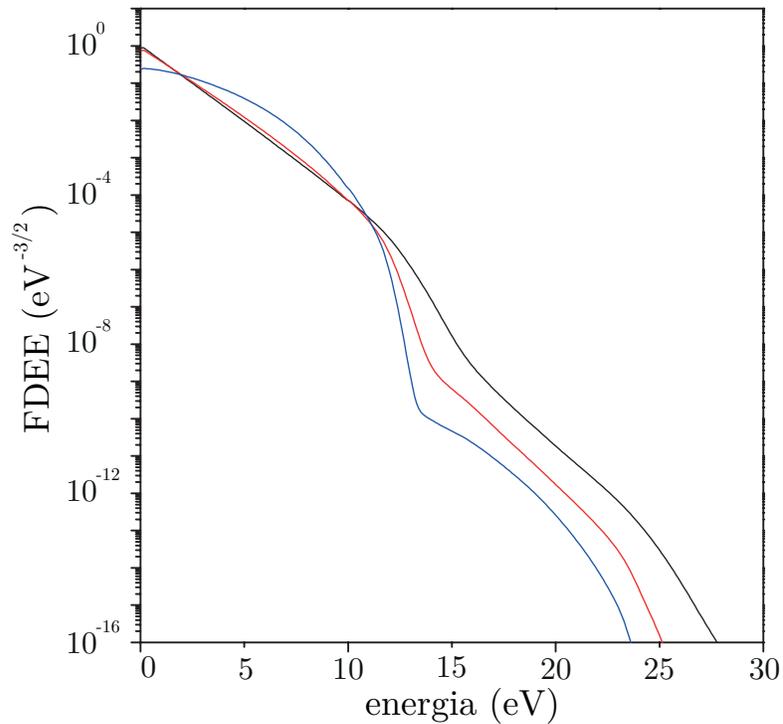


Figura 4.7: Comparação das FDEEs para diferentes densidades, no caso em que $R_a = 1,5$ mm $T = 700$ K. (—) $n_e = 1 \cdot 10^{13}$ cm⁻³; (—) $n_e = 1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³; (—) $n_e = 1 \cdot 10^{15}$ cm⁻³.

4.3 Modelo 1–D radial

Um dos aspectos mais marcantes das descargas em pressão atmosférica é a contração radial. No modelo desenvolvido na seção 4.2, a perda pelo efeito da difusão é considerado de modo aproximado. É possível, no entanto, escrever as equações de continuidade 4.1 considerando explicitamente o gradiente radial, ainda supondo que não há perdas apreciáveis na direção longitudinal. Nessa abordagem, a equação de continuidade para cada espécie j pode ser escrita como

$$\frac{\partial [N_j]}{\partial t} = \Gamma_j^{(+)}(T_e, T_g, [N_j], \dots, [N_M]) - \Gamma_j^{(-)}(T_e, T_g, [N_j], \dots, [N_M]) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_j(r) \frac{\partial [N_j]}{\partial r} \right), \quad (4.16)$$

onde $\Gamma^{(+,-)}$ corresponde ao termo de ganho (+) ou perda (-) devido às reações químicas ou à emissão espontânea e M é o número total de partículas consideradas no modelo. Nesse caso, os coeficientes de reação e parâmetros de transporte são função da coordenada r . Desse modo, a equação de Boltzmann precisa ser resolvida para cada ponto, para que se possa obter os parâmetros de transporte em função de r . Por outro lado, a EBE depende da densidade eletrônica, que é regida por uma equação do tipo 4.16. Aqui, mais uma vez, faz-se necessário utilizar um procedimento iterativo.

Para obter a solução do sistema de equações diferenciais parciais (4.16), são necessárias as condições de contorno e as condições iniciais. As condições de contorno são definidas a partir da exigência de densidade nula nas bordas, isto é,

$$[N_j] \Big|_{r=R_a} = 0 \quad (4.17)$$

e da exigência de que as densidades tenham simetria azimutal e sejam contínuas no centro do eixo de simetria, o que implica

$$\frac{\partial [N_j]}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (4.18)$$

onde R_a é o raio do tubo da descarga.

As condições iniciais podem ser arbitrárias, mas devem ser escolhidas as que levam a uma solução estacionária fisicamente factível. Nesse caso, é suficiente supor que as densidades são descritas por uma função de Bessel do primeiro tipo e de ordem zero ou por uma gaussiana com uma largura já próxima da largura do perfil esperado. Em ambos os casos, as amplitudes do perfil de densidades das espécies carregadas devem ser coerentes com a exigência de quasineutralidade.

O sistema de equações (4.16) satisfaz automaticamente a condição de quasineutralidade (4.14). Para obter uma solução para o sistema, consideramos o perfil radial da densidade do estado fundamental constante no tempo, sendo determinado pela temperatura através da lei dos gases ideais. Desse modo, a equação correspondente ao balanço do Ar no estado fundamental é eliminada e o problema se reduz a resolver as equações restantes.

Nesse caso o perfil radial da temperatura tem um papel importante, pois como acabou de ser observado, a densidade do estado fundamental depende dele. A temperatura pode ser

determinada a partir da solução da equação de calor, que, para esse sistema, tem a seguinte forma (Landau & Lifchitz 1971)

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda(T_g(r)) \frac{dT_g}{dr} \right) = -\sigma(r) E(r)^2 + Q(T_g, r) + N c_p \mathbf{v}_c \cdot \nabla T_g \quad (4.19)$$

onde λ é a condutividade térmica, σ é a condutividade elétrica, Q é a taxa total de energia irradiada por elemento de volume, c_p é o calor específico do gás à pressão constante e \mathbf{v}_c é a velocidade hidrodinâmica. O primeiro termo do lado direito da equação representa toda a energia depositada na descarga pelo efeito Joule. O terceiro termo representa o calor dissipado pelo efeito do fluxo.

Em certas condições especiais os dois últimos termos do lado direito da equação 4.19 podem ser desprezados. Nos plasmas aqui estudados, a energia dissipada por radiação corresponde a uma pequena contribuição para a energia total dissipada, o que poderia não ser o caso em um plasma recombinativo (*e.g.* laser). O termo de perda pelo efeito do fluxo é desprezível contanto que o fluxo seja baixo ou moderado. Nas condições de fluxo laminar, a contribuição desse termo também tende a ser pequena em comparação com a contribuição do termo de perda por efeito Joule.

Na forma como foi escrito, o lado esquerdo da equação 4.19 não inclui o termo do gradiente axial do fluxo de calor. De fato, como demonstram os experimentos relatados na literatura por nós e por outros autores (Ridenti, Souza-Corrêa & Amorim 2014, Calzada et al. 1996), o gradiente axial de temperatura é pequeno em comparação com o gradiente radial e nessas condições pode ser desprezado.

A resolução da equação do calor exige o conhecimento de vários parâmetros, a maioria dos quais também pode ter uma dependência da coordenada radial ou da própria temperatura. A condutividade térmica depende da temperatura, tendo sido utilizada uma equação empírica ajustada a um conjunto extenso de resultados experimentais (Younglove & Hanley 1986). A condutividade eletrônica é um parâmetro de transporte que pode ser obtido da equação de Boltzmann, assim como o campo elétrico. À rigor, o campo elétrico dependeria da solução da equações de Maxwell radiais no meio, mas optou-se pelo perfil radial aproximado do campo, como proposto em (Zhelyazkov & Benova 1989), com a amplitude determinada como auto-valor das equações de continuidade. Na abordagem desses autores, a solução geral (1.93) da equação de Maxwell se reduz à seguinte expressão, quando considerada no plasma,

$$F_p(r) = E_0 I_0 (a_p r / R_a) = E_0 I_0 \left[\left(\beta^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_p^2 \right)^{1/2} r \right], \quad (4.20)$$

onde β é o número de onda e R_a é o raio do tubo ou da fronteira entre o plasma e o meio que o circunda. A relação de dispersão pode ser determinada a partir da imposição das condições de continuidade das componentes tangenciais na interface entre os meios, tendo sido calculada numericamente a partir da expressão deduzida por Zhelyazkov e Benova (Zhelyazkov & Benova 1989).

A expressão 4.20 pressupõe uma densidade constante ao longo da coordenada radial. É, portanto, uma estimativa aproximada do perfil do campo elétrico $E_z(r)$. Para estimar a densidade

eletrônica constante, foi utilizada a média, definida como

$$\langle n_e \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{R_a} n_e(r) r dr d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{R_a} r dr d\theta} = \frac{2 \int_0^{R_a} n_e(r) r dr}{R_a^2}. \quad (4.21)$$

Esse valor é utilizado para obter a permissividade efetiva do plasma, ϵ_p , a partir da qual pode-se obter a relação de dispersão do meio e $E_z(r)$ por meio da expressão 4.20.

As condições de contorno da equação do calor são definidas de modo semelhante ao das equações de continuidade. Da exigência de que a solução tenha simetria azimutal e de que seja contínua no centro do eixo de simetria, temos a seguinte condição

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (4.22)$$

Impondo uma temperatura constante na borda, tal como se observa experimentalmente, na condição de equilíbrio, resulta,

$$T \Big|_{r=R_a} = T_0. \quad (4.23)$$

O valor de T_0 pode ser aproximado ao valor da temperatura na parede do tubo, determinada experimentalmente ou, no caso em que a descarga se propaga parcialmente no ar, ao valor da temperatura do laboratório.

4.3.1 Modelo auto-consistente

O esquema da figura 4.8 ilustra o funcionamento do esquema iterativo utilizado para obter a solução auto-consistente do problema enunciado na seção anterior. Também nesse caso, é necessário iniciar a simulação com valores iniciais de todos os parâmetros, para cada ponto da coordenada r .

O primeiro passo é a resolução da equação do calor. Na primeira iteração, é simplesmente fornecido um valor uniforme de campo elétrico, densidade eletrônica e condutividade eletrônica. Para acelerar a convergência do código, são utilizados valores já próximos, pelo menos em ordem de grandeza, dos resultados esperados. Os outros valores, como a temperatura na borda, a velocidade de fluxo e a condutividade térmica também são dados, mas evidentemente não se modificam durante a execução do código.

Tendo determinado o perfil da temperatura radial, o passo seguinte é a solução das equações de continuidade. Para iniciar o ciclo, são geradas soluções iniciais por meio de funções de Bessel do primeiro tipo e de ordem zero ou funções gaussianas, com exceção do estado fundamental, que é determinado a partir da temperatura. A amplitude da densidade eletrônica, n_{e0} , é fixada, e corresponde, por exemplo, ao valor experimental. O objetivo principal desse ciclo iterativo é encontrar a amplitude do campo elétrico que gera como solução um perfil com densidade máxima n_{e0} .

Na primeira etapa desse ciclo, são determinadas as taxas de reação e os parâmetros de transporte ponto a ponto, através da solução da equação de Boltzmann em cada ponto r . O sistema de equações diferenciais parciais (4.16) pode então ser resolvido. Os valores das espécies carregadas sempre deverão satisfazer a condição de neutralidade, mas em geral o valor

da densidade eletrônica será maior ou menor do que n_{e0} . Como a FDEE é muito sensível à densidade eletrônica, se a equação de Boltzmann fosse resolvida novamente com o novo perfil, as taxas de criação ou destruição de cargas aumentaria ainda mais e o sistema diverge depois de algumas iterações. Por esse motivo, o perfil de densidade inicial das espécies carregadas é mantido constante, mesmo que não seja consistente com a solução, embora a densidade das outras espécies sejam atualizadas. O procedimento é repetido até a convergência a uma solução estável, isso é, uma solução que, dada uma condição inicial $n_{e0}(t)$, sempre gera o mesmo perfil $n_e(t)$.

Essa primeira convergência ainda não corresponde à solução desejada, pois não necessariamente o valor de n_e no centro da coluna do plasma é igual a n_{e0} . Isso só acontecerá quando o campo elétrico for o “auto-valor” do problema. Caso a igualdade aproximada $n_e \simeq n_{e0}$ não se verifique, o campo elétrico é modificado e o ciclo se repete a partir do ponto em que a EBE é resolvida. Nessa etapa, a condição inicial $n_{e0}(t)$ é atualizada pela solução parcial $n_e(t)$ normalizada por n_{e0} .

Por fim, após o campo elétrico consistente com n_{e0} ter sido encontrado, é necessário voltar à equação do calor e obter o novo perfil radial da temperatura do gás. Nessa etapa, a condição inicial $n_{e0}(t)$ é atualizada pela solução parcial $n_e(t)$. Também o valor de a_p é atualizado em função da densidade média calculada a partir da solução parcial $n_e(t)$. Os ciclos para obtenção da solução do sistema de equações (4.16) deve ser novamente resolvido até que a convergência da temperatura do gás também se verifique.

4.3.2 Discussão e comparação com os resultados experimentais

A simulação foi realizada para uma situação em que a densidade eletrônica máxima foi fixada em $n_e = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, sendo um valor consistente com a estimativa experimental de n_e em uma das condições em que foram feitas as medidas radiais por espectrometria de massa (potência de 50 W e fluxo de 2,5 SLM). Nessa condição, o fluxo é laminar e a intrusão de partículas do meio exterior não é tão importante, de modo que é possível uma comparação com um modelo que apenas leve em conta as reações envolvendo espécies derivadas do argônio.

Uma vez fixada a densidade inicial, o processo iterativo descrito na seção anterior foi realizado para determinar a amplitude do campo elétrico E_0 auto-consistente (ver equação 4.20). O valor obtido foi $E_0 = 2505 \text{ V/m}$. A figura 4.9 mostra o perfil normalizado do campo, obtido a partir da equação (4.20), cujo cômputo também exige o conhecimento do parâmetro a_p , determinado a partir da relação de dispersão do meio (ver figura 4.9). Supondo o plasma imerso em vácuo ($\epsilon_{ar} \approx \epsilon_{vac} = 1$) e que a fronteira do plasma com o meio circundante se localiza em $r = 1,0 \text{ mm}$, o valor auto-consistente obtido foi $a_p = 1,45$, para uma densidade média de $\langle n_e \rangle \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. A figura 4.9 mostra em um mesmo gráfico as curvas normalizadas do campo elétrico $E_z(r)$, $E_{red}(r)$ e a densidade de partículas, calculada como $N(r) = \frac{p}{k_b T(r)}$. O gráfico mostra que a $N(r)$ aumenta mais rapidamente com a coordenada radial do que o campo elétrico $E_z(r)$, produzindo um campo elétrico reduzido decrescente.

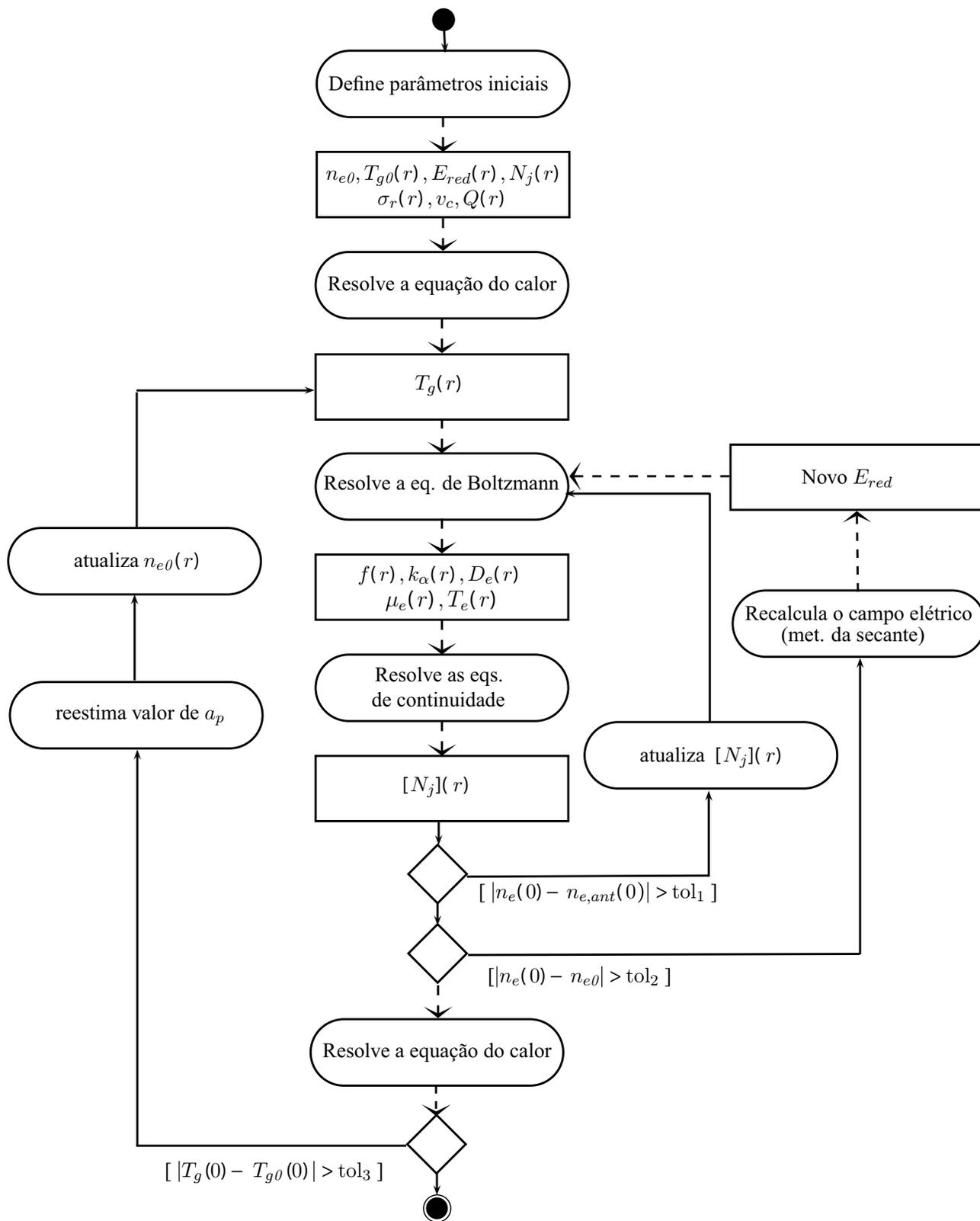


Figura 4.8: Gráfico de fluxo representando o procedimento iterativo da simulação no modelo radial.

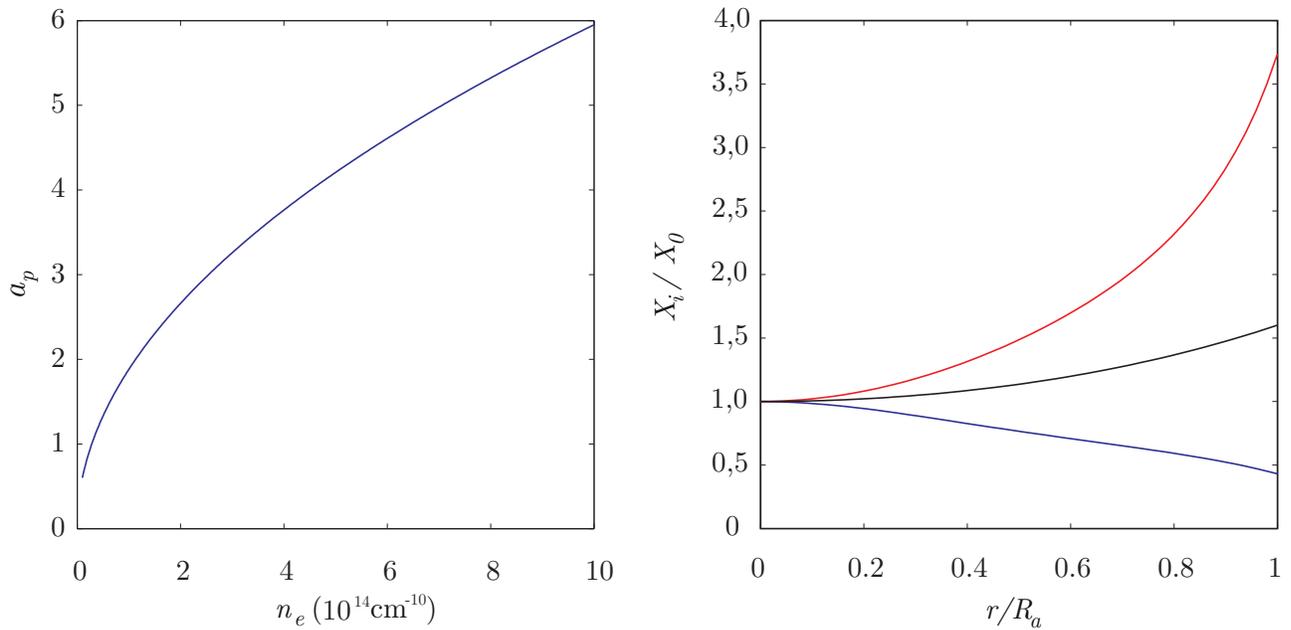


Figura 4.9: *Gráfico da esquerda:* Parâmetro a_p em função da densidade eletrônica n_e . *Gráfico da direita:* Perfil radial normalizado da densidade de partículas N , campo elétrico $E_z(r)$ e campo elétrico reduzido E_{red} , obtidos como solução da simulação na condição em que $n_e = 3,5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0 \text{ mm}$. (—) $N(r)/N_0$, onde $N_0 = 6,46 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (—) $E_z(r)/E_0$, onde $E_0 = 2505 \text{ V/m}$; (—) $E_{red}(r)/E_{red0}$, onde $E_{red0} = 0,39 \text{ Td}$. O índice 0 representa o valor da grandeza calculada no centro da coluna.

Os gráficos da figura 4.10 mostram o perfil das espécies carregadas em função da coordenada radial normalizada. Nesse gráfico, verifica-se que, no centro da descarga, o íon atômico é dominante. Na borda, onde a temperatura do gás e a densidade eletrônica e dos estados metaestáveis são mais baixas, a densidade do íon molecular é maior do que a do íon atômico.

Neste modelo, há vários fatores que contribuem para a contração da descarga, estando relacionados entre si. O processo de difusão naturalmente tende a causar uma diminuição das densidades à medida que a coordenada radial se afasta do centro. Por causa da dependência da FDEE e do coeficiente de ionização com a densidade eletrônica (ver figura 4.13), ocorre uma queda brusca da taxa de ionização. Ao mesmo tempo, as concentrações dos estados metaestáveis, que contribuem decisivamente para a taxa de ionização, diminuem, reforçando a queda global da taxa de ionização. A densidade elevada do dímero Ar_2^+ garante uma taxa elevada de recombinação, que termina por destruir as cargas negativas e efetivando a contração da descarga. Como a taxa de formação do dímero diminui com a temperatura, devido à dependência da densidade do $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$ com T_g , esse efeito tende a ser mais acentuado nas bordas⁷. Um outro fator importante é a queda no campo elétrico reduzido, que se deve ao fato de que a densidade

⁷Os resultados do modelo radial foram obtidos utilizando um coeficiente de conversão molecular constante de $2,5 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Smith et al. 1972). Quando utilizada a taxa dependente da temperatura apresentada na tabela 4.2, é difícil conseguir a convergência do esquema iterativo, o que parece ser devido à necessidade de um ajuste fino na temperatura eletrônica nas bordas – o que só seria possível com uma solução exata das equações de Maxwell – para compensar as quedas bruscas da taxa de ionização nessas regiões. De qualquer forma, mesmo com um coeficiente reacional constante, a taxa de conversão tem uma dependência indireta com a temperatura por meio da densidade do estado fundamental $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$.

de partículas aumenta mais rapidamente com r do que o campo elétrico $E_z(r)$ (figura 4.9). Para se ter uma noção da magnitude da contração, é interessante comparar o perfil obtido com o esperado no regime de difusão, típico em baixas pressões, que é descrito por uma função de Bessel de primeiro tipo e ordem zero (figura 4.10).

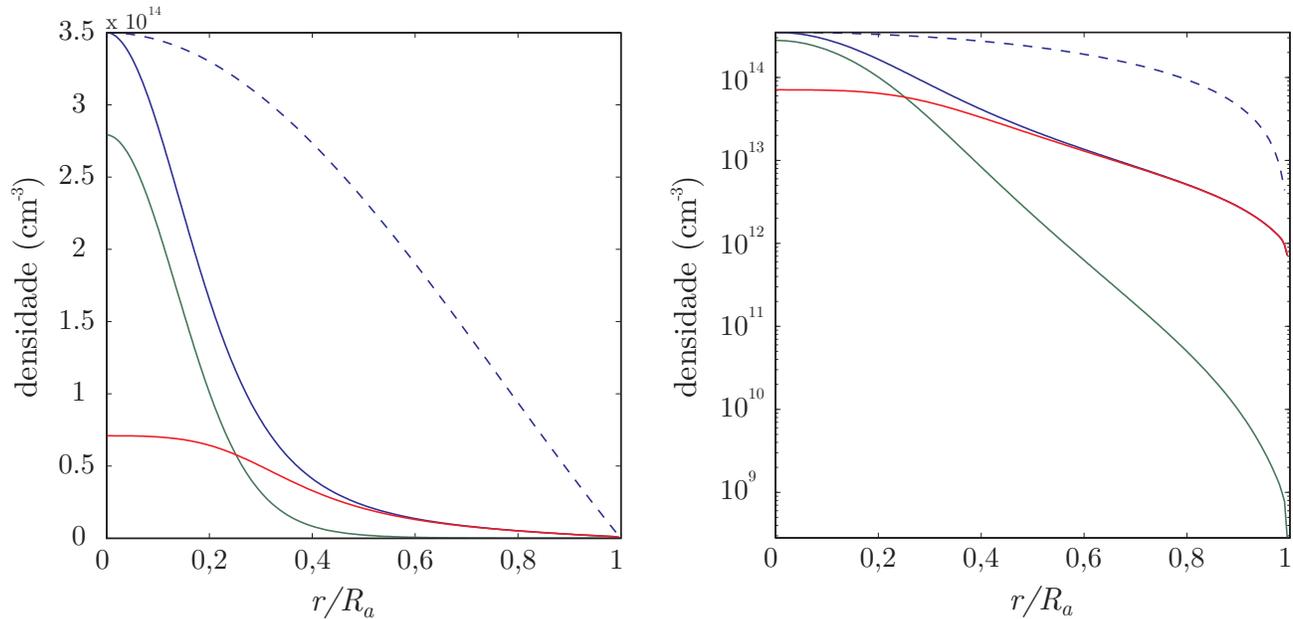


Figura 4.10: Perfil radial em escala linear (*esquerda*) ou logarítmica (*direita*) da densidade das espécies carregadas na condição em que $n_e=3,5 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. (—) densidade eletrônica n_e ; (-----) densidade eletrônica n_e no regime difuso; (—) densidade do Ar_2^+ ; (—) densidade do Ar^+ .

O perfil da densidade das espécies neutras excitadas está apresentado na figura 4.11. A concentração dessas espécies também tende a diminuir nas bordas, com exceção do excímero. Um dos canais de perda dessa espécie é a ionização e o único canal de criação tem uma taxa que depende quadraticamente de $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$, o que explica por que a densidade do excímero apresenta o máximo em uma posição fora do centro da coluna.

Os gráficos da figura 4.12 mostram o perfil radial da temperatura do gás e da temperatura eletrônica. Ambas as grandezas são estritamente decrescentes. Esse resultado era esperado no caso de T_g , mas no caso de T_e existem resultados experimentais na literatura relatando perfis crescentes, como é caso por exemplo do trabalho de van Gessel *et al* (van Gessel et al. 2012), em que T_e foi determinado utilizando métodos de espalhamento a laser, em uma condição muito parecida com a da simulação. Esses autores observaram um aumento bem pronunciado de T_e na borda da coluna ($T_{e,max} \sim 2T_{e0}$). Essa discrepância pode ser explicada pela limitação do modelo em descrever exatamente o perfil do campo elétrico. Ao efetuar a média para obter $\langle n_e \rangle$ na seção transversal da coluna, obteve-se um valor muito menor do que a densidade elétrica nas proximidades do centro da coluna e o valor obtido para o parâmetro a_p pode ter gerado um perfil de $E_z(r)$ irrealista.

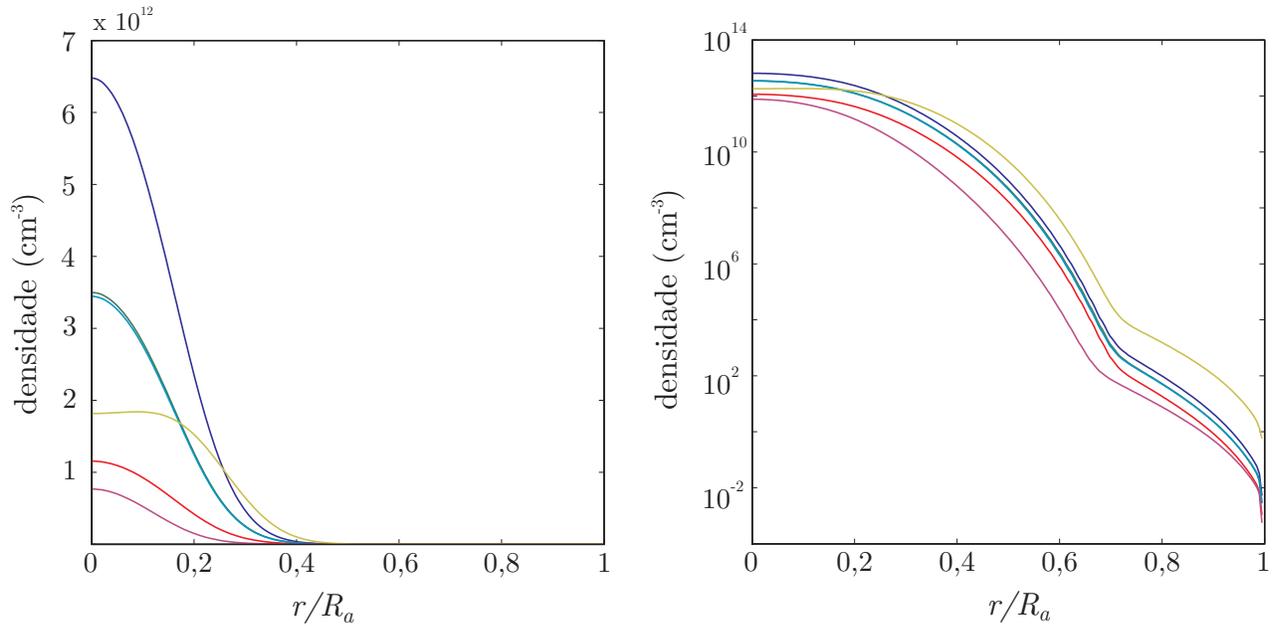


Figura 4.11: Perfil em escala linear (*esquerda*) ou logarítmica (*direita*) da densidade das espécies neutras excitadas na condição em que $n_e = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0 \text{ mm}$. (—) Ar_2^* ; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$; (—) $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$; (—) $\text{Ar}(4p)$.

Uma comparação rigorosa entre o valor de T_g obtido por meio da simulação com os resultados experimentais é inviável, pois o valor experimental foi obtido da emissão do OH e a distribuição radial dessa espécie não é conhecida experimentalmente nem tampouco é prevista no modelo. Uma forma de definir uma temperatura média que represente uma estimativa do valor experimental, é considerar a média ao longo da seção transversal de um cilindro, isto é,

$$\langle T_g \rangle_{pl} = \frac{\int_0^1 T_g(\rho) \rho d\rho}{\int_0^1 \rho d\rho}, \quad (4.24)$$

onde ρ é igual a r/R_a . O valor obtido nessa aproximação foi $\langle T_g \rangle_{pl} = 670,7 \text{ K}$, que está em bom acordo com o valor experimental obtido nas mesmas condições, $T_{g,exp} = 659(8) \text{ K}$. Apesar do bom acordo entre experimento e teoria, é possível que a temperatura estimada pelo modelo esteja um pouco superestimada, já que o termo devido às perdas radioativas e ao fluxo não foram consideradas na equação do calor.

De forma análoga, também é possível estimar um valor médio para a temperatura eletrônica. Nesse caso, é razoável supor que as regiões do plasma com maior densidade eletrônica devem ter uma contribuição maior para as linhas de emissão. Dessa forma, define-se uma média ponderada pela densidade eletrônica

$$\langle T_e \rangle_{pl} = \frac{\int_0^1 n_e(\rho) \cdot T_e(\rho) \rho d\rho}{\int_0^1 n_e(\rho) \rho d\rho}. \quad (4.25)$$

Como no caso anterior, essa média não deve corresponder exatamente à temperatura experimental, pois a intensidade das linhas de emissão dependem da densidade das espécies emissoras, cuja correlação com a densidade eletrônica não precisa ser necessariamente exata. De todo modo, tendo como parâmetro de comparação os resultados do modelo, o perfil da densidade radial da densidade eletrônica é semelhante ao perfil da densidade dos estados $4p$.

O valor obtido para a expressão (4.25) foi $\langle T_e \rangle_{pl} = 1,04$ eV e o valor experimental foi $T_{e,exp} = 0,80(7)$ eV. Os resultados são incompatíveis entre si, embora não seja uma discrepância tão pronunciada. O modelo é bastante sensível à temperatura eletrônica e, nesse caso, é difícil imaginar um outro processo de criação de cargas, não considerado no modelo, que poderia permitir a sustentação da descarga a uma temperatura mais baixa. É mais provável que a discrepância se deva à inacurácia inerente ao método experimental ou talvez a uma correspondência inadequada entre a temperatura média definida em (4.25) e a temperatura efetiva experimental.

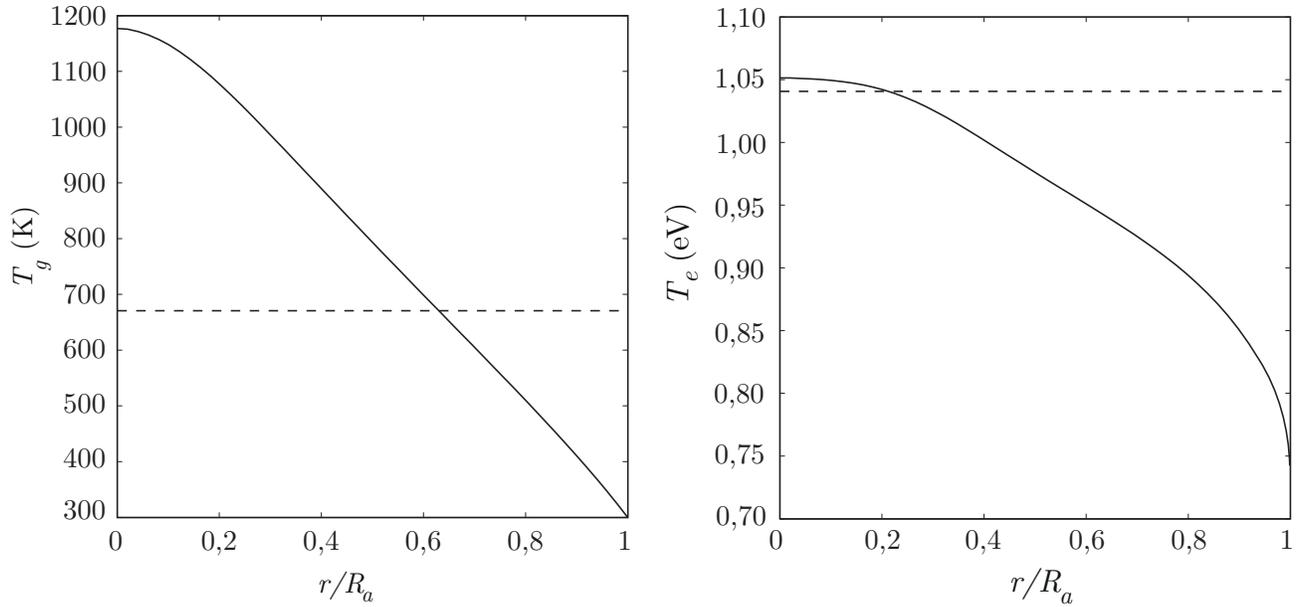


Figura 4.12: Perfil radial da temperatura do gás (*esquerda*) e da temperatura eletrônica (*direita*) na condição em que $n_e = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ no centro da coluna e $R_a = 1,0$ mm. A linha pontilhada representa a temperatura média $\langle T_g \rangle$, tal como definido em (4.24), no gráfico à esquerda, ou a temperatura média $\langle T_e \rangle$, tal como definido em (4.25).

Por fim, o perfil radial da densidade no Ar^+ e do Ar_2^+ obtidos por meio do modelo foram comparados com os resultados experimentais obtidos por EM (figura 4.14). Como visto no capítulo 2, os resultados experimentais são proporcionais ao fluxo e não à densidade. Mesmo assim, é possível estimar a relação entre as densidades utilizando a informação sobre a energia média dos íons, determinada experimentalmente, e a razão entre as massas. Considerando que as contagens são proporcionais ao fluxo, definido como $\Gamma = n\langle v \rangle$, então a razão entre as densidades em duas medidas distintas será:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{I_2}{I_1} \sqrt{\frac{m_2 \langle u_1 \rangle}{m_1 \langle u_2 \rangle}}, \quad (4.26)$$

onde $\langle u_i \rangle$ representa a energia média da espécie i e I_i é a taxa de contagem determinada experimentalmente.

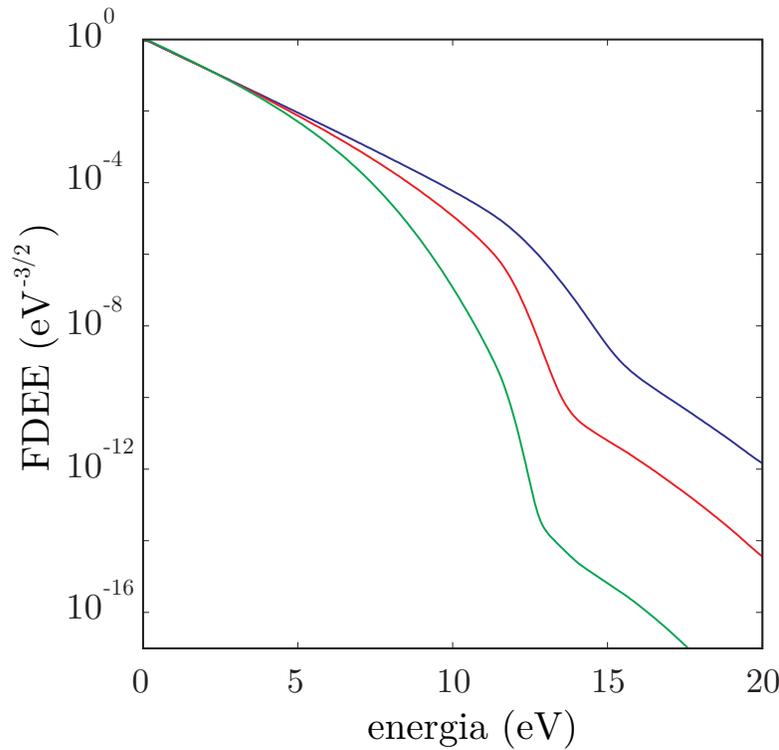


Figura 4.13: Comparação das FDEEs em diferentes posições da coluna do plasma, no caso em que $R_a = 1,0$ mm e $n_e = 3,5 \cdot 10^{14}$ cm $^{-3}$ no centro da coluna. (—) $\rho = 0$, $\langle T_e \rangle = 1,05$ eV; (—) $\rho = 0,1$, $\langle T_e \rangle = 1,04$ eV; (—) $\rho = 0,2$, $\langle T_e \rangle = 1,005$ eV.

Na comparação do gráfico 4.14, todas as densidades foram colocadas sobre um denominador comum, escolhido como sendo a densidade do Ar $^+$ no centro da coluna. A relação entre as massas é conhecida *a priori* e a energia média foi estimada a partir das distribuições de energia experimentais. No caso dos resultados da simulação, as densidades foram simplesmente divididas pela densidade do Ar $^+$ no centro da coluna.

Em uma comparação qualitativa, a solução reproduz a inversão das populações do íon atômico e molecular. A posição em que ocorre essa inversão é consistente com os resultados experimentais. A largura da distribuição do íon atômico também é bem descrita pelo modelo, embora a densidade no ponto extremo esteja superestimada. A distribuição do íon molecular apresentou maiores discrepâncias, sendo que a densidade no centro está subestimada com relação ao resultado experimental ao passo que o valor no extremo está superestimado.

A discrepância na borda pode ser entendida tendo em conta a presença de outras espécies no meio, como o H $_2$ O $^+$ e ArH $^+$, que passam a desempenhar um papel importante e cujas concentrações deixam de ser desprezíveis, como mostram os resultados experimentais (figura 2.28). Nessa região, era mesmo de se esperar um desvio significativo da validade da hipótese de que apenas a química do argônio seria suficiente para a descrição da descarga.

Quanto ao desvio observado no centro da coluna, uma possível explicação pode estar relacionada com a hipótese de que a razão de ramificação é constante. Na realidade, como apontado pelos próprios autores que propuseram a razão de ramificação χ (Jonkers, van de Sande, Sola, Gamero, Rodero & van der Mullen 2003), pode haver uma dependência de χ com a densidade eletrônica e com a temperatura eletrônica. Como χ contabiliza na realidade o efeito das colisões

ionizantes envolvendo os átomos rápidos produzidos na reação de recombinação dissociativa, esse valor poderia diminuir ainda mais no centro da coluna, onde a densidade eletrônica é maior. Se efetivamente χ é menor no centro com relação à borda, então o coeficiente de recombinação dissociativa também seria menor, o que conduziria a uma densidade de equilíbrio maior do dímero.

Nesse ponto, já é possível justificar o uso $\chi = 1\%$ em vez de $\chi = 5\%$, tal como proposto por Jonkers *et al.* Em primeiro lugar, é necessário chamar a atenção para o fato de que esses autores não tem nenhuma justificativa rigorosa para o uso desse valor, tendo-o estimado a partir de resultados de espectroscopia de massa de Ramos *et al.* (Ramos *et al.* 1995). O gráfico da direita mostra o resultado da simulação obtida considerando $\chi = 5\%$, tendo sido mantidas as mesmas condições da outra simulação. Na medida em que o coeficiente da reação de recombinação dissociativa é maior, é esperado nesse caso um efeito de contração mais acentuado. Isso de fato é observado, como pode ser visto no gráfico à direita na figura 4.14. Na medida em que a largura obtida não descreve tão bem os dados experimentais quanto a do caso em que $\chi = 1\%$, optou-se por adotar essa razão de ramificação nas simulações.

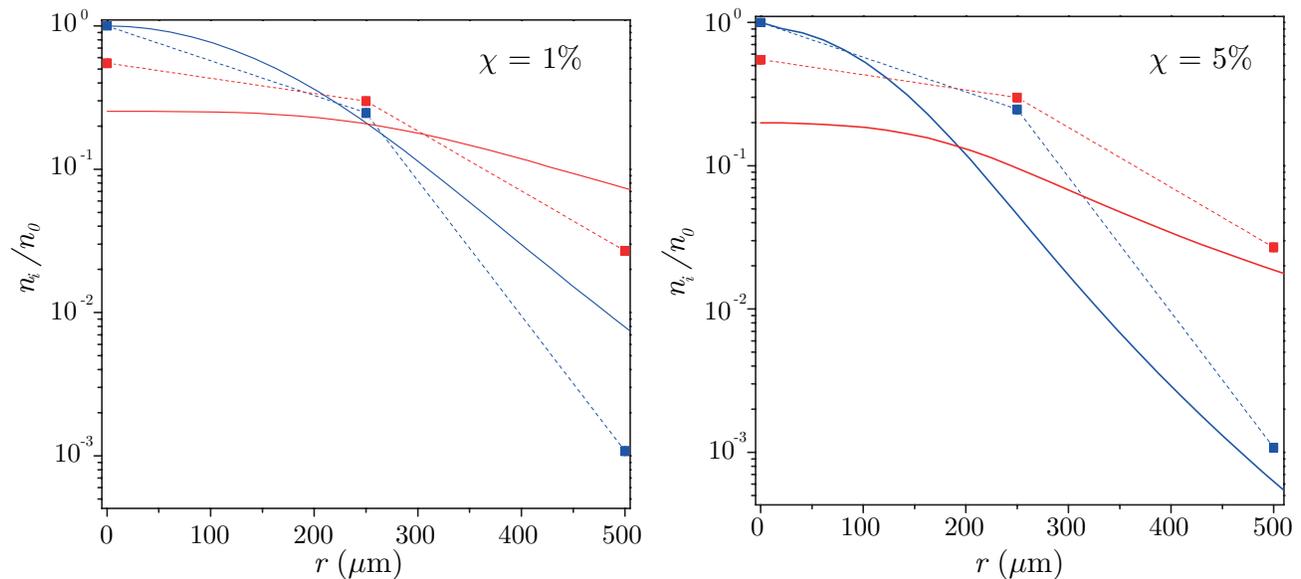


Figura 4.14: Densidades normalizadas do Ar^+ e do Ar_2^+ calculadas por meio do modelo radial e obtidas experimentalmente por espectrometria de massa. À esquerda, gráfico com resultados da simulação em que foi considerada uma razão de ramificação de 1%; à direita, resultados com $\chi = 5\%$. Experimento: (■) $[\text{Ar}^+]/[\text{Ar}^+]_0$; (■) $[\text{Ar}_2^+]/[\text{Ar}_2^+]_0$. Modelo: (—) $[\text{Ar}^+]/[\text{Ar}^+]_0$; (—) $[\text{Ar}_2^+]/[\text{Ar}_2^+]_0$.

4.4 Conclusões

Como visto no capítulo 3, o diagnóstico por EOE mostrou que existe uma tendência de a temperatura eletrônica aumentar nas proximidades da ponta da coluna, onde a densidade eletrônica é menor. Esse mesmo comportamento foi reproduzido pelas simulações baseadas no modelo paramétrico 0D, a partir do qual foi estudado como as concentrações das espécies excitadas e a temperatura eletrônica varia em função da densidade eletrônica. O modelo permitiu interpretar esse efeito como decorrência do aumento do campo elétrico reduzido necessário à sustentação da descarga em baixas densidades eletrônicas. Nessa condição, as taxas de ionização diminuem em razão da “des-maxwellização” da FDEE e um aumento apreciável do campo é necessário para compensar esse efeito e permitir a sustentação da descarga.

Para simular a condição de contração, outro efeito importante, foi desenvolvido um modelo 1D radial. A partir da solução do sistema de equações de continuidade relacionando as espécies carregadas e neutras, foram obtidos os perfis radiais da concentração dessas grandezas. A equação do calor associada ao problema também foi resolvida e o perfil radial da temperatura foi determinado. Os resultados obtidos apresentaram um comportamento consistente com as medidas radiais da concentração dos íons atômicos e moleculares do argônio, na condição de contração. Com base no modelo foi possível interpretar o efeito de contração não somente como efeito dos íons moleculares, que contribuem decisivamente para a destruição de cargas por meio da recombinação dissociativa, mas também como efeito da maxwellização da FDEE no centro da descarga em razão das colisões $e-e$. Por um processo análogo ao do caso anterior, a taxa de ionização diminui apreciavelmente com a densidade eletrônica.

CAPÍTULO 5

APLICAÇÕES

Amostras de biomassa vegetal, proveniente da cana-de-açúcar, ou de algum de seus derivados, lignina, celulose e hemicelulose, foram tratadas em contato direto com o plasma, gerado em pressão atmosférica. Para realizar o tratamento, foi escolhida uma condição de operação que produziu um plasma a uma temperatura suficientemente baixa para não provocar a combustão do material. Fixada a condição e também a posição da amostra com relação ao lançador, foram realizados vários experimentos variando o intervalo de tempo do tratamento. O efeito do tratamento foi aferido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier empregando a técnica de reflectância difusa (DFTIR, na sigla em inglês).

No caso da lignina e da hemicelulose, o espectro DFTIR sofreu alterações apreciáveis com relação ao espectro das amostras não tratadas, para todos os intervalos de tempo estudados. Não apenas foi verificada uma diminuição dos picos de absorção, mas também a modificação da forma do espectro, com o surgimento de picos que antes não existiam ou não eram visíveis. Algumas evidências indicam que essa modificação pode estar associada à formação de algum tipo de hidrocarboneto aromático policíclico ordenado, como por exemplo grafeno oxidado. Um aumento gigante em um dos picos de absorção sugerem uma possível aplicação do material em dispositivos de sensoriamento no infravermelho. Já no caso da celulose, o espectro DFTIR não apresentou nenhuma modificação apreciável, mesmo no caso do tratamento de 4 horas de duração. No caso da biomassa de cana-de-açúcar, foram observadas alterações apreciáveis nas linhas de absorção associadas à água. Também foi observada uma pequena modificação na região de *fingerprint* do espectro, associada ao efeito do plasma sobre a lignina e a hemicelulose presente na amostra.

5.1 Introdução

A biomassa representa uma importante fonte de matéria prima e energia renováveis na economia industrializada moderna. No entanto, acredita-se que, no atual panorama tecnológico, esse é um recurso abundante cuja utilidade ainda foi pouco explorada. Tendo em vista o seu potencial para viabilizar uma economia mais limpa e auto sustentável, a pesquisa básica e aplicada em busca de novas tecnologias de aproveitamento de biomassa tem sido fortemente estimulada pelos governos, agências de fomento e empresas. Nesse contexto, a tecnologia de plasmas tem sido vista como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de novas técnicas aplicadas ao tratamento de biomassa. Há vários usos que podem ser feitos dessa tecnologia, dependendo do problema.

Como exemplo, pode ser destacado o bioetanol de segunda geração, isto é, o etanol obtido da hidrólise da celulose contida na parede das células do bagaço/palha da cana-de-açúcar, ao invés da fermentação direta da glicose (etanol de primeira geração). Para a viabilização industrial dessa estratégia, é crucial a obtenção de um bom rendimento. As estratégias de hidrólise mais comuns fazem uso da ação enzimática (hidrólise enzimática). Na medida em que a biomassa não é constituída unicamente de celulose, mas também de outras macromoléculas, principalmente a lignina e a hemicelulose, a ação enzimática é dificultada, o que provoca uma diminuição na taxa de conversão (Souza-Corrêa, Pimenta, Rocha, Gomez, Squina, Curvelo & Amorim 2010). Por esse motivo, é necessário remover total ou parcialmente a lignina e a hemicelulose, de modo que esses constituintes não impeçam a ação das enzimas sobre a superfície das fibras de celulose. Essa remoção deve ser feita em uma etapa anterior de pré-tratamento. Há várias tecnologias desenvolvidas para esse fim, sendo que o uso de plasmas, embora não figurando entre os métodos convencionais, tem apresentado resultados promissores nos últimos anos. Vários trabalhos demonstraram a eficácia do tratamento da biomassa na pós-descarga em condições em que ozônio e outros radicais reativos do oxigênio são abundantes (Souza-Corrêa, Ridenti, Oliveira, Araújo & Amorim 2013, Schultz-Jensen, Kádár, Thomsen, Bindslev & Leipold 2011, Schultz-Jensen, Leipold, Bindslev & Thomsen 2011), embora ajustes ainda sejam necessários para que o rendimento energético do processo seja rentável. Utilizando uma outra estratégia, Titova *et al* (Titova, Stokozenko & Maximov 2009) demonstraram que o tratamento em descargas geradas diretamente na suspensão aquosa contendo a biomassa é capaz de produzir uma deslignificação bastante eficaz, com uma redução de aproximadamente 70% em alguns casos. Indo além da aplicação restrita ao pré-tratamento, um estudo sobre o tratamento de biomassa em contato direto com um plasma frio gerado por uma fonte DBD identificou monossacarídeos entre os produtos (Song, Zhang, Chen & Liu 2009). Com base em técnicas analíticas como a cromatografia líquida e espectroscopia de massa, esses autores afirmam que houve a quebra da celulose em açúcares simples, mas até o momento da redação desta tese nenhum outro trabalho tinha confirmado de maneira independente esse resultado. Outros autores sustentam a possibilidade de que o tratamento a plasma possa ser eficaz não somente para remover a lignina e a hemicelulose, mas também para diminuir o grau de polimerização ou modificar o grau de cristalinidade da celulose (Benoit, Rodrigues, Zhang, Furré, De Oliveira Vigier, Tatibouët & Jérôme 2011).

Além dessa aplicação, mais voltada para um problema de interesse na área da energia renovável, outra linha de aplicação importante é a modificação de superfícies da biomassa ou de

materiais derivados. Utilizando plasmas em baixa pressão, é possível, por exemplo, aumentar a hidrofobicidade da superfície de madeira (Levasseur, Stafford, Gherardi, Naudé, Blanchard, Blanchet, Riedl & Sarkissian 2012) e da celulose (Song & Rojas 2013). Um outro estudo utilizando um microplasma em pressão atmosférica e rádio frequência demonstrou a eficácia do tratamento na remoção de vários grupos funcionais da lignina e na quebra das ligações alifáticas e aromáticas (Amorim et al. 2013). Fora do escopo das aplicações envolvendo diretamente o tratamento da biomassa, mas ainda no campo dos biomateriais, pode-se mencionar a vasta gama de aplicações em engenharia de superfície biocompatíveis (Chu, Chen, Wang & Huang 2002), esterilização, medicina e biologia (Graves 2012). A título de exemplo, destacam-se resultados recentes demonstrando a eficácia do tratamento a plasma para a eliminação seletiva de células cancerígenas (Graves 2012).

Neste trabalho, foram realizados tratamentos em biomassa de cana-de-açúcar e suas principais componentes: celulose, lignina e hemicelulose. As amostras foram tratadas em contato direto com o plasma, em uma condição de baixa temperatura. O objetivo foi verificar a suscetibilidade de cada uma das componentes da biomassa ao tratamento a plasma assim como obter informação a respeito do tipo de modificação.

Conceito de biorefinaria

Para que se possa compreender o potencial econômico de soluções baseadas em plasmas frios no campo do bioprocessamento, é necessário antes introduzir o conceito de biorefinaria. As biorrefinarias podem ser definidas como um conjunto de processos cuja finalidade é produzir energia e produtos a partir de matéria prima de origem biológica minimizando o impacto ambiental (Lopes & de Carli Poelkin 2014). O conceito de biorrefinaria é análogo às refinarias de petróleo convencionais, que produzem combustível, energia e produtos químicos a partir do petróleo. Dentre os principais potenciais das biorrefinarias podem ser destacados a substituição e diminuição do uso indiscriminado de reservas não renováveis (*eg* petróleo) e o desenvolvimento de novos processos e produtos que podem agregar valor à biomassa. Sua viabilidade depende de que seja operada com custo e tempo mínimos, produza baixo impacto ambiental, possa ser operada em larga escala e gere benefícios econômicos (Lopes & de Carli Poelkin 2014).

O potencial econômico do plasma em uma biorrefinaria

Agora, para que se possa ter uma idéia do potencial econômico de uma tecnologia baseada em plasma para a produção de um material de alto valor agregado a partir de matéria prima de origem biológica de baixo custo, é suficiente estimar o custo necessário para produzir uma certa quantidade do produto. Com base nos resultados dos experimentos em escala laboratorial, é razoável supor que uma massa de aproximadamente 0,3 g de um produto com alto valor agregado possa ser produzido ao longo de duas horas de tratamento por meio de uma fonte de plasma operando a uma potência de 30 W e fluxo de Ar puro de 5 SLM. Considerando o preço médio da energia no estado de São Paulo igual a 0,3 R\$/kWh (AES Eletropaulo 2014) e o preço médio do Argônio igual a 0,10 R\$/litro, o custo de operação do plasma neste fluxo se deve sobretudo ao Ar, totalizando um valor de R\$ 60,00 para a produção de 0,3 g do produto. Desse modo, o custo de produção pode ser estimado *grosso modo* como 200 R\$/g. Supondo que o produto tenha um

preço comparável ao do grafeno, que pode ser estimado em R\$ 470,00/g (Cheap Tubes 2014), a margem bruta supera 100%. O resultado poderia ser ainda melhor se também fosse considerada a possibilidade de reutilização do Ar.

Além do baixo custo, também pode ser destacado o fato de o plasma ser uma tecnologia limpa, livre de subprodutos tóxicos de difícil descarte. Apesar da produção de alguns gases tóxicos, como o O₃ e o NO₂, e radiação UV, a concentração desses gases e a intensidade da radiação podem ser controlados para níveis toleráveis e abaixo da margem de risco para o meio ambiente e para o ser humano (Weltmann, Kindel, Brandenburg, Meyer, Bussiahn, Wilke & von Woedtke 2009).

5.1.1 Estrutura da biomassa

Antes de prosseguir com a apresentação dos métodos experimentais e dos resultados obtidos, é realizada uma descrição da estrutura química da biomassa lignocelulósica, como o bagaço da cana-de-açúcar. O objetivo é estabelecer uma base de conhecimento mínima para a fundamentação das discussões dos resultados do tratamento a plasma.

Apesar de a biomassa ser a maior fonte de carboidratos do mundo, suas características químicas e morfológicas dificultam sua conversão em insumos químicos (Santos et al. 2012, Davison, Parks, Davis & Donohoe n.d., Palmqvist 2014). Toda biomassa é constituída de fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina (figura 5.1). A hemicelulose e a celulose estão agrupadas formando a holocelulose, sendo que a celulose é a parede e a hemicelulose ocupa os espaços vazios. A celulose na parede das células formam microfibras longas e orientadas, que podem aglutinar em fibras maiores e mais longas. Essas microfibras são hidrofóbicas e podem ser altamente cristalinas, o que é um fator que contribui para a sua recalcitrância¹. A lignina é um polímero tridimensional com a finalidade de manter as fibras juntas. Serve ainda para dar rigidez mecânica para as plantas além de proteger a celulose de ataques de micro-organismos. A porcentagem de cada uma dessas componentes depende da procedência da biomassa (ver tabela 5.1).

Celulose

A celulose é o polímero natural de maior ocorrência no mundo. Ela é um polímero linear constituído de unidades repetidas de β -glicose unidas por ligações β -1-4-glicosídicas (ver figura 5.2). O grau de polimerização (GP) depende da procedência da biomassa, podendo variar de 300 a 15000. Em madeiras macias (*softwood*), o GP é da ordem de 8000. As cadeias poliméricas lineares associam-se umas às outras por meio de ligações de hidrogênio, formando microfibras hidrofóbicas, com 300 a 1000 cadeias poliméricas, contendo tanto regiões cristalinas quanto regiões amorfas. Essas microfibras se associam a outras, formando a fibra de celulose. Esses agregados apresentam elevada resistência à tensão e são insolúveis em água e em um grande número de outros solventes (Santos et al. 2012, Palmqvist 2014).

¹A resistência à degradação e/ou dificuldade de converter as macromoléculas em monômeros (principalmente açúcares), é comumente referida como recalcitrância.

Tabela 5.1: Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração (Santos et al. 2012, Gomes et al. 2010).

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

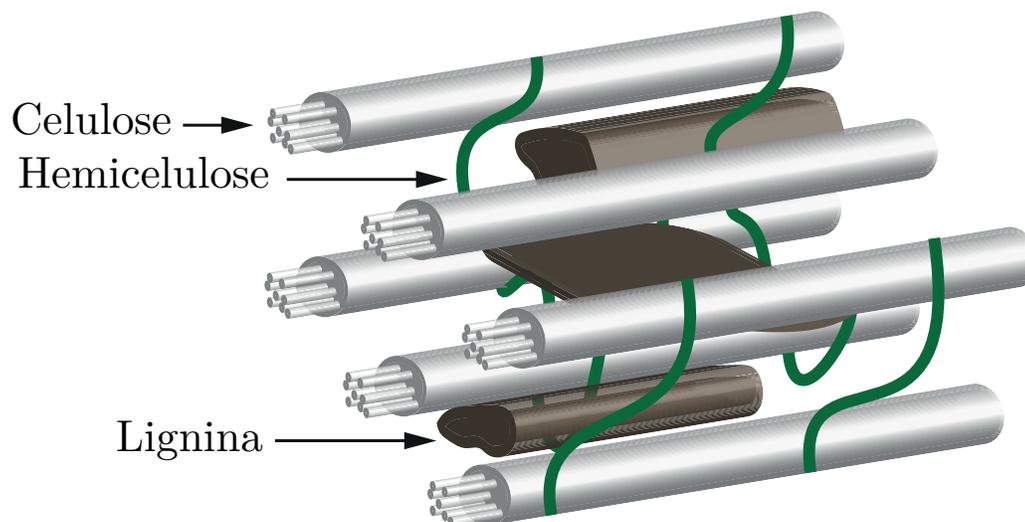


Figura 5.1: Diagrama esquemático da estrutura em escala macromolecular da biomassa lignocelulósica.

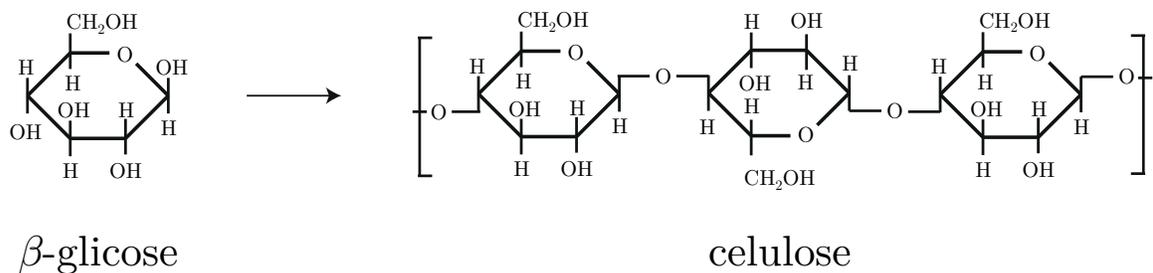


Figura 5.2: Representação na projeção de Haworth (McNaught & McNaught 1997) da molécula de celulose.

Hemicelulose

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, o que significa que é formada não apenas por um, mas por vários tipos de monossacarídeos. Possíveis monômeros que podem estar na sua composição são a D-glucose, a D-galactose, a D-manose, a D-xilose, a L-arabinose, o ácido D-glucurônico e o ácido 4-O-metil-glucurônico. Ao contrário da celulose, sua estrutura apresenta ramificações e um grau de polimerização muito menor, tipicamente ao redor de 80 a 200. Ela interage facilmente com a celulose por meio de ligações de hidrogênio e forma um emaranhado com as fibras de celulose, atuando como o esqueleto da parede celular (Santos et al. 2012, Palmqvist 2014).

Neste trabalho, o tipo de hemicelulose sujeita ao tratamento do plasma foi uma xilana. Essa hemicelulose é formada por unidades de D-xilose, uma pentose. Na figura 5.3 é apresentado um esquema representativo da sua estrutura.

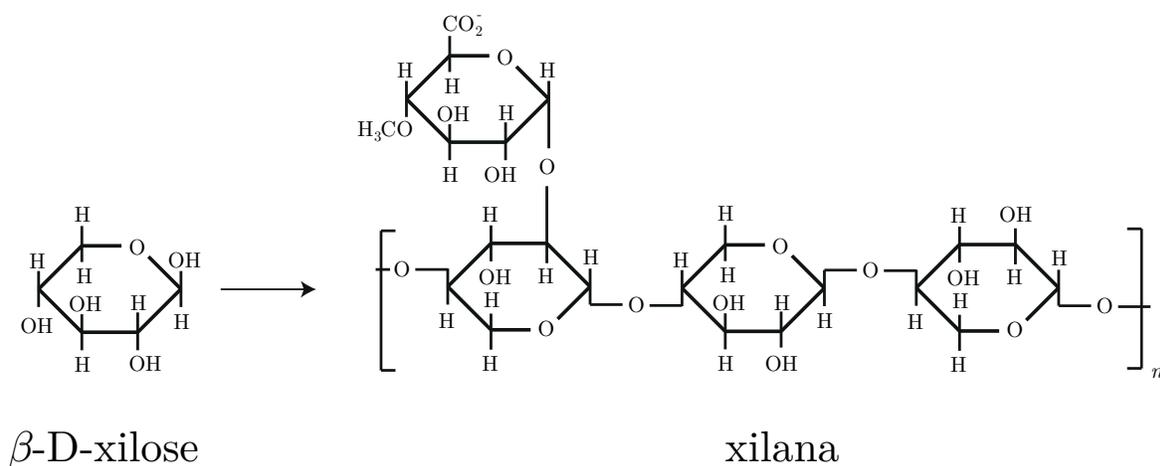


Figura 5.3: Representação na projeção de Haworth (McNaught & McNaught 1997) de uma possível molécula de xilano.

Lignina

A lignina preenche o espaço dentro das paredes celulares, permeando a holocelulose e provendo o suporte estrutural da planta como um todo. Ela pode formar ligações covalentes com a celulose e com a hemicelulose por meio de ligações éter, éster e glicosídica. A lignina é um heteropolímero, ou seja, é composta por diferentes unidades monoméricas. É também uma macromolécula amorfa e altamente ramificada. Ela é constituída fundamentalmente de três fenilpropanos; *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S). Esses fenilpropanos têm como precursores o álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (figura 5.4). A proporção de cada uma dessas componentes depende da espécie da planta, sendo que madeiras macias são constituídas principalmente por unidades do tipo G, madeiras duras por unidades G e S e palha pelas três (Santos et al. 2012, Palmqvist 2014). A lignina é, depois da celulose, o segundo polímero mais abundante nas plantas. Uma representação esquemática da lignina está apresentada na figura 5.5.

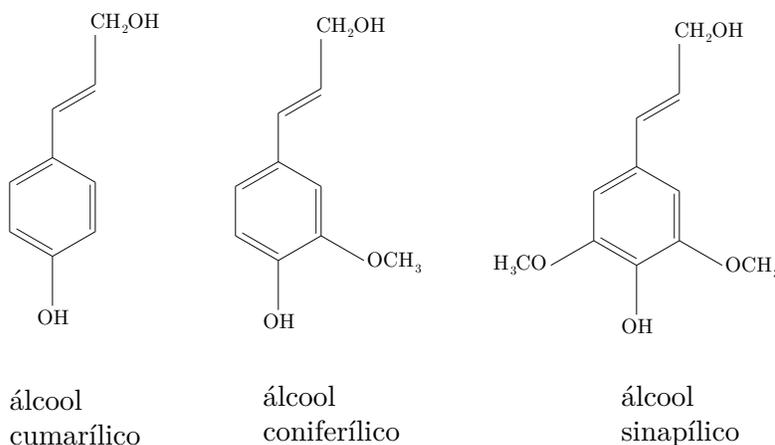


Figura 5.4: Representação dos precursores da lignina: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.

5.1.2 Espectroscopia difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DFTIR)

As amostras tratadas foram analisadas por espectroscopia difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DFTIR). Essa técnica utiliza a luz da reflexão difusa da radiação no infravermelho (IV) para obter a reflectância do material amostrado. A reflexão difusa resulta do espalhamento da radiação que penetra no material e reflete em todas as direções. Ela se diferencia da reflexão especular, que ocorre diretamente na superfície e apresenta um ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão. Na prática, ambas ocorrem, sendo necessário eliminar a reflexão especular por técnicas de instrumentação óptica.

De acordo com Olinger e Griffiths (Olinger & Griffiths 1988), o feixe de radiação IV penetra uma profundidade superior ao diâmetro médio das partículas do material absorvedor, dependendo principalmente da concentração dos absorvedores. Considerando o diâmetro típico das partículas dos materiais amostrados e que o feixe penetra apenas alguns diâmetros médios, pode-se afirmar que a profundidade de penetração do feixe é da ordem de dezenas a centenas de micrômetros.

Assim como no caso do FTIR convencional, a radiação IV incidente resulta do padrão de interferência gerado em um interferômetro de Michelson com um espelho móvel e uma fonte policromática coerente. O espectro no domínio da frequência, ou número de onda, é obtido por meio da transformada de Fourier do interferograma no domínio do tempo.

O espectro bruto fornece a reflectância do material. A conversão para absorptância é possível por meio da fórmula de Kubelka-Munk (Kubelka & Munk 1931)

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (5.1)$$

onde R é a reflectância ou albedo, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de espalhamento. A equação 5.1 é válida na aproximação em que é considerada uma espessura infinita da

amostra ² e um coeficiente de espalhamento constante. Se a substância estiver diluída em uma matriz não absorvente e uniformemente distribuída, a equação de Kubelka-Munk (KM) estabelece uma relação linear entre a concentração e a intensidade dos picos (Olinger & Griffiths 1988).

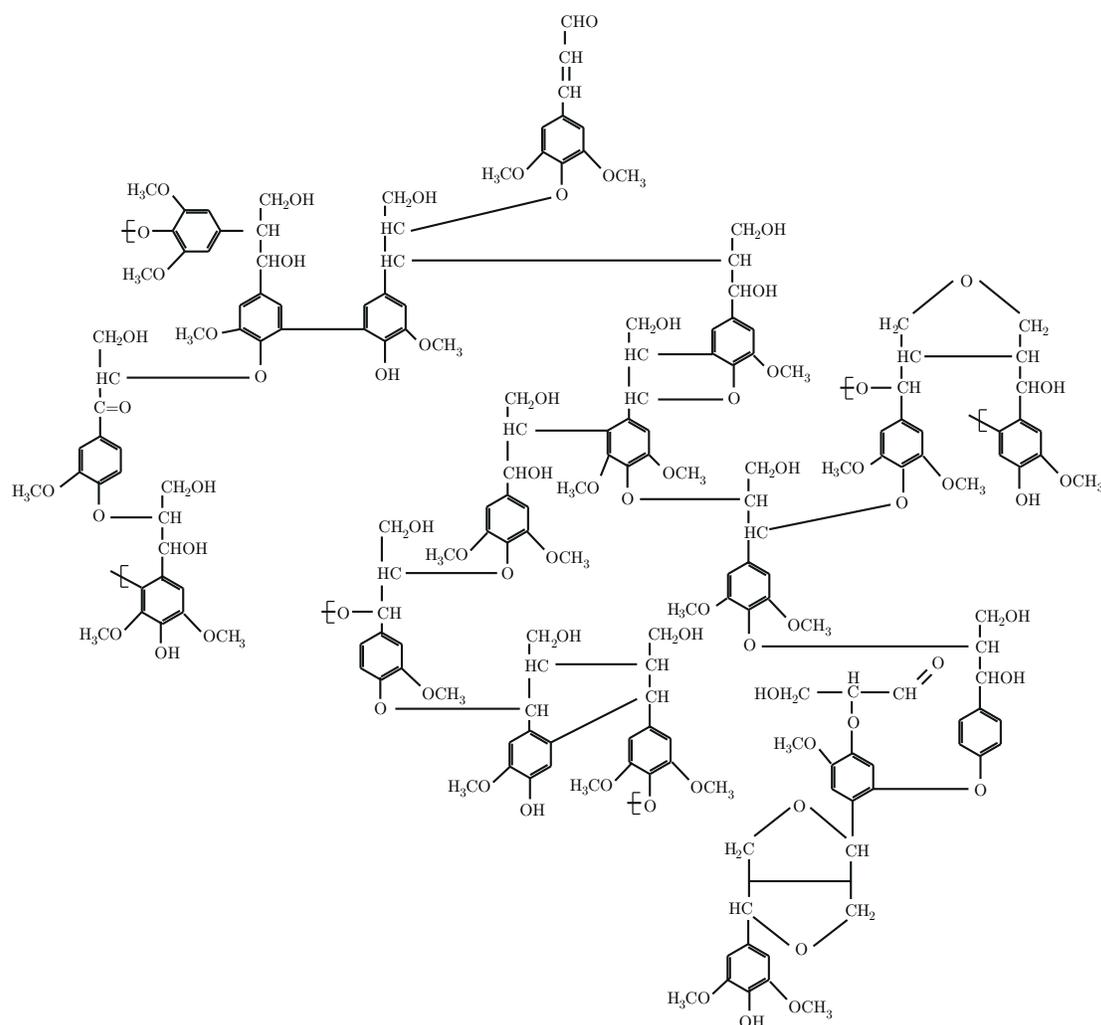


Figura 5.5: Representação esquemática da lignina do eucalipto, adaptado de (Santos et al. 2012).

Os espectros brutos foram convertidos para absorptância utilizando a relação KM. Para comparar espectros de amostras tratadas e não tratadas os espectros foram normalizados pelo pico de maior intensidade. Além disso, os espectros brutos da reflectância foram transladados de modo a obter linhas de base no mesmo nível.

²Uma dedução da equação pode ser encontrada no artigo original (Kubelka & Munk 1931), onde está apresentada de uma forma um pouco diferente como

$$R = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k^2}{s^2} + \frac{2k}{s}}. \quad (5.2)$$

Por inspeção, é possível demonstrar que essa equação é equivalente a 5.1. No artigo original s é utilizado para representar o coeficiente de absorção e r para representar o coeficiente de espalhamento.

5.2 Montagem e procedimento experimental

A figura 5.6 mostra o aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras. Um motor elétrico (motor 1) de 7 V acoplado ao porta-amostra foi fixado sobre um suporte, que por sua vez estava encaixado sobre um trilho no qual podia deslizar. A esse suporte foi parafusada uma cremalheira acoplada à engrenagem de um outro motor elétrico (motor 2). O motor 1 estava ligado diretamente à fonte de tensão controlada MCE modelo 1342 e era responsável pelo movimento rotacional da amostra. Na medida em que o diâmetro da amostra, 14 mm, é maior do que o diâmetro do plasma (~ 2 mm), o suporte acoplado à cremalheira deveria executar um movimento linear periódico de amplitude ~ 2 mm. Para isso, o motor ligado à cremalheira (motor 1) também deveria executar um movimento periódico. Esse movimento foi gerado a partir da inversão periódica da força eletromotriz, por meio de um circuito do tipo ponte H (figura 5.7). A tensão de entrada desse circuito era de 7 V, fornecida pela mesma fonte que alimentava o motor 1, e dois sinais de referência TTL defasados de 90° e um *duty cycle* de 17%, com um período de 180 ms.

Para vencer a força de atrito que se opunha ao movimento do trilho e gerar o torque necessário para dar início ao movimento, foi utilizado um motor alta potência PMDC (*Permanente Magnet DC motor*), marca Johnson e modelo HC683LG-011, com potência máxima de 160 W e torque de sobrecarga de 0,4 N·m. Para o movimento da amostra, foi utilizado um motor PMDC convencional de baixa potência.

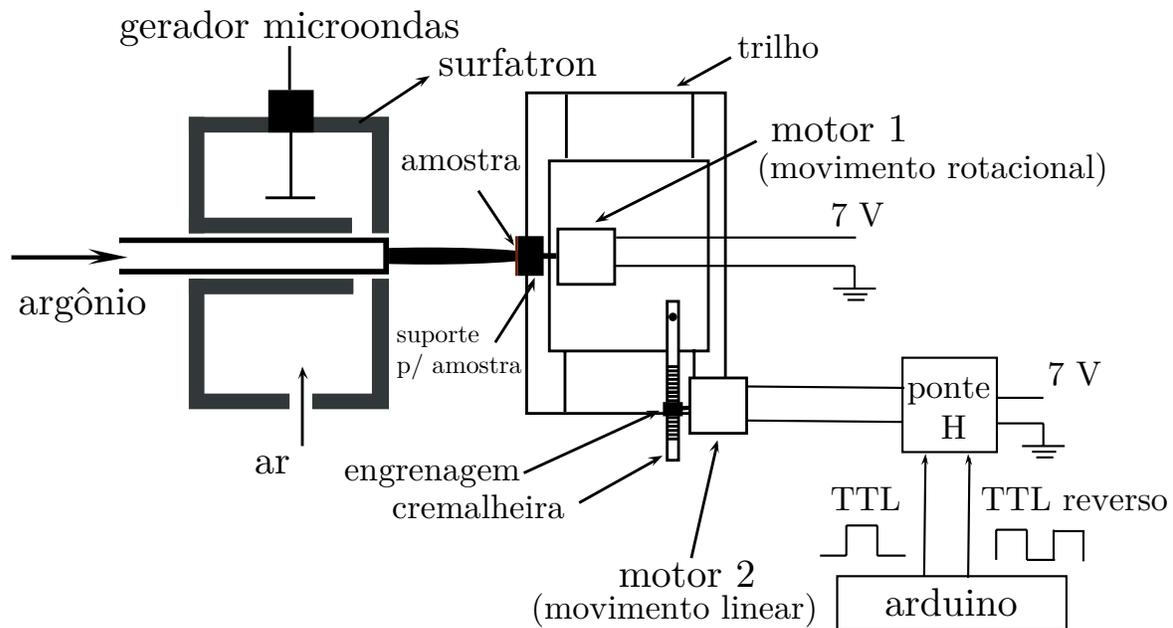


Figura 5.6: Diagrama esquemático da montagem para o tratamento da biomassa por plasma.

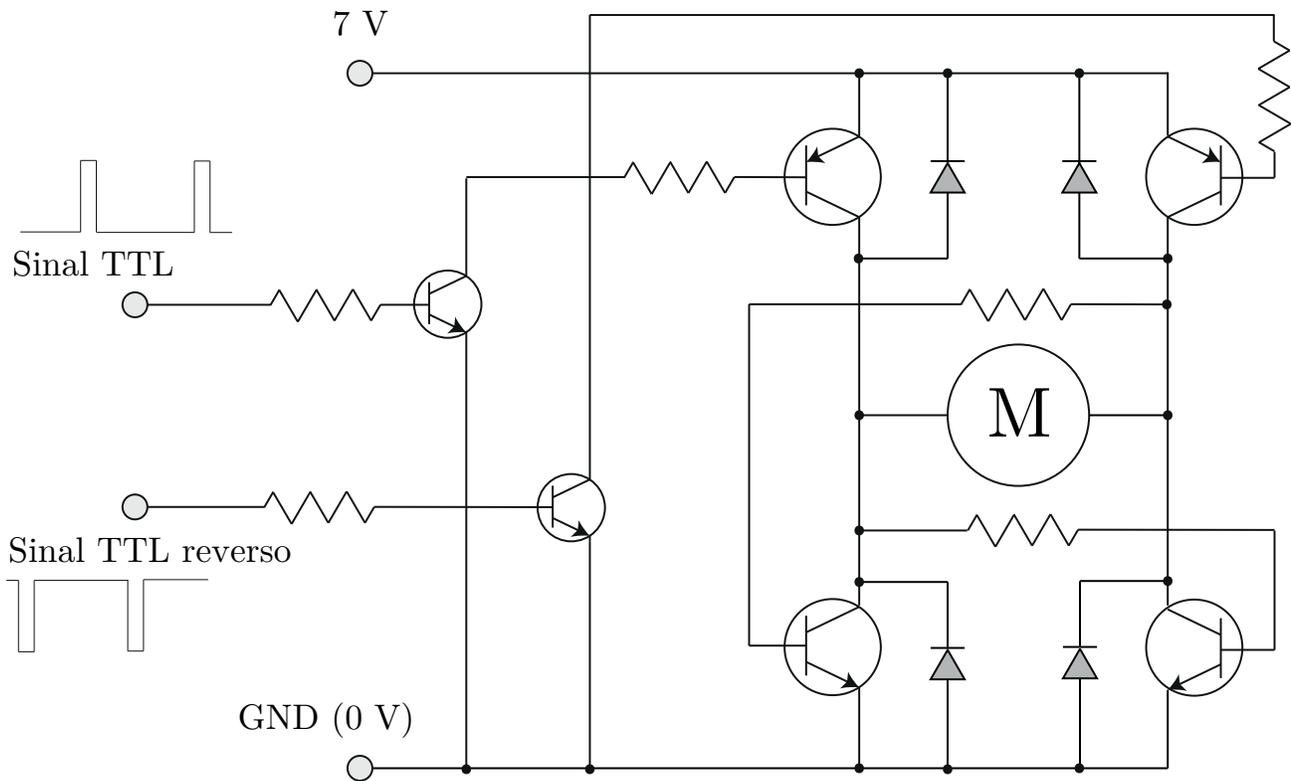


Figura 5.7: Diagrama esquemático do circuito ponte H, adaptado de (Mitchell 2012).

5.3 Materiais e Métodos

Foram tratadas quatro tipos de amostra; lignina, celulose e xilana isoladas e bagaço de cana-de-açúcar. Todas essas substâncias estavam inicialmente em forma de pó e, para que pudessem ser submetidas ao tratamento a plasma, foi necessário prensar uma pequena quantidade ($\sim 0,3$ g) desse pó de modo a obter uma pastilha de 14 mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de espessura. Para isso, o pó foi colocado dentro de um anel de aço com um diâmetro interno de 1,45 cm, diâmetro externo de 4,4 cm e altura de 2,6 mm, e prensado por meio de uma morsa manual entre dois cilindros de aço e face lisa encaixados no interior do anel.

A lignina, a celulose e a xilana foram isoladas pela empresa Sigma-Aldrich. A lignina, obtida pelo processo Kraft, estava na forma alcalina e apresentava 5% de umidade. A celulose estava na forma microcristalina e a dimensão média das partículas era de $20 \mu\text{m}$. O fabricante não forneceu informação sobre a origem biológica da lignina e da celulose. Já a xilana foi extraída da madeira de faia e, de acordo com o fabricante, o conteúdo de xilana é superior a 90%, podendo conter também arabinose. O pó de bagaço de cana-de-açúcar foi obtido diretamente da moagem do material bruto. A dimensão média das partículas desse pó era de 0,08 mm.

No caso do bagaço de cana-de-açúcar, o pó foi antes suspenso em solução aquosa, em uma proporção volumétrica aproximada de três partes de água para uma de pó. Esse procedimento permite produzir uma amostra contendo $\sim 50\%$ de umidade, em massa. Essa escolha foi feita com base em um estudo que demonstra que a deslignificação é mais eficiente em amostras com essa umidade, quando tratados por uma pós-descarga rica em ozônio (Souza-Corrêa, Oliveira,

Wolf, Nascimento, Rocha & Amorim 2013). Embora o tratamento desse estudo seja realizado em condições distintas, essa condição foi adotada como ponto de partida.

Foram feitas aplicações de 0,5, 1, 2 e 4 horas, na mesma condição de operação do plasma e na mesma posição relativa à saída do *surfatron*. Como discutido nos capítulos 3 e 4, uma condição interessante para o tratamento foi obtida com um fluxo de 5 SLM e potência aplicada de 30 W, a uma distância de aproximadamente 1 cm do lançador do *surfatron*. Nessa condição, foi observada uma concentração elevada de estados metaestáveis, assim como uma elevada densidade de elétrons, íons positivos e negativos. Ao mesmo tempo, a temperatura do plasma era suficientemente baixa para que as amostras não sofressem combustão. Por esses motivos, essa condição foi utilizada em todos os tratamentos.

As amostras tratadas e também as amostras de controle (não tratadas) foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier empregando a técnica de reflectância difusa. Foi utilizado um espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 400, região espectral de amostragem na faixa de 4 000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 0,5 cm^{-1} . Cada espectro corresponde a uma média sobre 32 aquisições.

Tabela 5.2: Número de onda das bandas de absorção da lignina e o tipo de vibração associada a ela (Amorim et al. 2013).

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
830	Deformação devido à vibração da ligações C–H fora do plano no anel aromático
1030	Deformação do C–H aromático no plano, estiramento do C=O
1114	Estiramento assimétrico do anel aromático, do C=O e do C=C
1220	Estiramento do C–C mais C–O mais C=O no grupo coniferil
1423	Vibrações na estrutura aromática combinada com a deformação do C–H no plano
1460	Deformação (torção) do C–H do grupo metoxila; estiramento assimétrico em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$
1510	Vibrações da estrutura aromática
1596	Estiramento do C=C na estrutura aromática mais o C=O
2850	Estiramento do C–H (grupos metoxila e cadeias alifáticas)
2920	Estiramento do C–H (grupos metoxila e cadeias alifáticas)
3374	Estiramento dos grupos alcoólicos e fenólicos OH envolvidos em ligações de hidrogênio

5.4 Resultados e Discussão

As figuras 5.9 e 5.10 mostram a absorvância relativa da lignina antes e depois do tratamento. A mudança é significativa, tendo sido observada a alteração da forma do espectro em todo intervalo de número de onda investigado. O pico localizado em 1114 cm^{-1} passou a ser o mais intenso após o tratamento, ao passo que os outros picos adjacentes, como os picos localizados em 1220 cm^{-1} , 1264 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} tiveram suas intensidades relativas diminuídas. A modificação na região de *fingerprint* do espectro significa que houve uma alteração química da lignina, mas o produto dessa transformação ainda é desconhecido. Uma foto da superfície de uma amostra tratada em 4 h e de uma amostra não tratada (figura 5.11) mostra o aspecto macroscópico delas. O resultado é uma modificação superficial, que forma uma espécie de camada fina de coloração branca sobre a amostra.

O pico localizado em 1220 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento do C–C, C–O e C=C no grupo coniferil (tabela 5.2) já não pode ser visualizado no espectro das amostras tratadas (figura 5.13). Essa é uma evidência contundente da ocorrência de uma modificação estrutural significativa da amostra, pois o grupo coniferil deve estar sempre presente em uma amostra de lignina, em menor ou maior proporção. Já o pico localizado em 1510 cm^{-1} , que corresponde às vibrações dos anéis aromáticos, podem ser claramente discernidos no espectro das amostras tratadas, embora a intensidade relativa da absorvância tenha diminuído. Outro resultado interessante é a diminuição gradativa do pico em 1460 cm^{-1} , associado aos grupos metoxila, metil e metileno, em função do tempo de tratamento. Esses grupos podem estar associados aos anéis aromáticos ou às cadeias alifáticas, de modo que o gradual desaparecimento desses picos também é indicativo de uma mudança estrutural importante da lignina.

Por outro lado, a intensidade da banda centrada em 1114 cm^{-1} teve um aumento expressivo, tendo apresentado uma absorvância no mínimo duas ordens de grandeza superior às outras. Na lignina, esse pico está associado ao estiramento do anel aromático, do C=O e do C=C. Esse resultado indica que a estrutura dos anéis aromáticos foi preservada após o tratamento. Isso é consistente com a observação de que o pico em 1510 cm^{-1} continuou presente em todos os espectros, embora ainda seja necessário explicar por que sua intensidade diminuiu em função do tempo de tratamento. De fato, os anéis aromáticos são estruturas quimicamente mais estáveis, e por isso era mesmo de se esperar que apresentariam maior resistência ao ataque do plasma. Por outro lado, as ligações β -O-4 que estabelecem a ligação entre os grupos cumaril, coniferil e sinapil na lignina são mais frágeis e suscetíveis ao ataque oxidativo.

Com base nessas informações, é possível esboçar algumas hipóteses sobre a estrutura formada em consequência do tratamento. Ao que tudo indica, as espécies reativas provenientes no plasma e da interação com a amostra atacam preferencialmente as cadeias alifáticas da macromolécula, destruindo as ligações entre os fenilpropanos. Desse processo, resultam hidrocarbonetos ou moléculas de baixo peso molecular e voláteis (*e.g.* CH_4 , H_2O e CO_2). Os anéis aromáticos, eventualmente contendo grupos funcionais como a hidroxila ou carbonila, tendem a permanecer na amostra e a se arranjar em estruturas aromáticas macromoleculares ordenadas. Pode-se esperar, por exemplo, que tenham sido formadas camadas de algum tipo de grafeno oxidado (ver figura 5.8). Alguns espectros DFTIR de amostras de grafeno oxidado reportados na literatura guardam uma certa semelhança com o espectro das amostras tratadas (Choi, Han, Hong, Kim,

Lee, Kim & Kim 2010, Acik, Lee, Mattevi, Pirkle, Wallace, Chhowalla, Cho & Chabal 2011).

Fora da região de *fingerprint*, observou-se o pico de absorção associado às vibrações dos grupos hidroxila que formam pontes de hidrogênio (3374 cm^{-1}). A intensidade relativa (figura 5.10) desses grupos diminuiu, o que pode ser reflexo de uma diminuição da umidade da amostra ou da diminuição dos grupos hidroxila formando pontes de hidrogênio. Considerando que houve uma alteração na estrutura química da molécula, existe a possibilidade de que o novo arranjo molecular não permita a mesma densidade de pontes de hidrogênio na macromolécula.

Além das atenuações relativas ou desaparecimento de certos picos, os espectros da amostra tratada apresentaram dois picos que antes não eram visíveis. Um deles está localizado em 996 cm^{-1} e ocorre em todos os espectros analisados (figura 5.10), independentemente do tempo de exposição da amostra. No espectro da amostra da lignina, não há sinal desse pico. O outro pico está localizado em 1400 cm^{-1} (figura 5.10) e só passa a estar claramente visível nas amostras tratadas por 2 horas ou 4 horas. A origem de ambos os picos é desconhecida, sendo necessárias algumas suposições iniciais e cálculos partindo de primeiros princípios para desvendá-la. Essa análise está entre os possíveis desdobramentos futuros deste trabalho.

Por fim, é interessante destacar outro efeito marcante observado nos espectros das amostras tratadas. A figura 5.14 mostra a transmitância e absorptância em escala absoluta. Observou-se um aumento bastante pronunciado da intensidade do pico de absorptância principal (1114 cm^{-1}) em função do tempo de tratamento. Em todos os casos, a intensidade desse pico é muito maior do que o pico do espectro da lignina não tratada. Trata-se de um efeito de absorptância gigante, possivelmente semelhante a uma propriedade exibida por grafeno reduzido por processo de recozimento (*thermal annealing*) (Acik, Lee, Mattevi, Chhowalla, Cho & Chabal 2010). Os autores desse trabalho relataram uma absorptância gigante em outro pico, 800 cm^{-1} , e a atribuíram a ressonâncias da radiação com os elétrons livres nas vizinhanças dos átomos de oxigênio localizados nas bordas das folhas de grafeno em ligações do tipo C–O–C no anel aromático. Tratando-se ou não de um efeito semelhante, sugere a possibilidade do material ser explorado em aplicações como filtros de banda, sensores em infra-vermelho, absorvedores de radiação solar e terapia fototérmica.

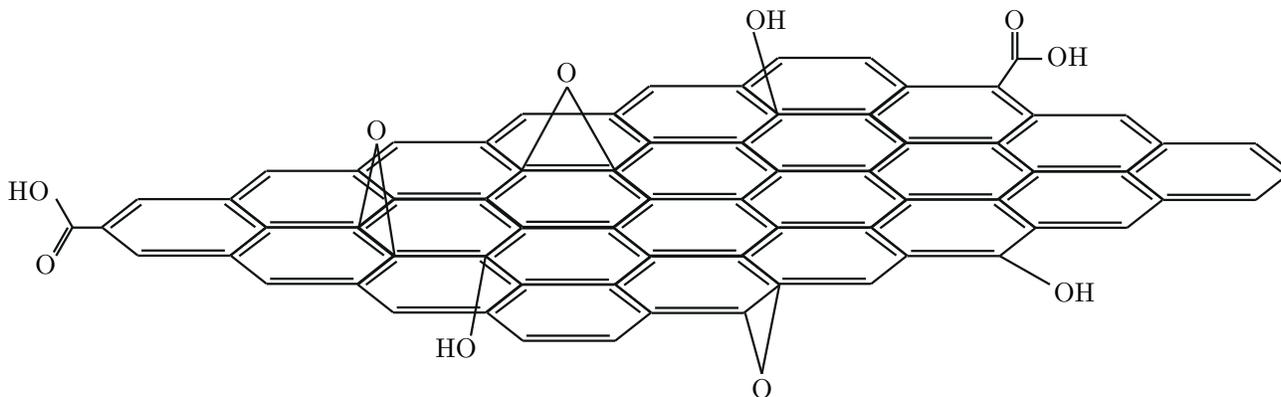


Figura 5.8: Representação esquemática da estrutura do grafeno oxidado.

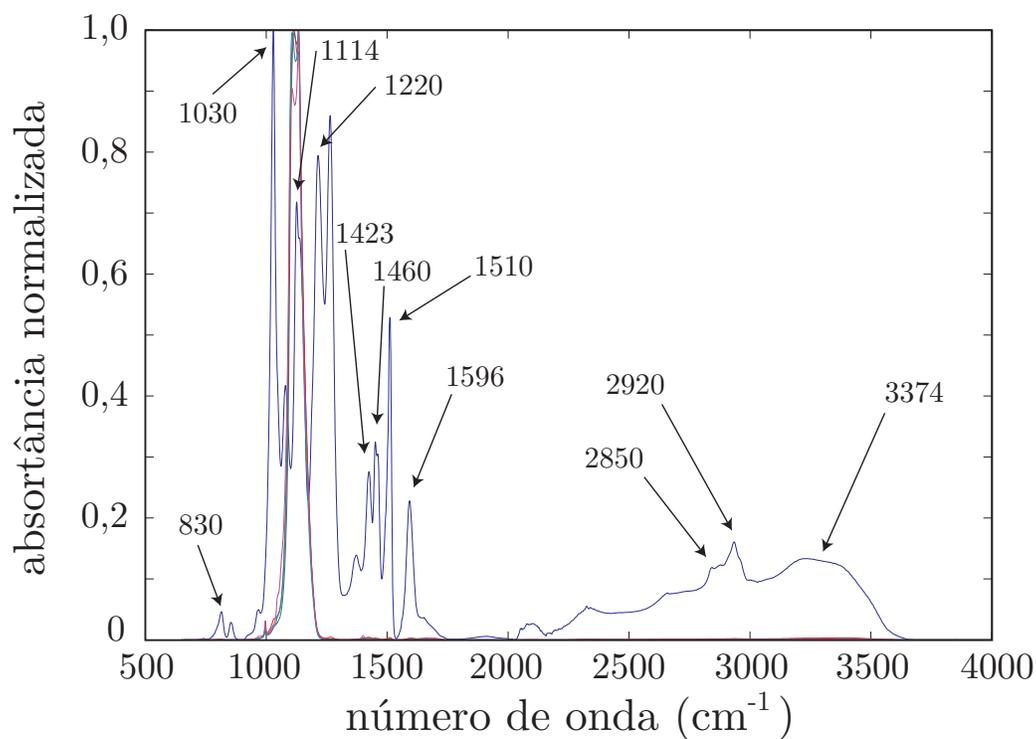


Figura 5.9: Absortância normalizada das amostras de lignina tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h. Algumas linhas de absorção da lignina estão indicadas no gráfico.

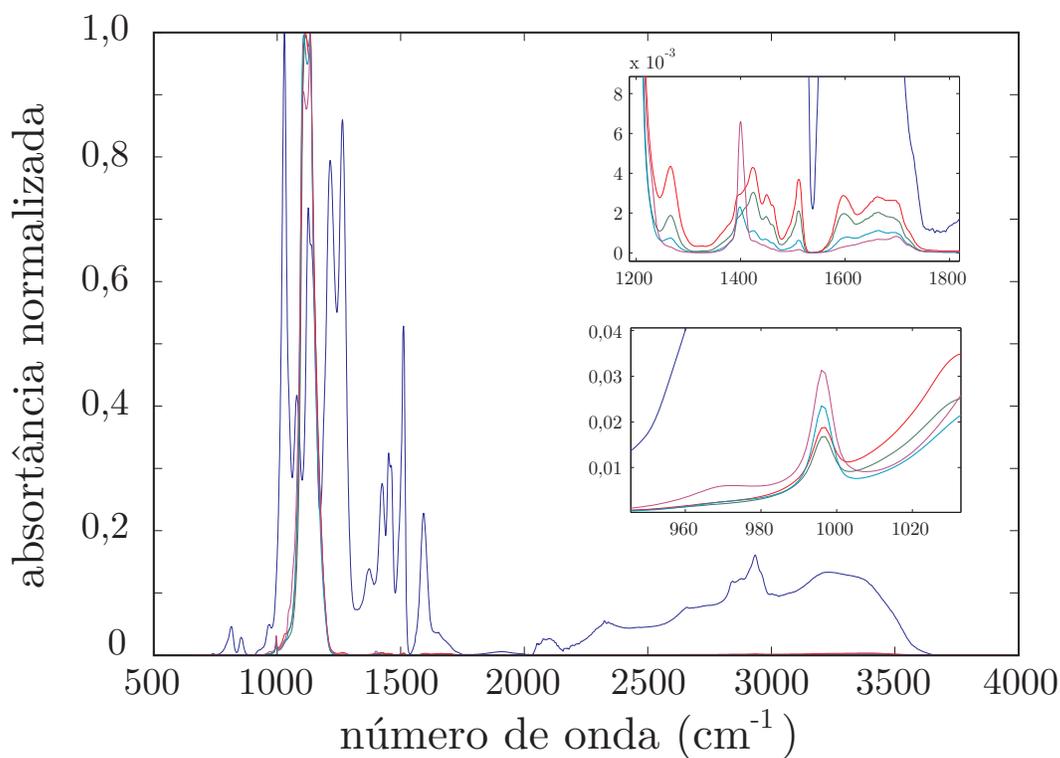


Figura 5.10: Absortância normalizada da lignina e das amostras tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.



Figura 5.11: Foto da amostra não tratada (esquerda) e da amostra tratada (direita) durante 4 h.

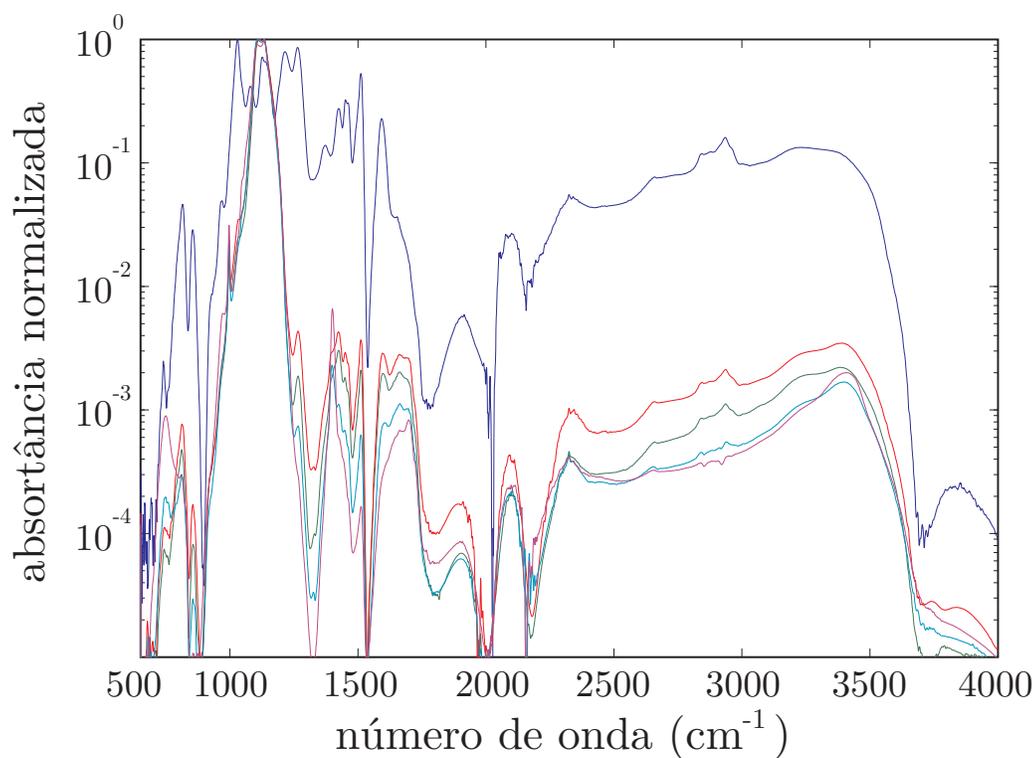


Figura 5.12: Gráfico logarítmico da absortância normalizada da lignina e das amostras tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

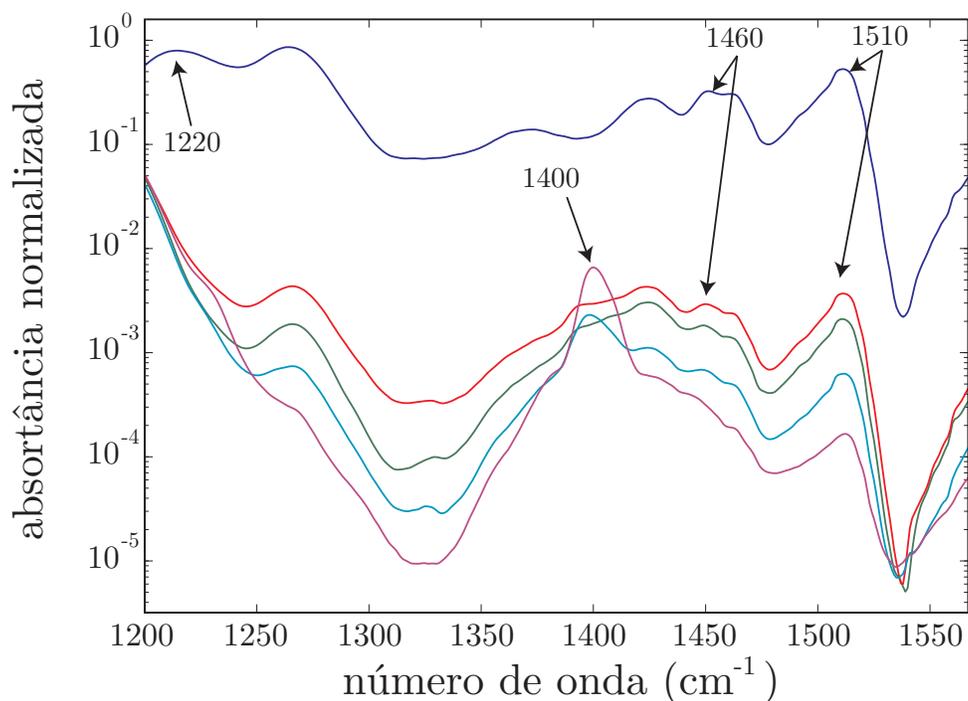


Figura 5.13: Gráfico ampliado da absorvância normalizada das amostras de lignina tratadas com plasma no intervalo de número de onda entre 1200 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} . (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h. Algumas linhas de absorção da lignina estão indicadas no gráfico.

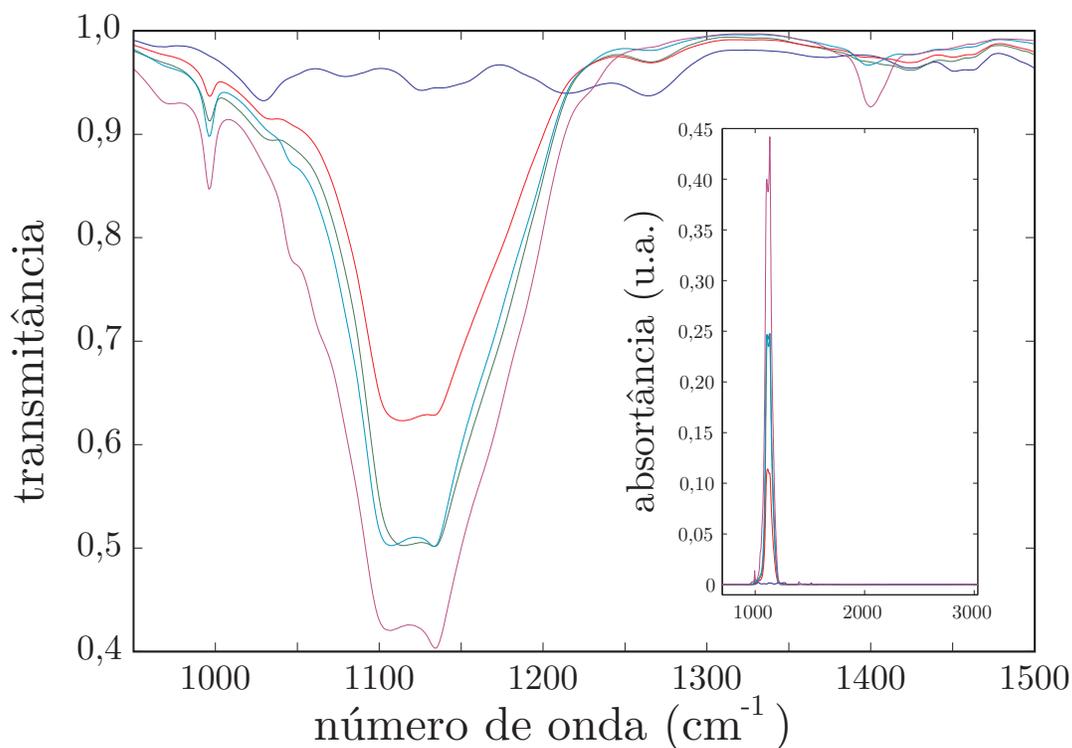


Figura 5.14: Gráfico da transmitância da lignina e amostras tratadas na faixa de 950 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . No detalhe, gráfico da absorvância absoluta. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

Como no caso da lignina, o espectro da xilana tratada também apresentou alterações apreciáveis com relação ao espectro da amostra *in natura*, como mostram as figuras 5.15 e 5.16. Também nesse caso observou-se uma modificação apreciável na região de *fingerprint* e uma diminuição da absorção devida aos grupos OH ligados por pontes de hidrogênio. No espectro da amostra não tratada, o pico mais importante está localizado em 1036 cm^{-1} , ao passo que nas amostras tratadas o pico de maior absorvância está localizado em 1354 cm^{-1} , no caso das amostras que foram tratadas por mais de uma hora, e 1429 cm^{-1} no caso da amostra tratada por meia hora. Esses dois últimos dois picos não estão presentes no espectro da amostra controle, ao passo que o pico em 1036 cm^{-1} pode ser visualizado nos espectros das amostras tratadas, mas com uma intensidade relativa diminuída. As diferenças de localização do pico nas amostras tratadas mostra que a modificação da superfície passa por um estágio intermediário. Além do pico principal, podem ser destacados outros picos no espectro que não podiam ser discernidos no espectro da amostra controle. É o caso, por exemplo, dos picos em 778 cm^{-1} , 880 cm^{-1} e 836 cm^{-1} (figura 5.16). Isso mostra que, assim como no caso da lignina, o plasma produz a modificação química da superfície da amostra.

Já no caso da celulose, não foi possível observar uma alteração apreciável da forma do espectro (figura 5.17). O gráfico em escala logarítmica (figura 5.18) mostra que há uma pequena alteração relativa nas bandas localizadas nos intervalos $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ e $2000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, mas não se observou nem aparecimento de novos picos nem mudanças apreciáveis na forma das bandas já existentes. Isso não exclui a possibilidade de que o tratamento tenha tido algum efeito sobre a estrutura supramolecular, como a alteração do grau de cristalinidade ou grau de polimerização, que são propriedades que não podem ser aferidas por meio do DFTIR.

A figura 5.19 mostra o gráfico da intensidade relativa no caso em que a intensidade do pico em 1034 cm^{-1} é adotado como fator de normalização. No caso do bagaço da cana-de-açúcar, as alterações mais apreciáveis são devidas à diminuição das linhas de absorção associadas a água, em 3400 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} (figura 5.19). Esse efeito se deve à diminuição da umidade da amostra, inicialmente em aproximadamente 50 %, pelo calor do plasma. Esse gráfico mostra que houve uma pequena modificação na região de *fingerprint* do espectro, pois, com relação ao pico mais intenso, os outros tiveram suas intensidades diminuídas na faixa entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (figura 5.20). Essa diferença é consistente com a observação prévia de que o plasma atua sobre a lignina e a xilose, mantendo a celulose, pelo menos em sua composição química, intacta. Considerando *grosso modo* o espectro do bagaço como uma superposição dos picos de absorção dos seus constituintes, na devida proporção, e que o bagaço de cana-de-açúcar seja constituída majoritariamente por celulose, é possível interpretar a diminuição dos picos de absorção entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} como resultado da degradação dos grupos funcionais da lignina.

As diferenças significativas de suscetibilidade do tipo de material ao ataque do plasma podem ser entendidas, pelo menos no que diz respeito à ação dos elétrons, considerando os processos de colisão entre os elétrons e as unidades constitutivas das biomoléculas. As unidades constitutivas da lignina, como o álcool cumarílico, apresentam orbitais moleculares não ocupados e antiligantes de longa duração do tipo π^* , que podem ser ocupados pelos elétrons livres do plasma e produzir a dissociação da molécula (de Oliveira, Sanchez, Bettega, Natalense, Lima & Varella 2012). No caso do álcool cumarílico, do fenol e do guaiacol, cálculos da seção da choque elástica eletrônica

tendo essas espécies como partículas alvo mostram que existem ressonâncias estreitas e fortes associadas à formação dos estados π^* para uma energia de impacto de aproximadamente 1 eV (de Oliveira et al. 2012). É interessante observar que esse valor corresponde também ao valor típico da temperatura média dos elétrons, de modo que o plasma já se encontrava nas condições que favorecem a interação ressonante entre os elétrons e a lignina. Por outro lado, as unidades constitutivas da celulose e da hemicelulose são saturadas, de modo que não é possível a formação de estados ressonantes do tipo π^* pela interação com os elétrons. Portanto, nesses casos é menos provável a dissociação da molécula. Isso explicaria o fato de não ter sido observada nenhuma alteração apreciável na forma do espectro DFTIR da celulose. No entanto, apenas essa explicação não é suficiente, dado que foi observada a alteração do espectro DFTIR da hemicelulose após o tratamento. Convém não perder de vista que o plasma produz outras espécies reativas (íons positivos e negativos, radicais etc) que também podem desempenhar um papel importante.

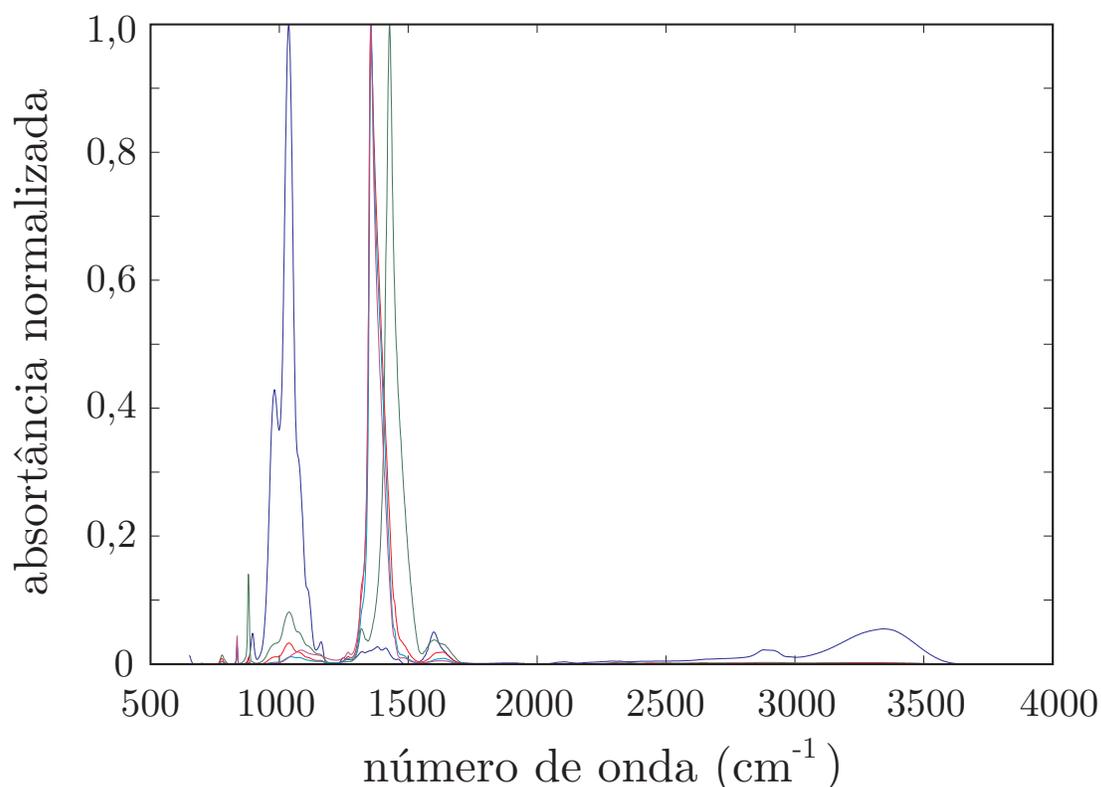


Figura 5.15: Absorvância normalizada das amostras de xilana tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

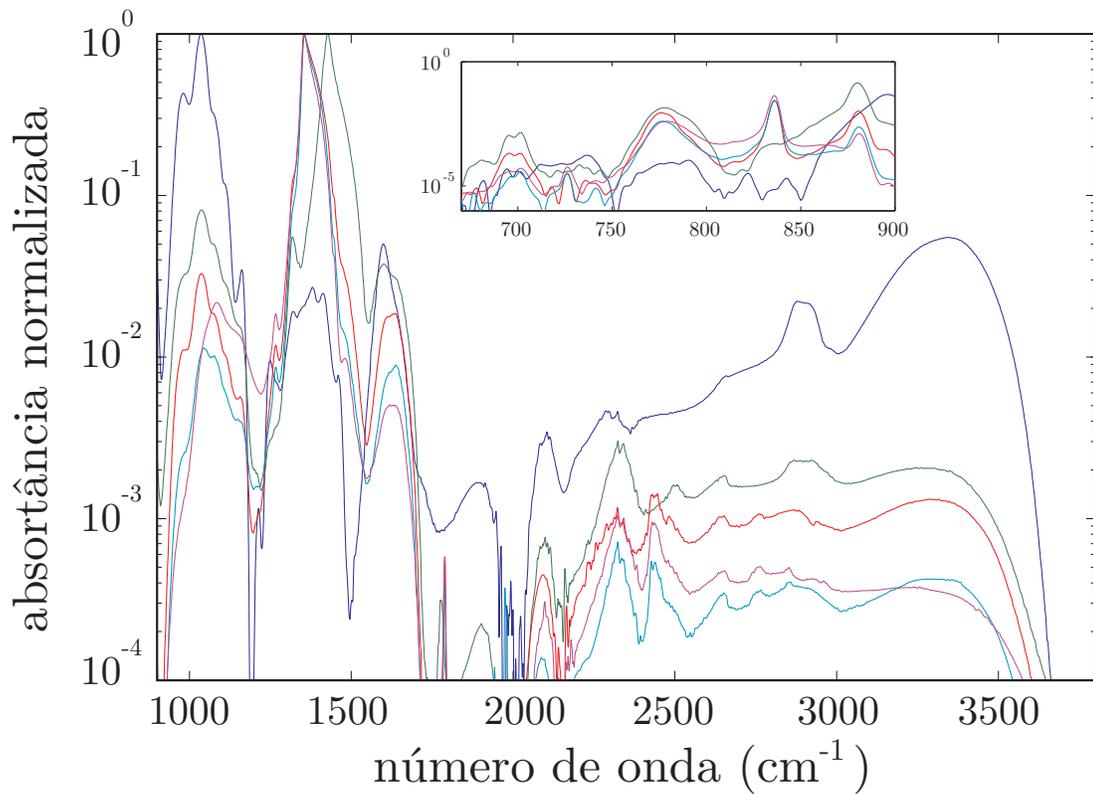


Figura 5.16: Gráfico logarítmico da absorvância das amostras de xilana tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

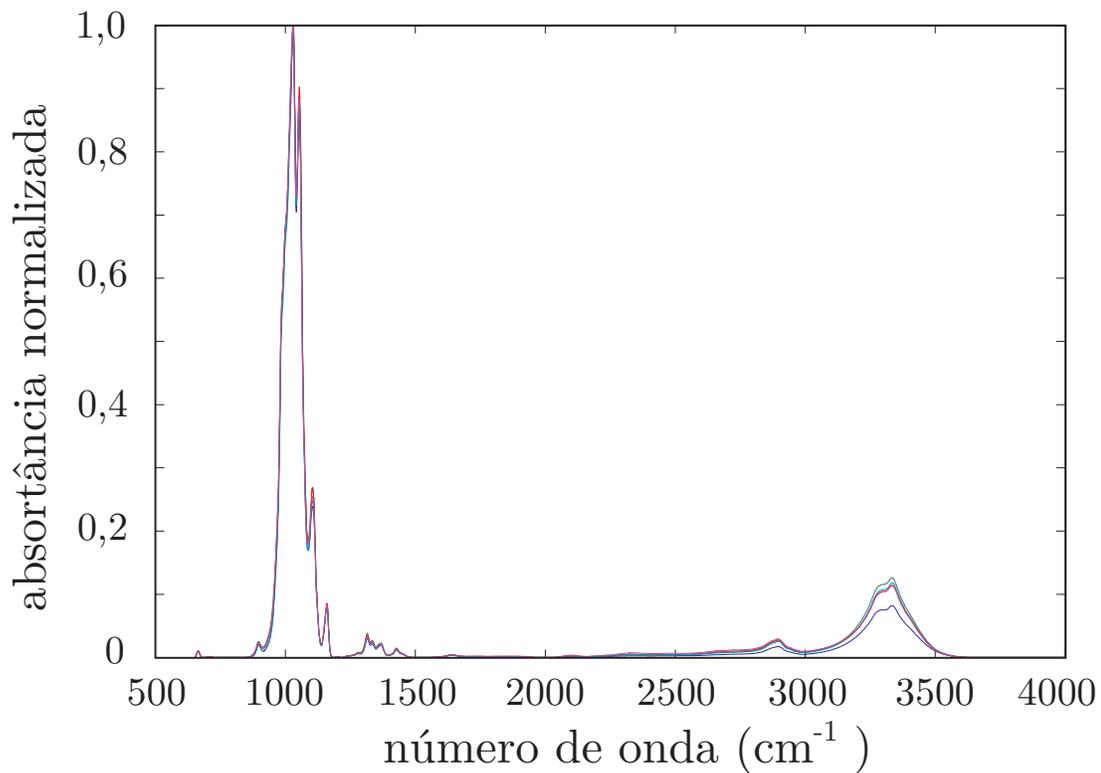


Figura 5.17: Absorvância normalizada das amostras de celulose tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

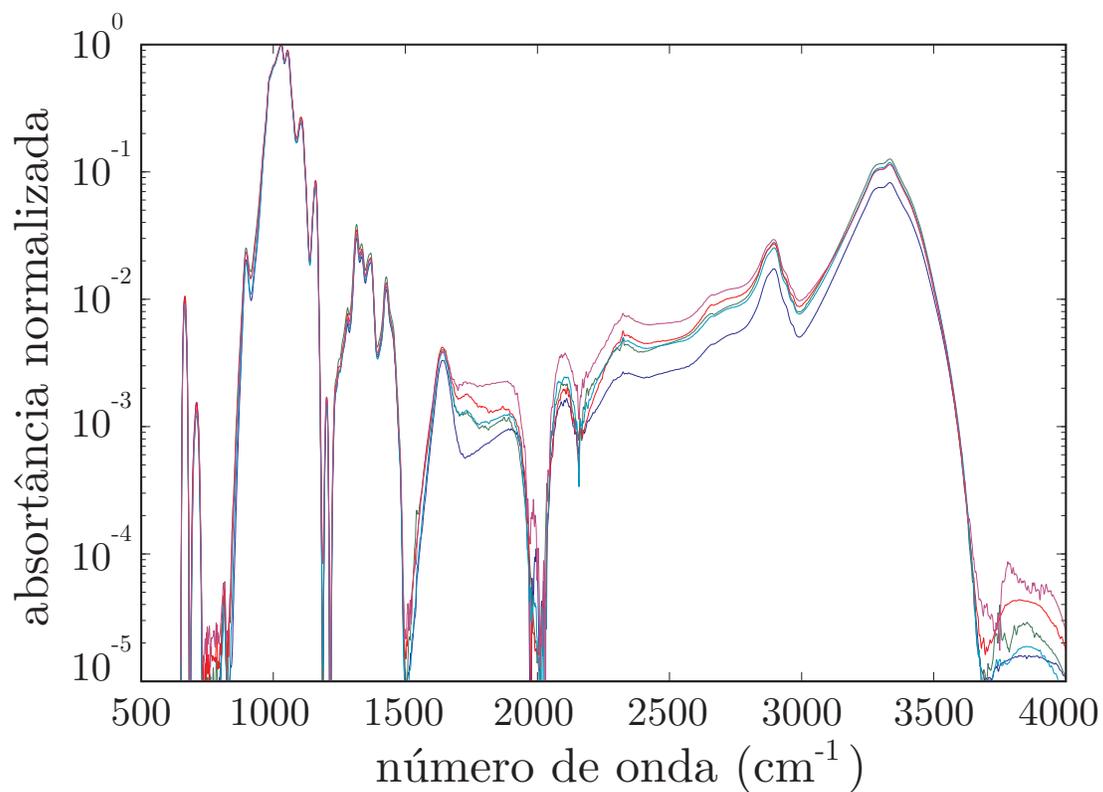


Figura 5.18: Gráfico logarítmico da absorvância das amostras de celulose tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

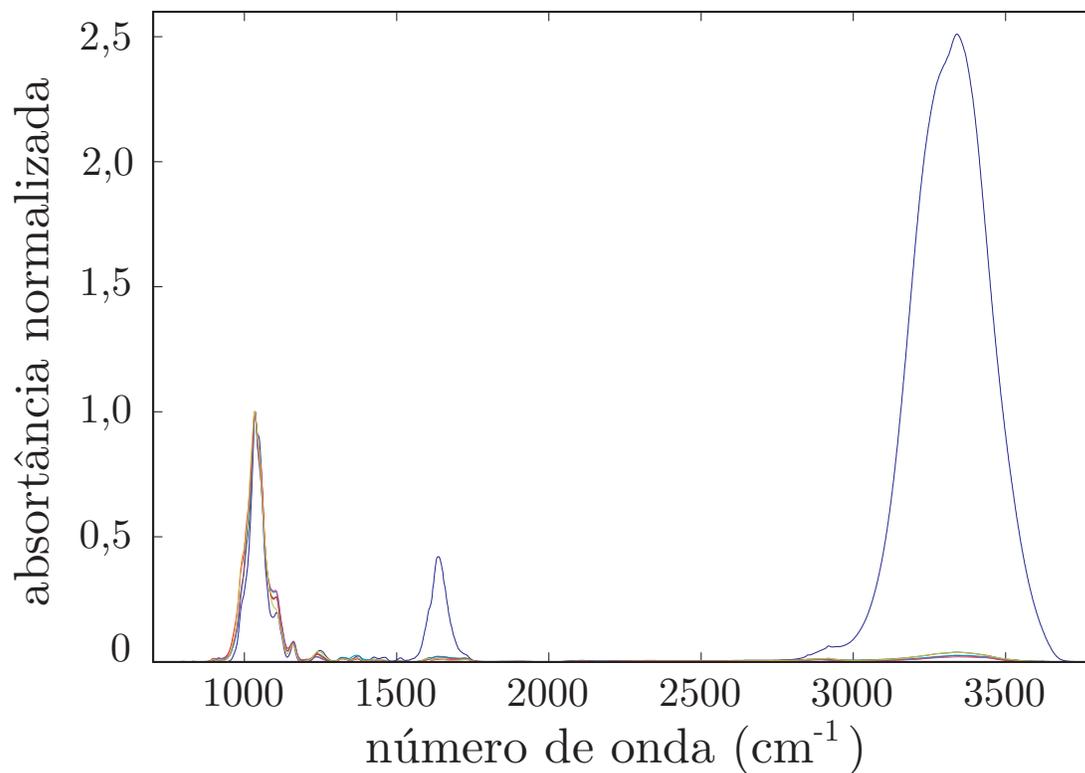


Figura 5.19: Absorvância normalizada das amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

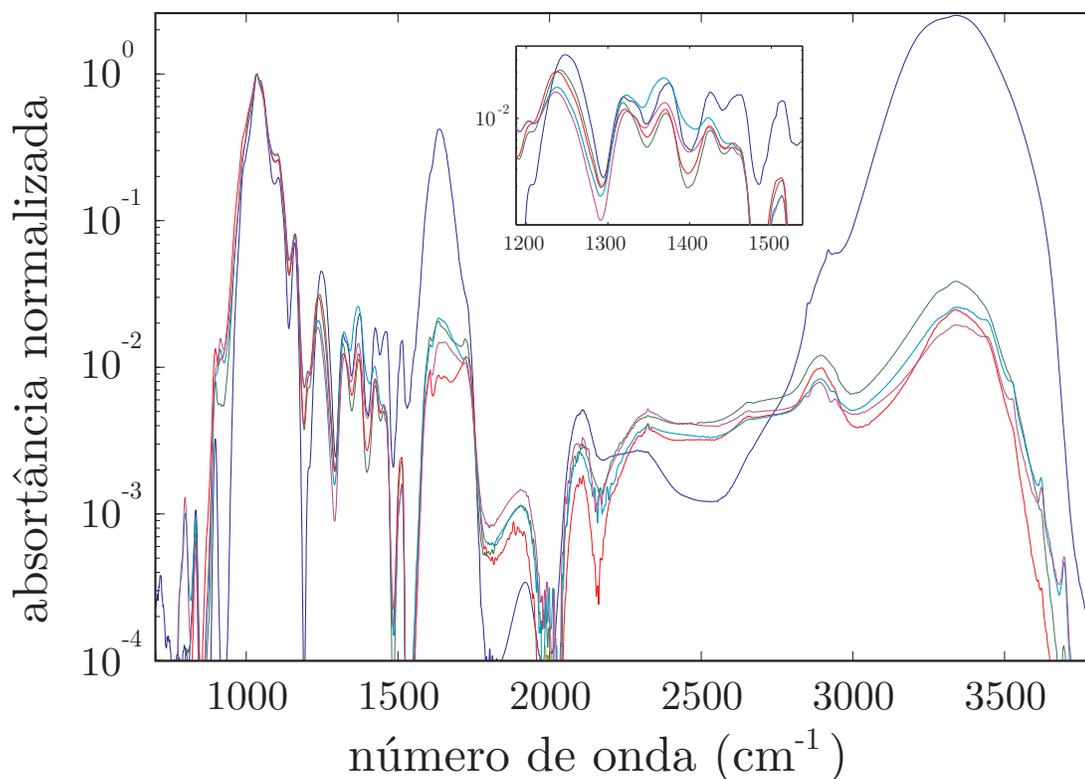


Figura 5.20: Gráfico logarítmico da absorvância normalizada das amostras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com plasma. (—) amostra não tratada; (—) 0,5 h; (—) 1 h; (—) 2 h; (—) 4 h.

5.5 Conclusões

O tratamento de amostras derivadas da biomassa foram realizadas em contato direto com plasma, em uma condição em que o meio apresentava temperatura suficientemente baixa para evitar a combustão do material. Foram conduzidos experimentos em vários tempos de exposição ao plasma, mantendo todas as outras condições constantes. As superfícies foram analisadas por meio de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa. De acordo com os resultados, a lignina foi o material que apresentou maior suscetibilidade ao tratamento, mostrando que o plasma pode ser uma alternativa para novas tecnologias de remoção de lignina em biomassa. Além disso, o espectro apresentou um comportamento inesperado, que pode estar associado algum novo tipo de material aromático policíclico (*e.g.* grafeno oxidado) com propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico. Uma diferença notável dos espectros das amostras tratadas foi o aumento gigante de um dos picos de absorção, sugerindo possíveis aplicações do material obtido em dispositivos de sensoriamento no infravermelho. Já no caso da celulose, o espectro não apresentou nenhuma modificação significativa. Isso sugere que o tratamento pode ter um efeito seletivo em amostras de biomassa, removendo ou modificando a lignina sem alterar quimicamente a celulose. De fato, no caso dos espectros dos tratamentos em biomassa *in natura*, os picos de absorção associados à celulose não sofreram muitas modificações, ao contrário das bandas associadas à lignina.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No primeiro capítulo, foi apresentada a versão da equação de Boltzmann utilizada para fazer a descrição da função distribuição de energia dos elétrons. Uma solução numérica para o problema foi implementada e depois aplicada na modelagem descrita no capítulo 4. O código para a solução da EBE foi um dos produtos importantes deste trabalho; é uma ferramenta que pode ser utilizada para resolver vários tipos de problema em física de plasmas frios. Na medida em que esse código permite a especificação de qualquer mistura de gás, contanto que as seções de choque dos processos sejam conhecidas, sua aplicação pode ir além das descargas em argônio. No entanto, em muitos problemas a função distribuição pode depender fortemente do tempo e das coordenadas espaciais, e em alguns casos a aproximação de dois termos na expansão em harmônicos esféricos pode ser insuficiente. Para esses casos, seria necessário expandir o código, o que traz novas possibilidades para desenvolvimentos futuros.

Dentre todos os resultados obtidos no conjunto de experimentos de espectroscopia de massa, apresentados no capítulo 2, deve ser destacado como uma contribuição especialmente importante para a física fundamental de plasmas a comprovação experimental do papel dos íons moleculares no processo de contração da descarga em gases nobres. Esse resultado pode ser utilizado para verificar a consistência dos modelos existentes para a descrição desse fenômeno, refinando mais o conhecimento a respeito dos processos fundamentais que levam à contração. Outros experimentos inspirados nesse poderiam ser conduzidos para verificar o papel dos íons moleculares dos gases nobres em misturas, (*e.g.* Ar+O₂, Ar+He etc.) a fim de verificar se em todos os casos ocorre a inversão de população dos íons atômicos com relação aos íons moleculares e até que ponto eles são cruciais para o desenvolvimento do efeito de contração.

Os experimentos de espectrometria de massa também permitiram obter o perfil axial de várias espécies positivas e algumas espécies neutras e íons negativos. Esses resultados revelaram vários processos importantes de interação entre as espécies do meio, dentre os quais podem-se destacar a transferência de carga dos íons atômicos e moleculares do argônio para as espécies do ar e os processos de formação dos íons negativos. Outro resultado importante foi a verificação da influência do tipo de movimento do fluxo na coluna do plasma, por meio das medidas em RGA, e dos processos de intrusão das partículas do ar para dentro do volume do plasma propagando-

se em ambiente aberto. No entanto, várias partículas reativas importantes não puderam ser medidas, por causa do elevado nível de fundo, deixando em aberto a possibilidade de aprimorar o método experimental. Uma possibilidade é a utilização de um *shutter*, isto é, de um dispositivo que obstrui periodicamente a passagem das partículas amostradas, fazendo a subtração em tempo real do fundo.

Os diagnósticos por EOE também forneceram vários resultados importantes. Verificou-se o desvio do equilíbrio dos estados rotacionais do $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ e das distribuições dos estados excitados do átomo de Ar. Em ambos os casos, foi necessário encontrar o modo mais adequado de analisar os dados para extrair os parâmetros do plasma. No primeiro caso, foi suficiente considerar apenas a região da distribuição restrita a baixos números quânticos rotacionais ($K < 7$). No segundo caso, foi necessário utilizar um método alternativo, baseado nas equações de continuidade dos estados $4p$ e em algumas suposições a respeito dos processos de formação e destruição.

Os métodos passivos de EOE, como os mencionados acima, tem a vantagem de poderem ser implementados com menor custo e possibilitarem experimentos que consomem menos tempo em comparação com os métodos ativos. Um desses métodos, baseados no espalhamento a laser, tem a grande vantagem de permitir medidas mais acuradas, embora certo cuidado seja necessário para garantir que a radiação do laser não perturbe o sistema. Tendo em vista desenvolvimentos futuros, pode ser interessante implementá-los em laboratório e conduzir experimentos sistemáticos de comparação entre os métodos passivos de EOE e os métodos de espalhamento de radiação laser.

A partir dos diagnósticos por EOE e outras medidas simples foi possível traçar um quadro geral do comportamento do plasma. Com base nessas informações foram estabelecidas as condições de operação interessantes para as aplicações em biomassa, sendo que uma delas foi escolhida por gerar um plasma em baixa temperatura. Nessa condição, foi observado um efeito não esperado do perfil da densidade eletrônica com a coordenada axial, apresentando um valor máximo a ~ 1 cm do lançador. De acordo com a teoria de sustentação de um plasma por onda de superfície, esse perfil deveria ser estritamente decrescente. Além disso, foi encontrada uma correlação positiva entre a densidade eletrônica e a densidade do estado metaestável $\text{Ar}(1s_5)$, sugerindo que a cinética não local e a ionização por etapas a partir de estados metaestáveis podem desempenhar um papel importante ao longo da coluna. Ao mesmo tempo, a presença de uma densidade elevada de espécies metaestáveis foi uma outra justificativa para a utilização dessa condição nas aplicações em tratamento de biomassa.

Um dos resultados interessantes dos diagnósticos por EOE foi a verificação de que existe uma tendência da temperatura eletrônica aumentar nas proximidades da ponta da coluna, onde a densidade eletrônica é menor. O modelo paramétrico 0D apresentado no capítulo 4 reproduziu esse comportamento e mostrou que esse efeito está relacionado com o aumento do campo elétrico reduzido necessário à sustentação da descarga em baixas densidades eletrônicas, condição em que as taxas de ionização diminuem em razão da “des-maxwellização” da FDEE. Uma expansão natural desse modelo seria a inclusão do acoplamento entre o campo e o plasma, por meio da relação de dispersão e atenuação da onda, o que permitiria determinar o perfil radial da densidade eletrônica. Em pressão atmosférica, condição em que são raros os estudos desse tipo,

poderiam ajudar a estabelecer até que ponto o jato em ambiente aberto pode ser descrito pela teoria usual de sustentação por ondas de superfície.

A descarga na condição de contração, outro efeito importante, foi simulada a partir de um modelo 1D radial. Os resultados obtidos apresentaram um comportamento consistente com as medidas e revelaram que, além dos íons moleculares, que contribuem decisivamente para a destruição de cargas por meio da recombinação dissociativa, a maxwellização da FDEE no centro da descarga em razão das colisões $e-e$ também desempenha um papel importante para o efeito de contração. Também nesse caso, seria interessante expandir o modelo para incluir o acoplamento entre o campo e o plasma, de modo a verificar como uma descrição mais acurada do perfil radial do campo poderia modificar os resultados. Ao mesmo tempo, os resultados poderiam ser comparados com medidas disponíveis na literatura do perfil radial da temperatura eletrônica, que apresentam uma concavidade negativa, isto é, aumentam do centro para a borda (Carbone, Hübner, Palomares & van der Mullen 2012).

Uma vez composto o quadro geral do plasma em estudo, o tratamento de várias amostras derivadas de biomassa foi realizado em uma das condições estudadas experimentalmente. Uma alteração significativa foi verificada no caso da lignina e o espectro DFTIR revelou algumas evidências de que algum tipo de material aromático policíclico pode ter sido formado. Tendo em vista desenvolvimentos futuros, outros métodos analíticos devem ser empregados para determinar a natureza do material formado. Para verificar a hipótese de formação de grafeno oxidado, a espectroscopia Raman representa uma solução interessante, na medida em que o espectro esperado de materiais *graphene-like* são bem conhecidos. Outra possibilidade é o emprego de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, na sigla em inglês), para verificar a modificação da composição elementar das amostras tratadas com relação à amostra não tratada. Por fim, tratamentos realizados em outras condições de operação do plasma, por exemplo, adicionando pequenas frações de espécies muito reativas à mistura, como o O_2 , podem ser úteis no processo de ajuste do tipo e intensidade das modificações das superfícies tratadas.

APÊNDICE A

SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE BOLTZMANN HOMOGENEA DOS ELÉTRONS

A equação (1.65) pode ser resolvida numericamente transformando-a em um conjunto de equações algébricas por meio do método de diferenças finitas (Rockwood 1973). Se as colisões entre os elétrons não são levadas em consideração, o sistema se reduz a um conjunto de equações lineares que pode ser facilmente resolvido: caso contrário, o conjunto de equações não lineares precisa ser resolvido por algum método iterativo.

Para discretizar a equação (1.37), é necessário dividir um intervalo pré-definido de energia, u_{\max} , em K células de largura Δu , gerando o conjunto de variáveis discretas $u_k = (k - 1/2)\Delta u$, com $k = 1, 2, \dots, K$. No regime estacionário, isto é, na condição em que $df/dt = 0$, a equação (1.37) pode então ser convertida em um conjunto de K equações algébricas da forma

$$\begin{aligned}
 0 = & A_{k-1}f_{k-1} + B_{k+1}f_{k+1} - (A_k + B_k)f_k + \\
 & + \sum_{s,j,j'} \delta_{s,j} [(u_k + u_{s,jj'})\sigma_{s,jj'}(u_k + u_{s,jj'})f_{k'} - u_k\sigma_{s,jj'}(u_k)f_k] \\
 & + \sum_{s,j,j'} \delta_{s,j'} [(u_k - u_{s,jj'})\sigma'_{s,jj'}(u_k - u_{s,jj'})f_{k''} - u_k\sigma'_{s,jj'}(u_k)f_k] \quad (\text{A.1})
 \end{aligned}$$

Os índices k' e k'' são definidos de modo que

$$k' = \begin{cases} \text{chão}(u_k + u_{s,jj'}) , & \text{se } u_k + u_{s,jj'} \leq u_{\max} \\ 0 , & \text{se } u_k + u_{s,jj'} > u_{\max} , \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

$$k'' = \begin{cases} \text{chão}(u_k - u_{s,jj'}) , & \text{se } u_k - u_{s,jj'} > 0 \\ 0 , & \text{se } u_k - u_{s,jj'} \leq 0 , \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

e

$$A_k = A_{1k} + A_{2k} + A_{3k} + A_{4k} \quad \text{e} \quad B_k = B_{1k} + B_{2k} + B_{3k} + B_{4k} , \quad (\text{A.4})$$

$$A_{1k} = \left(\frac{E}{N}\right)^2 \frac{k}{3\Delta u} \frac{1}{(\sum_s \delta_s \sigma_{s,k+1}^m)} \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}m \left(\frac{\omega}{N}\right)^2}{ek\Delta u (\sum_s \delta_s \sigma_{s,k+1}^m)^2} \right\}^{-1}, \quad (\text{A.5})$$

$$B_{2k} = \left(\frac{E}{N}\right)^2 \frac{(k-1)}{3\Delta u} \frac{1}{(\sum_s \delta_s \sigma_{s,k}^m)} \left\{ 1 + \frac{\frac{1}{2}m \left(\frac{\omega}{N}\right)^2}{e(k-1)\Delta u (\sum_s \delta_s \sigma_{s,k}^m)^2} \right\}^{-1}, \quad (\text{A.6})$$

$$A_{2k} = \left(\sum_s \frac{m}{M_s} \delta_s \sigma_{s,k+1}^{m,e} \right) k^2 (2k_B T - \Delta u), \quad (\text{A.7})$$

$$B_{2k} = \left(\sum_s \frac{m}{M_s} \delta_s \sigma_{s,k}^{m,e} \right) (k-1)^2 (2k_B T - \Delta u), \quad (\text{A.8})$$

$$A_{3k} = -\frac{16}{15} \pi a_0^2 k \left(1 - 2 \frac{k_B T}{\Delta u} \right) \sum_s \delta_s B_s Q_s^2, \quad (\text{A.9})$$

$$B_{3k} = \frac{16}{15} \pi a_0^2 (k-1) \left(1 - 2 \frac{k_B T}{\Delta u} \right) \sum_s \delta_s B_s Q_s^2, \quad (\text{A.10})$$

$$A_{4k} = \sum_l \mathbf{A}_{kl} f(l), \quad B_{4k} = \sum_l \mathbf{B}_{kl} f(l), \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{A}_{kl} = \alpha [H_{k+1,l} + H_{k,l}] \left[\frac{2}{3} \left(l - \frac{1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(l - \frac{1}{2} \right)} \right] + \frac{2}{3} \left[\left(k + \frac{1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} (1 - H_{k,l}) + \left(k - \frac{1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} (1 - H_{k-1,l}) \right] \quad (\text{A.12})$$

$$\mathbf{A}_{kl} = \mathbf{B}_{lk}, \quad H_{k,l} = \begin{cases} 0, & \text{se } k < l \\ 1, & \text{se } k \geq l \end{cases}, \quad (\text{A.13})$$

$$\alpha = 10^4 \frac{n_e}{N} \frac{e^{5,5}}{\epsilon_0^2 m_2^2} \ln(\Lambda) \sqrt{\Delta u}. \quad (\text{A.14})$$

Os termos A_{3k} e B_{3k} devem ser incluídos apenas no caso em que as colisões rotacionais são consideradas na aproximação do contínuo, tal como foi observado na seção 4.2.1. Os termos A_{4k} e B_{4k} procedem dos termos da equação 1.37 relacionados com a interação entre os elétrons. Como pode ser observado nas expressões em (A.11,1.61), eles dependem da FDEE, de modo que o sistema de equações A.1 precisa ser resolvido por um método iterativo. Por outro lado, no caso em que a interações entre os elétrons é desconsiderada, o problema se reduz à solução de um sistema de equações lineares.

Na maior parte dos casos, as seções de choque são tabeladas em uma faixa de energia suficientemente extensa para que $\sigma_{s,jj'}(u_k)$ possa ser calculada a partir de uma interpolação linear. A exceção é a seção de choque das colisões rotacionais, em alguns casos, quando podem ser aproximadas por uma expressão analítica (Gerjouy & Stein 1954).

Um código computacional escrito em MATLAB® foi desenvolvido para obter a solução desse problema numérico. Ele tem como parâmetros de entrada as grandezas físicas relevantes, como a temperatura, a pressão, o campo elétrico reduzido, a frequência de oscilação do campo, o grau de ionização, a composição do gás, as seções de choque das colisões entre os elétrons e as espécies neutras, e também alguns parâmetros numéricos, como o número de células na grade de energia e o limite máximo de integração no espaço das energias.

APÊNDICE B

EFEITO DO FLUXO

B.1 Efeito do fluxo na dissipação do calor

Os resultados experimentais das medidas efetivas da temperatura do gás por espectrometria óptica de emissão ou por outras técnicas como espalhamento a laser (van Gessel et al. 2012) mostram que o gradiente axial de temperatura é pequeno. Nessa aproximação, consideremos um caso ideal em que o gradiente axial é nulo no plasma (região 2), com exceção da região de transição entre o gás e o plasma. Consideremos que, na região em que só há gás (região 1) o gradiente também é zero (ver figura B.1). Na prática, por causa da direção do fluxo do gás e da alta pressão, a região de transição do gás para o plasma é muito menor do que o comprimento da coluna, de modo que é possível tomar o limite em que o comprimento da região de transição tende a zero e coincide com a origem do eixo z .

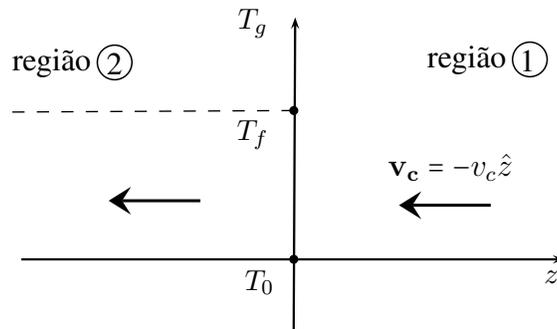


Figura B.1: Perfil axial da temperatura do plasma sob um fluxo intenso de gás à uma velocidade uniforme v_c . A região 1 indica que o meio é apenas composto pelo gás, a uma temperatura T_0 , e a região 2 indica que o meio é um plasma à temperatura axial constante T_f .

Na região 1, equação do calor na direção z pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(\lambda(T) \frac{dT}{dz} \right) &= -N c_p v_c \frac{dT}{dz} \\ &= -\frac{p c_p v_c}{RT} \frac{dT}{dz}, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

onde N é a densidade do gás, $N = \frac{p}{RT}$. O gradiente tende a zero nessa região, o que pode ser expressado por meio da condição

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (\text{B.2})$$

Aplicando essa condição para integrar a equação B.1, chega-se ao seguinte resultado

$$\lambda(T(z=0)) \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{p c_p}{R} \int_{\infty}^0 \frac{v_c}{T} \frac{dT}{dz} dz \quad (\text{B.3})$$

$$= -\frac{p c_p v_c}{R} \int_{T_0}^{T(z=0)} \frac{dT}{T} \quad (\text{B.4})$$

$$= -\frac{p c_p v_c}{R} \ln \left(\frac{T(z=0)}{T_0} \right). \quad (\text{B.5})$$

No limite em que a região de transição tende a zero, $T(z=0) \simeq T_f$, de modo que a equação anterior pode ser escrita como

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{p c_p v_c}{R \lambda(T_f)} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right). \quad (\text{B.6})$$

Na região 2, onde onde o gradiente axial é suposto nulo, a equação do calor se escreve como

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda \frac{dT}{dr} \right) = -\sigma E^2 + Q + \left. \frac{p c_p v_c}{RT_f} \frac{dT}{dz} \right|_{z=0}, \quad (\text{B.7})$$

onde fizemos uso da seguinte aproximação

$$\frac{dT}{dz} = 0, \forall z < 0. \quad (\text{B.8})$$

Substituindo a equação B.6 em B.7, resulta

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda \frac{dT}{dr} \right) = -\sigma E^2 + Q + \frac{p^2 c_p^2 v_c^2}{R^2 T_f \lambda(T_f)} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right). \quad (\text{B.9})$$

Desse modo podemos definir um termo F que contabiliza de modo aproximado o efeito de dissipação do calor devido ao fluxo, isto é,

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda \frac{dT}{dr} \right) = -\sigma E^2 + Q + F, \quad (\text{B.10})$$

onde

$$F = \frac{p^2 c_p^2 v_c^2}{R^2 T_f \lambda(T_f)} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right). \quad (\text{B.11})$$

Esse termo tem uma dependência quadrática com v_c e com p . Esse resultado é coerente com a noção intuitiva de que quanto maior a pressão e maior a velocidade do fluxo do gás, mais eficiente será a dissipação do calor produzido por efeito Joule.

B.2 Efeito do fluxo na equação da continuidade

O transporte de partículas devido ao fluxo do gás pode ser incluído na equação de continuidade, por meio da inclusão de um novo termo na equação (4.1)

$$\frac{\partial[N_j]}{\partial t} = \left(\dots \right) - v_e \frac{d[N_j]}{dz}, \quad (\text{B.12})$$

onde z é a coordenada do eixo paralelo à direção de propagação do fluxo. A importância desse termo dependerá da intensidade do fluxo do gás e do gradiente da espécie N_j . Além disso, esse termo deve ser comparado com as taxas de perda por outros processos. Como a taxa de perda por radiação dos metaestáveis é muito pequena, é esperado que eles sejam mais influenciados pelo efeito do fluxo.

O novo termo introduzido na equação de continuidade é um termo que depende da coordenada espacial. Nesse caso, a solução da equação da continuidade tem que ser consistente também com o balanço de potência do campo. Portanto, um procedimento possível para a obtenção de uma solução para o problema é a construção de um esquema auto-consistente semelhante ao adotado para resolver o problema radial, que acople a equação de continuidade com o balanço de potência.

APÊNDICE C

NOTAÇÃO DE PASCHEN, RUSSEL-SAUNDERS E RACAH

Dependendo do contexto, diferentes tipos de notação foram utilizados para designar os níveis do grupo orbital $4s$ do argônio. No capítulo 3 os estados do grupo orbital $4s$ e também os estados do grupo $4p$ foram indexados pela notação de Paschen. Essa notação é um resquício histórico de uma tentativa de identificar os níveis dos estados atômicos de átomos com muitos elétrons com os níveis do átomo de hidrogênio, que tem a única vantagem de oferecer um sistema de indexação útil para a representação em somatórias. Na notação de Paschen, o bloco $4s$ é representado como $1s$, ao passo que o grupo orbital $4p$ é representado como $2p$. No capítulo 4 há apenas a necessidade de nomear os quatro níveis do bloco orbital $4s$, e por esse motivo optou-se pela notação de Russel-Saunders, baseada no acoplamento $\{L,S\}$, onde L é o momento angular total do átomo e S o spin total. Nessa notação, o estado é representado por um termo do tipo $^{2S+1}L_J$, onde J é o momento angular total.

Na realidade, a notação mais adequada no caso do Ar, do ponto de vista físico, é de Racah, que leva em conta o acoplamento $\{j,l\}$, isto é, o acoplamento entre o momento angular total dos elétrons do núcleo com o momento angular orbital do elétron da camada exterior. O momento angular resultante é somado ao spin do elétron para a obtenção do momento angular total J . O termo atômico geralmente tem a seguinte forma: $n l [j+l]_J$, onde n é o número quântico principal do elétron da camada exterior e l o seu momento angular. A tabela C.1 mostra a tradução dos estados $4s$ do Ar para cada uma das três notações.

Tabela C.1: Notação de Paschen, Russell-Saunders e Racah para os estados $4s$ e suas respectivas energias. O símbolo “ ‘ ” na notação de Racah representa a configuração do núcleo do Ar como sendo $^2P_{1/2}$; na ausência do símbolo, a configuração do núcleo é $^2P_{3/2}$.

Paschen	Russel-Saunders	Racah	energia (eV)
$1s_5$	3P_2	$4s [3/2]_2$	11,55
$1s_4$	3P_1	$4s [3/2]_1$	11,62
$1s_3$	3P_0	$4s '[1/2]_0$	11,72
$1s_2$	1P_1	$4s '[1/2]_1$	11,82

BIBLIOGRAFIA

- Abrarov, S. M. & Quine, B. M. (2011). Efficient algorithmic implementation of the voigt/complex error function based on exponential series approximation, *Applied Mathematics and Computation* **218**(5): 1894 – 1902.
- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Chhowalla, M., Cho, K. & Chabal, Y. (2010). Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide, *Nature materials* **9**(10): 840–845.
- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., Cho, K. & Chabal, Y. (2011). The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(40): 19761–19781.
- AES Eletropaulo (2014). Tarifa de energia elétrica, www.aeseletropaulo.com.br. acessado em 23 de setembro de 2014.
- Alves, L. & Ferreira, C. (2014). IST-Lisbon database, www.lxcat.net. retrieved May 15, 2014.
- Amorim, J., Oliveira, C., Souza-Corrêa, J. A. & Ridenti, M. A. (2013). Treatment of sugarcane bagasse lignin employing atmospheric pressure microplasma jet in argon, *Plasma Processes and Polymers*.
- Bartschat, K. & Zeman, V. (1999). Electron-impact excitation from the ($3p^5 4s$) metastable states of argon, *Phys. Rev. A* **59**: R2552–R2554.
- Bayet, M., Delcroix, J.-L., Denisse, J.-F. et al. (1954). Théorie cinétique des plasmas homogènes faiblement ionisés. i, *J. Phys. Radium* **15**(12): 795–803.
- Beenakker, C., Heer, F., Krop, H. & Möhlmann, G. (1974). Dissociative excitation of water by electron impact, *Chemical Physics* **6**(3): 445 – 454.
- Benedikt, J., Ellerweg, D., Schneider, S., Rügner, K., R., R., Kersten, H. & Benter, T. (2013). Mass spectrometry of positive ions and neutral species in the effluent of an atmospheric

- pressure plasma with hexamethyldisiloxane and oxygen, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**(46): 464017.
- Benedikt, J., Hecimovic, A., Ellerweg, D. & von Keudell, A. (2012). Quadrupole mass spectrometry of reactive plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(40): 403001.
- Benoit, M., Rodrigues, A., Zhang, Q., Fourré, E., De Oliveira Vigier, K., Tatibouët, J.-M. & Jérôme, F. (2011). Depolymerization of cellulose assisted by a nonthermal atmospheric plasma, *Angewandte Chemie* **123**(38): 9126–9129.
- Benoy, D., Van der Mullen, J., Van Der Sijde, B. & Schram, D. (1991). A novel collisional radiative model with a numerical bottom and an analytical top, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **46**(3): 195–210.
- Boisse-Laporte, C., Granier, A., Dervisevic, E., Leprince, P. & Marec, J. (1987). Microwave discharges produced by surface waves in argon gas, *Journal of Physics D: Applied Physics* **20**(2): 197.
- Bradley, J. W., Bäcker, H., Aranda-Gonzalvo, Y., Kelly, P. J. & Arnell, R. D. (2002). The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed dc magnetron discharge, *Plasma Sources Science and Technology* **11**(2): 165.
- Bruggeman, P., Iza, F., Lauwers, D. & Gonzalvo, Y. A. (2010). Mass spectrometry study of positive and negative ions in a capacitively coupled atmospheric pressure RF excited glow discharge in He-water mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.* **43**: 012003 (6pp).
- Bruggeman, P., Schram, D. C., Kong, M. G. & Leys, C. (2009). Is the rotational temperature of OH(A-X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature?, *Plasma Processes and Polymers* **6**(11): 751–762.
- Brunet, H., Lacour, B., Rocca Serra, J., Legentil, M., Mizzi, S., Pasquiers, S. & Puech, V. (1990). Theoretical and experimental studies of phototriggered discharges in argon and neon, *Journal of Applied Physics* **68**(9): 4474–4480.
- Calzada, M. D., Moisan, M., Gamero, A. & Sola, A. (1996). Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, *Journal of Applied Physics* **80**(1): 46–55.
- Carbone, E. A. D., Hübner, S., Jimenez-Diaz, M., Palomares, J. M., Iordanova, E., Graef, W. A. A. D., Gamero, A. & van der Mullen, J. J. A. M. (2012). Experimental investigation of the electron energy distribution function (EEDF) by Thomson scattering and optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(47): 475202.
- Carbone, E. A. D., Hübner, S., Palomares, J. M. & van der Mullen, J. J. A. M. (2012). The radial contraction of argon microwave plasmas studied by Thomson scattering, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(34): 345203.

- Carrington, T. (1964). Angular momentum distribution and emission spectrum of OH ($^2\Sigma^+$) in the photodissociation of H₂O, *The Journal of Chemical Physics* **41**(7): 2012–2018.
- Castaños Martínez, E., Kabouzi, Y., Makasheva, K. & Moisan, M. (2004). Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction, *Phys. Rev. E* **70**: 066405.
- Cercignani, C. (1988). *The Boltzmann Equation and its Applications*, primeira edn, Springer-Verlag, New York.
- Chandrasekhar, S. (1943). Stochastic problems in physics and astronomy, *Reviews of modern physics* **15**(1): 1.
- Chapman, S. & Cowling, T. (1970). *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge Mathematical Library, Cambridge University Press.
- Cheap Tubes (2014). Carbon nanotubes and graphene prices, www.cheaptubes.com. acessado em 23 de setembro de 2014.
- Chen, C. J. (1969). Temperature dependence of dissociative recombination and molecular-ion formation in He, Ne, and Ar plasmas, *Physical Review* **177**(1): 245.
- Chen, F. (1984). *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, number v. 1 in *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Springer.
- Choi, E.-Y., Han, T. H., Hong, J., Kim, J. E., Lee, S. H., Kim, H. W. & Kim, S. O. (2010). Non-covalent functionalization of graphene with end-functional polymers, *Journal of Materials Chemistry* **20**(10): 1907–1912.
- Chu, P. K., Chen, J., Wang, L. & Huang, N. (2002). Plasma-surface modification of biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **36**(5): 143–206.
- Clyne, M. A. A., Coxon, J. A., Setser, D. W. & Stedman, D. H. (1969). Electronic excitation of OH and OD following collision of H₂, HCOOH and D₂O with metastable Ar(3P_2) atoms, *Trans. Faraday Soc.* **65**: 1177–1187.
- Cohen, R. S., Spitzer, L. & Routly, P. M. (1950). The electrical conductivity of an ionized gas, *Phys. Rev.* **80**: 230–238.
- Dalgarno, A. (1958). The mobilities of ions in their parent gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **250**(982): 426–439.
- Daviaud, S., Boisse-Laporte, C., Leprince, P. & Marec, J. (1989). Description of a surface-wave-produced microwave discharge in helium at low pressure in the presence of a gas flow, *Journal of Physics D: Applied Physics* **22**(6): 770.

- Davison, B. H., Parks, J., Davis, M. F. & Donohoe, B. S. (n.d.). Plant cell walls: Basics of structure, chemistry, accessibility and the influence on conversion, *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals* pp. 23–38.
- de Hoffmann, E. & Stroobant, V. (2001). *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Wiley.
- de Oliveira, E. M., Sanchez, S. d., Bettega, M. H., Natalense, A. P., Lima, M. A. & Varella, M. T. d. N. (2012). Shape resonance spectra of lignin subunits, *Physical Review A* **86**(2): 020701.
- Delcroix, J. & Bers, A. (1994a). *Physique des plasmas*, number v. 2 in *Physique des plasmas*, InterEditions.
- Delcroix, J. & Bers, A. (1994b). *Physique des plasmas*, number v. 1 in *Physique des plasmas*, InterEditions.
- Desloge, E. A. & Matthysse, S. W. (1960). Collision term in the boltzmann transport equation, *American Journal of Physics* **28**: 1–11.
- Dieke, G. & Crosswhite, H. (1962). The ultraviolet bands of OH fundamental data, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2**(2): 97 – 199.
- Dirac, P. A. M. (1924). The conditions for statistical equilibrium between atoms, electrons and radiation, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **106**(739): 581–596.
- Drawin, H. W. (1971). Thermodynamic properties of the equilibrium and nonequilibrium states of plasmas, in M. Venugopalan (ed.), *Reactions Under Plasma Conditions*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.
- Fridman, A. (2008). *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press.
- Fridman, A., Chirokov, A. & Gutsol, A. (2005). Non-thermal atmospheric pressure discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**: R1–R24.
- Frost, L. S. & Phelps, A. V. (1962). Rotational excitation and momentum transfer cross sections for electrons in H₂ and N₂ from transport coefficients, *Physical Review* **127**(5): 1621–1633.
- Gaens, W. V. & Bogaerts, A. (2013). Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**(27): 275201.
- Gerjouy, E. & Stein, S. (1954). Rotational excitation by slow electrons, *Physical Review* **97**(6): 1671–1679.
- Gigosos, M. A. & Cardenoso, V. (1996). New plasma diagnosis tables of hydrogen stark broadening including ion dynamics, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **29**(20): 4795.

- Glaude, V. M. M., Moisan, M., Pantel, R., Leprince, P. & Marec, J. (1980). Axial electron density and wave power distributions along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave, *Journal of Applied Physics* **51**(11): 5693–5698.
- Golubovskii, Y. B., Nekuchaev, V., Gorchakov, S. & Uhrlandt, D. (2011). Contraction of the positive column of discharges in noble gases, *Plasma Sources Science and Technology* **20**(5): 053002.
- Gomes, E. O., Souza, R. T. G. D., Rocha, G. J. M. & Almeida, E. (2010). Sugarcane trash as feedstock for second generation process, in S. bioetanol (ed.), *Cortez, L.A.B.*, Blucher, São Paulo, SP, Brazil.
- Granier, A., Gousset, G., Leprince, P. & Marec, J. (1987). Argon surface wave discharges at medium pressure. Experiments and discussion on the energy balance, *Rev. Phys. Appl.* (6): 999–1006.
- Graves, D. B. (2012). 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* **45**(26): 263001.
- Griem, H. (1964). *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill.
- Grosse, S., Schlüter, H. & Tatarova, E. (1994). Axial dependence of the electron energy distribution function in microwave discharges sustained by propagating surface waves, *Physica Scripta* **50**(5): 532.
- Hamers, E., van Sark, W., Bezemer, J., Goedheer, W. & van der Weg, W. (1998). On the transmission function of an ion-energy and mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **173**(1-2): 91–98.
- Harb, T., Kedzierski, W. & McConkey, J. W. (2001). Production of ground state OH following electron impact on H₂O, *The Journal of Chemical Physics* **115**(12): 5507–5512.
- Hayashi, M. (2014). Hayashi database, www.lxcat.net. retrieved May 15, 2014.
- Hnilica, J., Kudrle, V., Vašina, P., Schäfer, J. & Aubrecht, V. (2012). Characterization of a periodic instability in filamentary surface wave discharge at atmospheric pressure in argon, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(5): 055201.
- Holstein, T. (1946). Energy distribution of electrons in high frequency gas discharges, *Phys. Rev.* **70**: 367–384.
- Holstein, T. (1947). Imprisonment of resonance radiation in gases, *Phys. Rev.* **72**: 1212–1233.
- Holstein, T. (1951). Imprisonment of resonance radiation in gases. ii, *Phys. Rev.* **83**: 1159–1168.
- Hwang, W., Kim, Y.-K. & Rudd, M. E. (1996). New model for electron-impact ionization cross sections of molecules, *The Journal of chemical physics* **104**(8): 2956–2966.

- Ivanova, K., Koleva, I. & Shivarova, A. (1995). Optical spectroscopy diagnostics of a helium surface wave sustained discharge. I. Experiment, *Plasma Sources Science and Technology* **4**(3): 444.
- James H. Parker, J. & Lowke, J. J. (1969). Theory of electron diffusion parallel to electric fields I. Theory, *Phys. Rev.* **181**: 290–301.
- Jimenez-Diaz, M., Carbone, E. A. D., van Dijk, J. & van der Mullen, J. J. A. M. (2012). A two-dimensional plasmo multiphysics model for the plasma-electromagnetic interaction in surface wave discharges: the surfatron source, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**(33): 335204.
- Jolly, J. & Touzeau, M. (1975). Measurement of metastable-state densities by self-absorption technique, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **15**(9): 863–872.
- Jones, J. D. C., Lister, D. G., Wareing, D. P. & Twiddy, N. D. (1980). The temperature dependence of the three-body reaction rate coefficient for some rare-gas atomic ion-atom reactions in the range 100-300K, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **13**(16): 3247.
- Jonkers, J., van de Sande, M., Sola, A., Gamero, A., Rodero, A. & van der Mullen, J. (2003). The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure, *Plasma Sources Science and Technology* **12**(3): 464.
- Jonkers, J., van de Sande, M., Sola, A., Gamero, A. & van der Mullen, J. (2003). On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure, *Plasma Sources Science and Technology* **12**(1): 30.
- Jr., J. L. R., Amorim, J. & Jr., A. D. P. (2011). Occupancy of rotational population in molecular spectra based on nonextensive statistics, *Physical Review E* **83**: 017401 (4pp).
- Katori, H. & Shimizu, F. (1993). Lifetime measurement of the $1s_5$ metastable state of argon and krypton with a magneto-optical trap, *Phys. Rev. Lett.* **70**: 3545–3548.
- Kenty, C. (1962). Volume recombination, constriction, and volt-ampere characteristics of the positive column, *Phys. Rev.* **126**: 1235–1238.
- Klein, O. & Rosseland, S. (1921). Über zusammenstöße zwischen atomen und freien elektronen, *Zeitschrift für Physik* **4**(1): 46–51.
- Kramida, A., Yu. Ralchenko, Reader, J. & and NIST ASD Team (2013). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2014, April 7]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Kremer, G. M. (2005). *Uma Introdução à Equação de Boltzmann*, primeira edn, Edusp, São Paulo, Brasil.
- Kubelka, P. & Munk, F. (1931). An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys* **12**(593-601).

- Kutasi, K., Guerra, V. & Sá, P. (2010). Theoretical insight into Ar-O₂ surface-wave microwave discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(17): 175201.
- Lam, S. K., Zheng, C.-E., Lo, D., Dem'yanov, A. & Napartovich, A. P. (2000). Kinetics of Ar₂⁺ in high-pressure pure argon, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**(3): 242.
- Landau, L. & Lifchitz, E. (1967). *Physique statistique*, Physique théorique, primeira edn, Mir, Moscou, U.R.S.S.
- Landau, L. & Lifchitz, E. (1971). *Mécanique des Fluides*, primeira edn, Mir, Moscou, U.R.S.S.
- Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **14**(8): 627.
- Laux, C. O., Spence, T. G., Kruger, C. H. & Zare, R. N. (2003). Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma Sources Science and Technology* **12**(2): 125.
- Levasseur, O., Stafford, L., Gherardi, N., Naudé, N., Blanchard, V., Blanchet, P., Riedl, B. & Sarkissian, A. (2012). Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethyldisiloxane gas mixtures, *Plasma Processes and Polymers* **9**(11-12): 1168–1175.
- Levaton, J., Ricard, A., Henriques, J., Silva, H. R. T. & Amorim, J. (2006). Measurements of N(⁴S) absolute density in a 2.45 GHz surface wave discharge by optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**(15): 3285.
- Liu, D. X., Bruggeman, P., Iza, F., Rong, M. Z. & Kong, M. G. (2010). Global model of low-temperature atmospheric-pressure He + H₂O plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**: 22pp.
- Liu, J., Liu, Y.-X., Bi, Z.-H., Gao, F. & Wang, Y.-N. (2014). Experimental investigations of electron density and ion energy distributions in dual-frequency capacitively coupled plasmas for Ar/CF₄ and Ar/O₂/CF₄ discharges, *Journal of Applied Physics* **115**(1).
- Liu, W. F. & Conway, D. C. (1975). Ion-molecule reactions in ar at 296, 195, and 77 K, *The Journal of Chemical Physics* **62**(8): 3070–3073.
- Lopes, F. J. F. & de Carli Poelkin, V. G. (2014). Advances in methods to improve the sugarcane crop as “energy cane” for biorefinery: An appraisal, in S. S. da Silva & A. K. Chandel (eds), *Biofuels in Brazil*, Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London.
- Lowke, J. J. & Parker, J. H. (1969). Theory of electron diffusion parallel to electric fields. II. Application to real gases, *Phys. Rev.* **181**(1): 302–311.
- Lukáč, P., Mikuš, O., Morva, I., Zábudlá, Z., Trnovec, J. & Morvová, M. (2011). Electron and gas temperature dependences of the dissociative recombination coefficient of molecular ions Ar₂⁺ with electrons, *Plasma Sources Science and Technology* **20**(5): 055012.

- March, R., Hughes, R. & Todd, J. (1989). *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, A Wiley Interscience publication, Wiley.
- Marchenko, V. (1983). Dissociation of homonuclear ions by electron impact, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **85**: 510.
- Margenau, H. (1946). Conduction and dispersion of ionized gases at high frequencies, *Phys. Rev.* **69**: 508–513.
- Mariotti, D., Shimizu, Y., Sasaki, T. & Koshizaki, N. (2006). Method to determine argon metastable number density and plasma electron temperature from spectral emission originating from four 4p argon levels, *Applied Physics Letters* **89**(20): 201502–201502–3.
- Mathieu, É. (1868). Mémoire sur le mouvement vibratoire d’une membrane de forme elliptique., *Journal de mathématiques pures et appliquées* pp. 137–203.
- Mccrumb, J. L., Rakshit, A. B. & Warneck, P. (1980). Reactions of N_4^+ ions with a variety of neutral molecules, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **84**(7): 677–680.
- McKay, K., Oh, J.-S., Walsh, J. L. & Bradley, J. W. (2013). Mass spectrometric diagnosis of an atmospheric pressure helium microplasma jet, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**(46): 464018.
- McNaught, A. D. & McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology*, Vol. 1669, Blackwell Science Oxford.
- Mitchell, C. (2012). Talking electronics: The h-bridge, <http://www.talkingelectronics.com/projects/H-Bridge/H-Bridge-1.html>. Acessado em 4 de setembro de 2014.
- Moisan, M., Beaudry, C. & Leprince, P. (1975). A small microwave plasma source for long column production without magnetic field, *IEEE Transactions on Plasma Science* **3**(2).
- Moisan, M. & Pelletier, J. (2006). *Physique des Plasmas Collisionnels: application aux décharges haute fréquence*, first edn, EDP Sciences, Les Ulis Cedex A – France.
- Moisan, M. & Zakrzewski, Z. (1991a). Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves, *Journal of Physics D: Applied Physics*. **24**: 1025.
- Moisan, M. & Zakrzewski, Z. (1991b). Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves, *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**(7): 1025.
- Morgan, W. L. (2014). Electron scattering database, www.lxcat.net. retrieved May 15, 2014.
- Morse, P. M., Allis, W. P. & Lamar, E. S. (1935). Velocity distributions for elastically colliding electrons, *Phys. Rev.* **48**: 412–419.

- Muñoz, J. & Calzada, M. D. (2008). Experimental research on surface wave Ar–He discharges at atmospheric pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**(13): 135203.
- Olinger, J. M. & Griffiths, P. R. (1988). Quantitative effects of an absorbing matrix on near-infrared diffuse reflectance spectra, *Analytical Chemistry* **60**(21): 2427–2435.
- O'Malley, T. F., Cunningham, A. J. & Hobson, R. M. (1972). Dissociative recombination at elevated temperatures. II. Comparison between theory and experiment in neon and argon afterglows, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **5**(11): 2126.
- Palmqvist, B. (2014). *Processing Lignocellulosic Biomass into Ethanol*, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden.
- Palomares, J. M., Iordanova, E. I., Gamero, A., Sola, A. & v d Mullen, J. J. A. M. (2010). Atmospheric microwave-induced plasmas in Ar/H₂ mixtures studied with a combination of passive and active spectroscopic methods, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(39): 395202.
- Petrov, G. M. & Ferreira, C. M. (2013). Numerical modelling of Ar glow discharge at intermediate and high pressures, *ArXiv e-prints* .
- Phelps, A. V. (2014). Phelps database, www.lxcat.net. retrieved May 15, 2014.
- Polanyi, J. C. & Woodall, K. B. (1972). Mechanism of rotational relaxation, *The Journal of Chemical Physics* **56**(4): 1563–1572.
- Raizer, Y. P. (1997). *Gas Discharge Physics*, primeira edn, Springer, Berlin, Germany.
- Ramos, G., Schlamkowitz, M., Sheldon, J., Hardy, K. & Peterson, J. (1995). Observation of dissociative recombination of Ne₂⁺ and Ar₂⁺ directly to the ground state of the product atoms, *Physical Review A* **51**(4): 2945.
- Ridenti, M. A. (2010). *Desenvolvimento de sistema de aquisição e tratamento de dados para medidas de parâmetros de transporte de elétrons em gases*, Master's thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- Ridenti, M. A., Alves, L. L. L., Guerra, V. & Amorim, J. (2014). The role of rotational mechanisms in electron swarm parameters at low reduced electric field in N₂, O₂ and H₂, Submetido ao jornal *Plasma Sources Science and Technology*.
- Ridenti, M. A., Souza-Corrêa, J. A. & Amorim, J. (2014). Experimental study of unconfined surface wave discharges at atmospheric pressure by optical emission spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**(4): 045204.
- Ridenti, M. A., Souza-Corrêa, J. A. & Amorim, J. (2011). Study of neutral mass and positive ion energy distributions from atmospheric pressure surfatron ar plasmas, *30th ICPIC Conference Proceedings*, IUPAP.

- Ridenti, M., Spyrou, N. & Amorim, J. (2014). The crucial role of molecular ions in the radial contraction of argon microwave-sustained plasma jets at atmospheric pressure, *Chemical Physics Letters* **595**: 83–86.
- Rincon, R., Munoz, J. & Calzada, M. (2014). Influence of ambient-air nitrogen on the argon plasma generated by a tiago torch open to atmosphere, *Plasma Science, IEEE Transactions on* **PP(99)**: 1–1.
- Rockwood, S. D. (1973). Elastic and inelastic cross section for electron–Hg scattering from Hg transport data, *Physical Review A* **9**: 2348–2358.
- Rosenbluth, M. N., MacDonald, W. M. & Judd, D. L. (1957). Fokker-planck equation for an inverse-square force, *Phys. Rev.* **107**: 1–6.
- Sakai, Y., Tagashira, H. & Sakamoto, S. (1977). The development of electron avalanches in argon at high E/N values: I. Monte carlo simulation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**: 1035–1049.
- Santiago, I., Christova, M., Garcia, M. C. & Calzada, M. D. (2004). Self-absorbing method to measure the population of the metaestable levels in an argon microwave plasma at atmospheric pressure, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**: 325–330.
- Santos, F. A., Queiróz, J. H. d., Colodette, J. L., Fernandes, S. A., Guimarães, V. M. & Rezende, S. T. (2012). Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol, *Química Nova* **35**: 1004 – 1010.
- Schultz-Jensen, N., Kádár, Z., Thomsen, A. B., Bindslev, H. & Leipold, F. (2011). Plasma-assisted pretreatment of wheat straw for ethanol production, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **165**: 1010–1023.
- Schultz-Jensen, N., Leipold, F., Bindslev, H. & Thomsen, A. B. (2011). Plasma-assisted pretreatment of wheat straw, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **163**: 558–72.
- Sieck, L., Heron, J. & Green, D. (2000). Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. Part I: Positive ion-molecule reactions, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **20(2)**: 235–258.
- Siemens, W. (1857). Ueber die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnten, *Annalen der Physik* **178(9)**: 66–122.
- Sismanoglu, B., Amorim, J., Souza-Corrêa, J., Oliveira, C. & Gomes, M. (2009). Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64(11-12)**: 1287 – 1293.
- Smith, D., Adams, N. G. & Miller, T. M. (1978). A laboratory study of the reactions of N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ , O^+ , O_2^+ , and NO^+ ions with several molecules at 300 K, *The Journal of Chemical Physics* **69(1)**: 308–318.

- Smith, D., Dean, A. G. & Plumb, I. C. (1972). Three body conversion reactions in pure rare gases, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **5**(11): 2134.
- Sola, A., Calzada, M. D. & Gamero, A. (1995). On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**(6): 1099.
- Song, C.-L., Zhang, Z.-T., Chen, W.-Y. & Liu, C. (2009). Converting cornstalk into simple sugars with high-pressure nonequilibrium plasma, *IEEE Transactions on Plasma Science* **37**(9): 1817–1824.
- Song, J. & Rojas, O. J. (2013). Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A review, *Nord. Pulp Pap. Res. J* **28**: 216–238.
- Souza-Corrêa, J. A. (2009). *Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio*, PhD thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- Souza-Corrêa, J. A., Oliveira, C., Gomes, M. P. & Amorim, J. (2010). Electric and spectroscopic properties of argon-hydrogen RF microplasma jets at atmospheric pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(39): 395203.
- Souza-Corrêa, J., Oliveira, C., Wolf, L., Nascimento, V., Rocha, G. & Amorim, J. (2013). Atmospheric pressure plasma pretreatment of sugarcane bagasse: The influence of moisture in the ozonation process, *Applied Biochemistry and Biotechnology* pp. 1–13.
- Souza-Corrêa, J. A., Pimenta, M. T. B., Rocha, G. J. M., Gomez, E. O., Squina, F. M., Curvelo, A. A. S. & Amorim, J. (2010). *Plasmas for environmental issues*, Sofia: St. Kliment Ochridsky University, p. 68.
- Souza-Corrêa, J. A., Ridenti, M. A., Oliveira, C., Araújo, S. R. & Amorim, J. (2013). Decomposition of lignin from sugar cane bagasse during ozonation process monitored by optical and mass spectrometries, *The Journal of Physical Chemistry B* **117**(11): 3110–3119.
- Spitzer, L. & Härm, R. (1953). Transport phenomena in a completely ionized gas, *Phys. Rev.* **89**: 977–981.
- Stark, J. (1902). *Die Elektrikizität in Gasen*, Verlag von Johann Ambros Barth.
- Stein, S. (2014a). Mass spectra, in P. Linstrom & W. Mallard (eds), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Gaithersburg MD. acessado em 26 de abril de 2014.
- Stein, S. (2014b). Thermophysical properties of fluid systems, in E. Lemmon, M. McLinden & D. Friend (eds), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Gaithersburg MD. acessado em 26 de abril de 2014.

- Tagashira, H., Sakai, Y. & Sakamoto, S. (1977). The development of electron avalanches in argon at high E/N values: II. Boltzmann equation analysis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**: 1051–1063.
- Tatarova, E., Dias, F. M., Ferreira, C. M. & Ricard, A. (1999). On the axial structure of a nitrogen surface wave sustained discharge: Theory and experiment, *Journal of Applied Physics* **85**(1): 49–62.
- Tatarova, E. & Zamfirov, D. (1995). A radially resolved experimental investigation of the electron energy distribution function in a microwave discharge sustained by propagating surface waves, *Journal of Physics D: Applied Physics* **28**(7): 1354.
- Tawara, H. (2000). Landolt-börnstein numerical data and functional relationships in science and technology: Elementary particles, nuclei and atoms. photon and electron interactions with atoms, molecules and ions, in Y. Itikawa (ed.), *Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo.
- Titova, Y. V., Stokozenko, V. & Maximov, A. (2009). Application of plasma-solution treatment for modification of bast fibers, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* **45**(1): 16–20.
- Trivelpiece, A. W. & Gould, R. W. (1959). Space charge waves in cylindrical plasma columns, *Journal of Applied Physics* **30**(11): 1784–1793.
- Tsuji, M., Matsumura, K.-i., Kouno, H., Aizawa, M. & Nishimura, Y. (1994). Ion-molecule reactions of ArN_2^+ with simple aliphatic hydrocarbons at thermal energy, *The Journal of Chemical Physics* **101**(10): 8687–8696.
- van Gessel, A. F. H., Carbone, E. A. D., Bruggeman, P. J. & van der Mullen, J. J. A. M. (2012). Laser scattering on an atmospheric pressure plasma jet: disentangling Rayleigh, Raman and Thomson scattering, *Plasma Sources Science and Technology* **21**(1): 015003.
- Venugopalan, M. (1971). *Reactions under plasma conditions*, number v. 1 in *Reactions Under Plasma Conditions*, Wiley-Interscience.
- Vriens, L. & Smeets, A. H. M. (1980). Cross-section and rate formulas for electron-impact ionization, excitation, deexcitation, and total depopulation of excited atoms, *Phys. Rev. A* **22**: 940–951.
- Weltmann, K.-D., Kindel, E., Brandenburg, R., Meyer, C., Bussiahn, R., Wilke, C. & von Woedtke, T. (2009). Atmospheric pressure plasma jet for medical therapy: plasma parameters and risk estimation, *Contributions to Plasma Physics* **49**(9): 631–640.
- Wiese, W. L., Brault, J. W., Danzmann, K., Helbig, V. & Kock, M. (1989). Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon, *Phys. Rev. A* **39**: 2461–2471.

-
- Younglove, B. & Hanley, H. J. (1986). The viscosity and thermal conductivity coefficients of gaseous and liquid argon, *Journal of physical and chemical reference data* **15**(4): 1323–1337.
- Zhelyazkov, I. & Benova, E. (1989). Modeling of a plasma column produced and sustained by a traveling electromagnetic surface wave, *Journal of Applied Physics* **66**(4): 1641–1650.