UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

ANA CARLA DE PAULA LEITE ALMEIDA

Estudo de temperaturas rotacional e vibracional das espécies excitadas produzidas por jatos de plasma frio em pressão atmosférica para aplicações biomédicas

Guaratinguetá - SP
2023

Ana Carla de Paula Leite Almeida

Estudo de temperaturas rotacional e vibracional das espécies excitadas produzidas por jatos de plasma frio em pressão atmosférica para aplicações biomédicas

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Física em Física de Plasmas e Plasmas Atmosféricos.

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coorientador: Dr. Fellype do Nascimento

Guaratinguetá - SP
2023

Almeida, Ana Carla de Paula Leite
A447e Estudo de temperaturas rotacional e vibracional das espécies excitadas produzidas por jatos de plasma frio em pressão atmosférica para aplicações biomédicas / Ana Carla de Paula Leite Almeida – Guaratinguetá, 2023.
101 f : il.
Bibliografia: f. 94-99

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.
Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coorientador: Prof. Dr. Fellype do Nascimento

1. Jato de plasma. 2. Espectroscopia de emissão. 3. Plasma (Gases ionizados) I. Título.

CDU 533.9(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ANA CARLA DE PAULA LEITE ALMEIDA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM FÍSICA"

PROGRAMA: FÍSICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Orientador - UNESP

Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA
ITA

Prof. Dr. GILBERTO PETRACONI FILHO
ITA

NOVEMBRO de 2022

DADOS CURRICULARES

ANA CARLA DE PAULA LEITE ALMEIDA

NASCIMENTO	18/08/1986 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Benedito Antonio Siqueira de Almeida Regina Celia de Paula Leite
2015/2018	Curso de Graduação em Licenciatura em Matemática Faculdade de Engenharia e Ciências Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista
2020/2023	Curso de Pós-Graduação em Física, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia e Ciências Campus de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista

Este trabalho é dedicado de modo especial a minha família, aos mestres e aos amigos que sempre confiaram no meu trabalho e me apoiaram nos momentos de maiores dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Se não fosse por Tua vontade, eu não estaria aqui,

agradeço por minha saúde, meus amigos e aos meus familiares;

ao meu orientador, *Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov* que confiou esse estudo a mim mesmo sabendo das minhas dificuldades. Sem a sua orientação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível. Você foi inspiração para que eu nunca desistisse;

ao meu coorientador, *Dr. Fellype do Nascimento* que muitas vezes confiou em mim, me incentivou desde o início e por me atender com paciência todas as vezes que precisei de sua ajuda. Agradeço por todos os ensinamentos compartilhados de forma admirável, e por me guiar nos primeiros passos da pós-graduação. Muito obrigada por tudo;

ao meu amigo de laboratório *Ananias*, que dividiu comigo não somente os dados experimentais, aos quais sem eles o presente estudo não seria possível, mas também por compartilhar comigo seus conhecimentos em Física e em Engenharia das coisas, por me socorrer nos momentos de maiores dificuldades, por permitir que eu acompanhasse sua pesquisa, enfim, por tornar minha vida no laboratório e minha permanência na Unesp mais leve e muito mais divertida. Sem seu apoio e incentivo certamente esse trabalho não tomaria à proporção que tomou. Agradeço sua generosidade, disponibilidade e paciência para compartilhar seus conhecimentos comigo, muito de meu crescimento se deu em razão disso;

aos meus pais *Célia e Benedito*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos. Me espelho em você mãe, que não teve as mesmas oportunidades que eu tive, mas mantém a bondade, a esperança e a perseverança, me ensinou a não desistir diante das adversidades;

aos amigos que ganhei de presente no grupo de Física de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP. Sem vocês o curso não teria o mesmo brilho, a mesma alegria, vocês tornaram minha permanência na faculdade uma experiência incrível;

aos meus irmãos *Mateus e Rafael*, que me inspiram e me incentivam a enfrentar meus medos e inseguranças;

aos meus amigos de longa data *Felipe, Diego, Fernando, Janaína, Maria Isabel, Maurício, Patrícia e Natália*, obrigada pelo carinho, força e por não desistirem de mim, vocês são como minha família;

a todos meus amigos que partiram em nesses tempos difíceis, que tiveram seus sonhos interrompidos precocemente, em especial ao *Cláudio* e ao *Pedrunxo*, vocês sempre estarão em meus pensamentos;

a todos os professores por me proporcionarem o conhecimento, não somente por terem ensinado, mas por terem me feito aprender. Em especial ao Prof. Dr. Rogério e ao Prof. Dr. Honda;

a todos que de alguma forma contribuíram com o andamento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - 88887.508483/2020-00.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Estudos recentes vêm mostrando que os jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs) possuem uma química muito reativa e habilidade em tratar objetos, fazendo com que eles sejam adequados para aplicações diversas. Os APPJs são capazes de gerar plumas frias de plasma em espaço aberto, tornando-o muito viável para aplicações biomédicas, que necessitam de baixas temperaturas para não causar danos a células e tecidos. Neste trabalho, é apresentado o resultado de um estudo que tem como pretensão implementar a automatização da ferramenta *MassiveOES*, adequando-a para as necessidades do Laboratório de Plasmas e Aplicações da Unesp de Guaratinguetá e, a partir da espectroscopia de emissão óptica (OES) e dessa ferramenta, fazer a caracterização óptica de um APPJs para aplicações biomédicas. O *MassiveOES* é utilizado para a obtenção das temperaturas rotacional e vibracional das espécies excitadas geradas através dos APPJs por meio da OES, realizando a comparação das principais linhas de emissão dos espectros medidos com as linhas de espectros já catalogadas em seu banco de dados. A automatização do *software* tem como objetivo propor uma maneira direta para obter informações a partir dos dados gerados pelo espectrômetro Avantes, por meio dessa automatização é possível estimar valores de temperaturas rotacionais e vibracionais, além de fornecer gráficos dos espectros experimental e simulado, que resultam da comparação entre a faixa de comprimento de onda de uma molécula diatômica. Esse trabalho apresenta os dados obtidos experimentalmente a partir da aplicação dos APPJs no interior do tubo de traqueostomia (tubo T de *Montgomery*) em diferentes arranjos. Neste estudo, um APPJ transferido, operando com os gases nobres argônio e hélio, teve a finalidade de tratar o interior do tubo T a partir da inserção do jato transferido na sua saída transversal, para esses resultados foram fixados parâmetros como a tensão de entrada (30kV pico a pico) e a frequência (60 Hz). A OES foi utilizada como o método para investigar os parâmetros ópticos e, mediante os espectros obtidos da radiação do plasma, fornecer parâmetros do plasma como suas temperaturas e as espécies formadas quando o plasma interage com a superfície do tubo T de *Montgomery*. As temperaturas resultantes desse estudo foram estimadas através da automatização do *software*. Os resultados apontam que tanto o Ar quanto o He apresentam essa melhor condição entre as temperaturas rotacionais e vibracionais quando ambos operam com 2,0 L/min empregando o tubo T de *Montgomery* de tamanho 12. O APPJ transferido, principalmente com o emprego de He, se mostra suficientemente frio para ser colocado em contato direto com a pele humana.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia de emissão óptica. Jatos de plasma. Temperatura rotacional. Temperatura Vibracional. Automatização.

ABSTRACT

Recent studies have shown that atmospheric pressure plasma jets (APPJs) have a very reactive chemistry and ability to treat objects, making them suitable for various applications. APPJs are able to generate cold plumes of plasma in open space, making it very viable for biomedical applications, which require low temperatures in order not to cause damage to cells and tissues. This work presents the results of a study that intends to implement the automation of the MassiveOES tool, adapting it to the needs of the Laboratory of Plasma and Applications of Unesp in Guaratinguetá and, based on optical emission spectroscopy (OES) and using this tool, make the optical characterization of an APPJs for biomedical applications. The MassiveOES is used to obtain the rotational and vibrational temperatures of the excited species generated through the APPJs through the OES, comparing the main emission lines of the measured spectra with the lines of spectra already cataloged in its database. The software automation aims to propose a direct way to obtain information from the data generated by the Avantes spectrometer, through this automation it is possible to estimate values of rotational and vibrational temperatures, in addition to providing graphs of the experimental and simulated spectra, which result from the comparison of the wavelength range of a diatomic molecule. This work presents data obtained experimentally from the application of APPJs inside the tracheostomy tube (Montgomery T tube) in different arrangements. In this study, a transferred JPA, operating with the noble gases argon and helium, had the purpose of treating the inside of the T-tube from the insertion of the transferred jet in its transverse outlet, for these results parameters such as the input voltage were fixed (30kV peak to peak) and frequency (60 Hz). The OES was used as a method to investigate the optical parameters and, through the spectra obtained from the plasma radiation, provide plasma parameters such as their temperatures and the species formed when the plasma interacts with the surface of the Montgomery T-tube. The temperatures resulting from this study were estimated through software automation. The results indicate that both Ar and He present this better condition between rotational and vibrational temperatures when both operate with 2.0 L/min using a Montgomery T-tube of size 12. The APPJ transferred, mainly with the use of He, is cold enough to be placed in direct contact with human skin.

KEYWORDS: Optical emission spectroscopy. Plasma jets. Rotational temperature. Vibrational temperature. Automation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Composição do plasma. 25
Figura 2- Classificação do plasma quanto a sua temperatura eletrônica e densidade de elétrons. 31
Figura 3- Curva de Paschen para diferentes gases. 34
Figura 4- Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica. 35
Figura 5- Representação do formato e da distribuição de cargas em uma avalanche de elétrons em dois momentos diferentes. 36
Figura 6- Descarga corona. 39
Figura 7- Principais arranjos da descarga por barreira dielétrica. 40
Figura 8- Jato com eletrodos sem revestimento dielétrico. 44
Figura 9- Diferentes configurações de jatos DBD. 45
Figura 10- Diferentes configurações de jatos tipo DBD. 46
Figura 11- Diferentes configurações de jatos tipo SE 47
Figura 12- Monocromador Czerny-Turner 51
Figura 13- Interface gráfica do MassiveOES. 57
Figura 14: Função de distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann para gases nobres. 60
Figura 15- Tubo T de Montgomery. 61
Figura 16- Representação do tubo T de Montgomery no paciente. Verifica-se a ocorrência das áreas de contato com as bordas do tubo. 62
Figura 17: Dimensões do Tubo T de Montgomery 62
Figura 18- Esquema de ligação da sonda nasoenteral com fio metálico. 65
Figura 19: Diagrama esquemático da montagem experimental. 66
Figura 20: Sinal de corrente e tensão quando o jato de plasma opera com (a) Ar: o valor de tensão é de 30 kV pico a pico, corrente elétrica de 6,40 mA e potência de 1,6 W e, (b) He: o valor de tensão é de 30 kV pico a pico, corrente elétrica de 1,62 mA e potência de 0,8 W. 67
Figura 21- (a) Espectros de linha de emissão para hidrogênio, mercúrio e neônio; (b) O espectro de absorção para hidrogênio. 68
Figura 22- Classe MeasuredSpectra. 72
Figura 23- Fragmento do script.contendo a conversão do arquivo .txt para o arquivo .csv. 75
Figura 24- Ajuste da curva experimental (azul escuro) com a simulada (azul clara). 76
Figura 25- Elementos da pasta massiveoes_automation. 77

Figura 26- Fibra óptica posicionada em uma das saídas frontais do Tubo T de Montgomery. O APPJ é transferido ao tubo por meio de uma sonda nasoenteral de medida 10 Fr (diâmetro externo de 3,33 mm) até a saída transversal do tubo T de Montgomery, por onde o plasma é inserido. 78
Figura 27- Pluma de plasma formada com gás de trabalho Ar (a) externo ao tubo T de Montgomery; (b) no interior do Tubo T de Montgomery por meio de sua saída transversal. 79
Figura 28- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 08 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 80
Figura 29- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 10 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 81
Figura 30- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 12 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 81
Figura 31- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 14 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 82
Figura 32- Pluma de plasma formada com gás de trabalho He (a) externo ao tubo T de Montgomery; (b) no interior do Tubo T de Montgomery por meio de sua saída transversal. 83
Figura 33- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 08 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 84
Figura 34- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 10 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 84
Figura 35- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 12 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 85
Figura 36- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de Montgomery de tamanho 14 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min. 85

Figura 37- Temperaturas Rotacionais obtidas para os tubos T de Montgomery tamanhos 10, 12 e 14 foram obtidos a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Enquanto para o tubo tamanho 08 foram obtidas considerando as moléculas diatômicas de OH. Todos os valores foram determinados através da automatização do MassiveOES, considerando as diferentes vazões do gás Ar. 87
Figura 38- Temperaturas Rotacionais obtidas para os tubos T de Montgomery foram obtidos a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Todos os valores foram determinados através da automatização do MassiveOES, considerando as diferentes vazões do gás He. 88
Figura 39- Temperaturas Vibracionais obtidas a partir das moléculas diatômicas de N_2 considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Os valores foram determinados através da automatização do MassiveOES, considerando as diferentes vazões do gás Ar e para os tubos de Montgomery tamanhos 10, 12 e 14. 90
Figura 40: Temperaturas Vibracionais obtidas a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Os valores foram determinados através da automatização do MassiveOES, considerando as diferentes vazões do gás He. 91

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas. 29
Quadro 2- Lista de algumas espécies reativas de oxigênio e nitrogênio..... 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação do plasma..... 31
Tabela 2- Potenciais de oxidação de espécies oxidantes formadas pelo plasma frio. 56
Tabela 3- Dimensões do Tubo T de Montgomery..... 63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada (Alternating Current)
APNP-J	Jatos de plasma em pressão atmosférica em não equilíbrio térmico (Atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets)
APPJs	Jatos de plasma em pressão atmosférica (Atmospheric Pressure Plasma Jet)
DBD	Descarga por barreira dielétrica (Dielectric Barrier Discharge)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (Charge-Coupled Device)
DC	Corrente contínua (Direct Current)
FWHM	Largura a meia altura (Full Width at Half Maximum)
GUI	Interface gráfica do usuário (Graphical User Interface)
HF	Alta frequencia (High Frequency)
HWHM	Meia largura a meia altura (Half Width at Half Maximum)
LTE	Equilíbrio térmico local (Local Thermodynamic Equilibrium)
NIST	National Institute of Standards and Tecnology
NTP	Plasma não térmico (Nonthermal plasma)
OES	Espectroscopia de emissão óptica (Optical Emission Spectrometry)
PDMS	DimetilPolissiloxano (PolyDiMethylSiloxane)
PVC	Policloreto de vinila (PolyVinyl Chloride)
RF	Radiofrequencia (Radio-Frequency)
RNS	Espécies reativas de nitrogênio (Reactive Nitrogen Species)
RONS	Espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (Reactive Oxygen and Nitrogen Species)
ROS	Espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species)
UNESP	Universidade Estadual Paulista

LISTA DE SÍMBOLOS

λD	Distância de Debye
ε_0	Permissividade no vácuo
K_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura eletrônica do plasma
n_e	Densidade de elétrons
T_i	Temperatura dos íons
T_g	Temperatura do gás
T_{rot}	Temperatura rotacional
T_{vib}	Temperatura vibracional
V_b	Tensão de ruptura do gás
d	Distância entre os eletrodos
p	Pressão
γ	Coeficiente de emissão secundária de elétrons do cátodo
v'	Estado vibracional inferior
v''	Estado vibracional superior
f_{plasma}	Frequência do plasma
$f_{colisões}$	Frequência de colisões
Ar	Átomo de argônio
He	Átomo de hélio
N_2	Nitrogênio molecular
O_2	Molécula de oxigênio
OH	Molécula de Hidroxila

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** **21**
1.1 OBJETIVOS 22
1.1.1 Objetivos específicos 23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA **24**
2.1 PLASMA 24
2.1.1 Introdução ao plasma 24
2.1.2 Definição 25
2.1.3 Geração do plasma 27
2.1.4 Classificação 30
2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES 33
2.3 PLASMAS EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA 36
2.3.1 Descarga corona 38
2.3.2 Descarga com barreira dielétrica 39
2.3.3 Jato de Plasma 42
2.3.3.1 Jatos sem dielétrico 43
2.3.3.2 Jatos de plasma DBD 44
2.3.3.3 Jatos de plasma tipo DBD 46
2.3.3.4 Jatos de plasma tipo corona (jatos SE) 47
2.4 ESPECTROSCOPIA 48
2.4.1 Espectroscopia de Emissão Óptica (OES) 48
2.4.2 Espectros atômicos 49
2.4.3 Espectros moleculares 50
2.4.4 Espectrômetro 50
2.4.5 Alargamento de linha 52
2.5 ESPÉCIES REATIVAS 54
2.6 MASSIVEOES 56
2.7 EFEITOS DOS PARÂMETROS TÉRMICOS NO PLASMA 57
2.7.1 Temperaturas rotacionais e vibracionais 58
2.7.2 Estados excitados comumente usados para determinação da temperatura do gás por OES 59
2.8 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN 60

2.9 TUBO T DE MONTGOMERY 61
3 METODOLOGIA 65
3.1 JATO DE PLASMA DE TUBO LONGO 65
3.1.1 Fonte de tensão pulsada de baixa taxa de repetição 67
3.2 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO 68
3.2.1 Espectroscopia de emissão óptica do plasma 68
3.2.1.1 Espectrômetro ótico AvaSpec-ULS2048X64T 69
3.3 LINGUAGEM PYTHON 70
3.3.1 Características da linguagem 71
3.3.2 Programação orientada a objetos 72
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 74
4.1 AUTOMATIZAÇÃO DO MASSIVEOES 74
4.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA DAS DESCARGAS 77
4.2.1 Espectros com argônio 78
4.2.2 Espectros com hélio 82
4.3 ESTUDO DAS TEMPERATURAS 86
5 CONCLUSÃO 92
REFERÊNCIAS 94
APÊNDICE A – Código Fonte 100

1 INTRODUÇÃO

O plasma não térmico, também conhecido como plasma de baixa temperatura ou fora de equilíbrio, vem sendo utilizado em muitas áreas da tecnologia moderna e em diversas aplicações, como na área de processamento de materiais, controle de poluição, esterilização, desinfecção, biomedicina, entre outras. Dessa maneira, o uso de plasma não térmico é percebido como sendo central em muitas áreas da tecnologia (GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006).

O estudo de plasmas frios tem conquistado um papel de magnitude nos últimos anos e isso acontece devido à necessidade de substituir sistemas de vácuo caros por outros mais simples, levando a um maior rendimento e redução de custos. Apesar de estudos envolvendo o uso de plasmas frios estarem em ascensão, seus obstáculos mais desafiadores envolvem sua produção, sua estabilidade e seu controle (GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006).

Um plasma pode ser gerado através de descargas elétricas quando ela fornece energia suficiente a um gás neutro para causar a produção de carga, que é atingida através dos processos de ionização ou fotoionização, ou seja, quando elétrons ou fótons com energia suficiente colidem com os átomos neutros ou outras moléculas. No processo de ruptura do gás, na presença de um campo elétrico externo, os elétrons e outras partículas carregadas aceleram sob esse campo elétrico e transferem sua energia através de colisões para outras partículas e átomos. Essas descargas autossustentadas atuam como fonte de partículas carregadas, íons, espécies reativas, radicais, assim como fonte de radiação (ultravioleta, infravermelho e visível), onde muitas das quais apresentam propriedades biocidas documentadas (GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006).

Pesquisas envolvendo jatos de plasma frio em pressão atmosférica (C-APPJs) têm chamado a atenção por suas características. Diferentemente das descargas por barreira dielétrica (DBD) e descarga corona, os C-APPJs permitem a geração de plumas de plasma em espaços abertos, ou seja, não fica confinado na região entre os eletrodos, implicando em uma aplicação de plasma em amostras de diferentes formatos e tamanhos (NISHIME, 2015; XIONG *et.al.*, 2009). Outra característica relevante é que, normalmente, os C-APPJs estão sob condições extremas de não equilíbrio (XIONG *et.al.*, 2009), situação em que a temperatura do elétron (T_e) é muito maior que a temperatura do gás (T_g), podendo ser tão baixa quanto a temperatura ambiente (XIONG *et.al.*, 2009). Essas características fazem com que a utilização de jatos de plasma frio seja vantajosa em aplicações biomédicas, assim como nas áreas envolvendo descontaminação de alimentos e equipamentos, esterilização de

instrumentos clínicos, inativação de agentes patogênicos, coagulação de sangue, entre outros (LAROUSSI, 2002; LIU et al. 2014; NISHIME, 2015).

Para examinar a aplicabilidade dos C-APPJs na área de biomedicina é de fundamental relevância conhecer suas características. A utilização de ferramentas de diagnóstico busca investigar quais são as espécies geradas neste meio e suas propriedades. Nesse âmbito, a Espectroscopia de Emissão Óptica (OES) é uma técnica comumente utilizada. A OES é considerada uma técnica não invasiva, ou seja, não precisa existir contato direto com a região de processo e, além disso, seus resultados são obtidos atendendo assim, as necessidades deste estudo.

As propriedades biocidas das descargas de gás despertam o interesse desses plasmas em aplicações biomédicas. Neste trabalho, um jato transferido de plasma DBD foi produzido no interior de um tubo T de *Montgomery* (tubo T), revestido com papel alumínio em diferentes arranjos, variando o fluxo e tipo de gás de trabalho, assim como o diâmetro do tubo T. A finalidade dessa aplicação é identificar, através da OES, as espécies geradas em um APPJ utilizando hélio (He) e argônio (Ar) como gases de trabalho em diferentes vazões e, também analisar as temperaturas rotacionais (T_{rot}) e vibracionais (T_{vib}) a partir dos espectros experimentais. As temperaturas foram adquiridas utilizando a ferramenta *MassiveOES*, que foi adaptada a partir da automatização do seu código fonte original, utilizando rotina computacional em linguagem *Python*.

Este estudo está dividido em cinco capítulos, onde no capítulo inicial serão apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho. Em seguida será discutida a fundamentação teórica utilizada para esse estudo. No capítulo três é apresentada a metodologia necessária para que o estudo fosse realizado, assim como a instrumentação empregada para a obtenção dos resultados e, nos capítulos seguintes são apontados os resultados das análises e a conclusão desse estudo.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo automatizar a ferramenta *MassiveOES* de acordo com as necessidades da pesquisa realizada no Laboratório de Plasma e Aplicações da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - campus de Guaratinguetá. Essa ferramenta realiza o cálculo das temperaturas rotacionais e vibracionais através do ajuste de espectros experimentais com espectros de moléculas diatômicas simuladas através da espectroscopia de emissão óptica. Para isso, rotinas computacionais em linguagem *Python* foram

desenvolvidas de modo a possibilitar que valores das temperaturas sejam obtidos de maneira direta, a partir do arquivo gerado pelo próprio espectrômetro. Este trabalho tem a intenção de identificar as espécies formadas na superfície do tubo T de *Montgomery* após a aplicação do jato transferido de plasma frio em pressão atmosférica no seu interior. Os dados experimentais foram coletados a partir da variação dos seguintes parâmetros: tipo de gás de trabalho, diferentes vazões desse gás e do diâmetro do tubo T de *Montgomery*, a fim de determinar as condições ótimas de tratamento.

1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver rotinas computacionais em linguagem *Python* que possibilitem a obtenção dos valores das temperaturas de maneira simples e direta, a partir do arquivo gerado pelo próprio espectrômetro, automatizando uma ferramenta já existente, segundo as necessidades do grupo de pesquisa;
- Investigar e identificar as linhas atômicas em um espectro oriundo da OES consultando o banco de dados de linhas atômicas do *National Institute of Standards and Tecnology* (NIST);
- Proceder a caracterização do plasma;
- Determinar as melhores condições de tratamento para o tubo T de *Montgomery*, que é utilizado em aplicações biomédicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PLASMA

2.1.1 Introdução ao plasma

Na natureza existem várias formas de plasma que no decorrer dos anos despertaram o desejo e interesse pelo seu estudo. Com isso, eles têm sido explorados em diferentes campos para diversos propósitos e, um fator determinante para o sucesso dessas aplicações, vem da tentativa de gerar esses gases ionizados. No decorrer da história, alguns eventos são classificados como importantes a respeito do plasma (BUSCO, 2020), destacando-se:

1 - O primeiro plasma artificial foi gerado pelo físico alemão Johann Heinrich Wilhelm Geissler em 1857 através da criação do tubo fluorescente, batizado de tubo de *Geissler*;

2 - Alguns anos depois, em 1879, William Crookes criou o primeiro tubo catódico, onde ele observou que o gás rarefeito, exposto à alta voltagem entre dois eletrodos, emitia uma luz fraca no cátodo. Na percepção de Crookes, o gás rarefeito dentro do tubo, ao ser exposto a uma alta voltagem, se encontrava em um estado físico peculiar, o qual ele descreveu como o quarto estado da matéria ou "matéria radiante". Como os gases quase não possuem forças interatômicas ou intermoleculares e por serem formados por átomos ou moléculas neutras, eles são considerados isolantes elétricos perfeitos. Como Crookes não sabia que a luz ocorria devido aos elétrons que fluíam do cátodo, ele os chamou de "raios catódicos";

3 - Em 1889, Friedrich Paschen expos os gases a um alto campo elétrico para verificar a perda da propriedade isolante dos gases. O campo elétrico era formado entre dois eletrodos planares e, ao realizar o estudo, ele observou o que ele batizou de "tensão de ruptura". Paschen definiu a tensão de ruptura como sendo a tensão mínima necessária para gerar uma descarga no gás, onde ele diz que ela depende de dois fatores: pressão do gás e da distância entre os dois eletrodos. Paschen relatou que a geração de arco ocorre devido à ionização do gás com consequente perda da propriedade isolante;

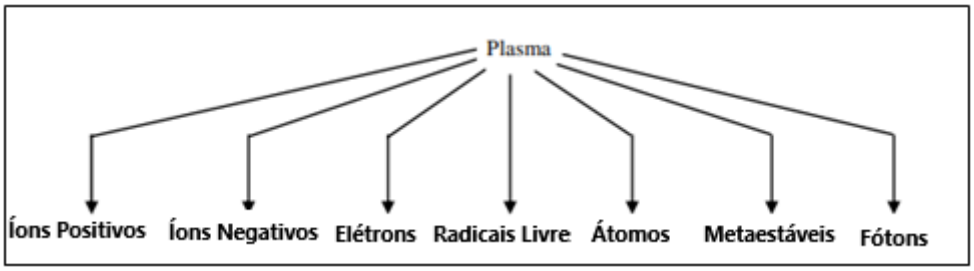
4 – Em 1928, Irving Langmuir descreveu o estado do gás rarefeito quando ele é exposto a uma alta voltagem entre dois eletrodos. Langmuir escreveu que, exceto próximo aos eletrodos, o gás ionizado é composto de uma mistura igual de íons e elétrons e propôs a utilização do termo plasma para este estado da matéria.

2.1.2 Definição

A primeira definição de plasma foi feita por Langmuir, que descreveu o plasma como um gás ionizado contendo íons, elétrons, partículas neutras, radicais, espécies excitadas (Figura 1) com uma carga aproximadamente igual como um todo, dessa forma, entende-se que plasma é um gás ionizado com quase neutralidade (NISHIME, 2015; FRIDMAN, 2008). Estar ionizado significa que pelo menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula, dessa maneira esse átomo ou molécula é convertido em íons carregados positivamente (FRIDMAN, 2008). Como quase neutralidade compreende-se que as concentrações de partículas carregadas positivamente (íons positivos) e partículas carregadas negativamente (elétrons e íons negativos) são balanceados.

As cargas elétricas livres, que são aquelas fracamente ligadas aos núcleos atômicos do material, contribuem para que o plasma seja eletricamente condutor (TABARES, 2021; FRIDMAN, 2008). Essas cargas elétricas livres correspondem aos elétrons e íons, que torna o plasma eletricamente condutor, internamente interativo e capaz de responder rapidamente a campos eletromagnéticos (FRIDMAN, 2008). Portanto, em uma escala macroscópica, os plasmas são eletricamente neutros, uma vez que o número de cargas positivas e negativas é semelhante (TABARES, 2021).

Figura 1- Composição do plasma.



Fonte: Adaptado de Nehara; Kumar; Dwivedi (2008).

Uma condição da química do plasma é que os gases sejam apenas parcialmente ionizados. O grau de ionização, em outros termos, a razão de densidade de principais espécies carregadas para o gás neutro está no intervalo 10^{-7} a 10^{-4} (FRIDMAN, 2008).

Uma das propriedades mais importantes de um plasma é sua capacidade de manter o equilíbrio das suas cargas e, assim, o plasma tem uma tendência de permanecer eletricamente neutro. Quando as densidades de carga do plasma sofrem alguma desarmonia, as forças eletrostáticas são geradas de forma que sua condição de neutralidade é restabelecida. Embora

essa propriedade seja relevante, para que um determinado meio seja classificado como plasma, alguns critérios devem ser atendidos (NISHIME, 2015; SOUZA, 2012):

Critério 1: <u>Comportamento de grupo</u>: um plasma deve ser capaz de blindar os potenciais elétricos aplicados a ele. Esse é um parâmetro importante para a descrição de um plasma, conhecido como comprimento de *Debye* (relação 1). Essa é a distância limite sob a qual o campo elétrico gerado por uma partícula carregada é sentido por outra, ou seja, os portadores de carga do plasma se arranjam em torno de fontes de potencial de maneira que limitam o efeito do potencial elétrico em cargas que se encontram mais afastadas. Cada partícula tem sua esfera de *Debye* e, fora dela, as cargas não são influenciadas. Assim, a distância de *Debye* é responsável por criar uma região de interação entre as cargas e, para haver essa interação, as partículas carregadas devem estar próximas o suficiente uma da outra. Quando as partículas carregadas se interagem, uma blindagem ao campo elétrico é gerada com uma distância da ordem da distância de *Debye;*

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T}{n e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

Nesta fórmula, λD é a distância de *Debye*, ε_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo, kB é a constante de Boltzmann, T é a temperatura eletrônica do plasma, n é a densidade de elétrons no plasma, e e é a carga do elétron. Percebemos que λD depende apenas da temperatura eletrônica (T) e da densidade de elétrons (n), visto que são as únicas variáveis presentes na fórmula.

Critério 2: <u>Quase neutralidade</u>: A distância de *Debye* deve ser muito menor se comparada ao tamanho total do plasma, assim, se o plasma tiver comprimento L:

$$\lambda_D \ll L \qquad (2)$$

Com isso, é possível garantir que as interações do interior do plasma sejam mais importantes que aquelas que ocorrem nas bordas, onde existem os efeitos de borda (NISHIME, 2015).

Uma vez que a blindagem é resultado de um comportamento coletivo dentro da esfera de Debye, é preciso que o número de portadores dentro dessa esfera também seja suficientemente grande. Estima-se a quantidade de portadores dentro da esfera de Debye por meio da relação (3):

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi {\lambda_D}^3 \qquad (3)$$

Critério 3: <u>Interações eletrostáticas</u>: Quando um plasma é instantaneamente perturbado, surgem campos elétricos internos que induzem o movimento das partículas para a restauração da neutralidade. Esses movimentos ocorrem com uma frequência característica, chamada frequência de plasma (relação 4):

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Colisões com partículas neutras tendem a amortecer essas oscilações coletivas e gradualmente diminuir suas amplitudes. Para que essas colisões não afetem o comportamento coletivo do plasma, é essencial que a frequência de colisões entre elétrons e partículas neutras seja menor que a frequência de plasma, isto é:

$$\frac{\omega_p}{2\pi} = f_{plasma} > f_{colisões} \quad (5)$$

Em outras palavras, as interações eletrostáticas devem ser dominantes no meio. A frequência do plasma deve ser maior que a frequência de colisões entre elétrons e partículas neutras.

2.1.3 Geração do plasma

Acredita-se que futuramente alguns medicamentos poderão ser ineficazes para o uso clínico e a causa dessa ineficiência é associada pela crescente resistência bacteriana aos antibióticos existentes (IVANKOY *et al.*, 2022). Prevendo isso, o desenvolvimento de métodos que sejam seguros para o tratamento de diversas enfermidades, inclusive um método de tratamento não medicamentoso é tido como significativo. Os tratamentos alternativos aos medicamentosos, como àqueles a base de plasma, é uma alternativa para a resistência bacteriana e é demandado para o bem-estar da humanidade (IVANKOY *et al.*, 2022).

A geração do plasma em laboratório se dá pela aplicação de energia a um gás. Essa energia pode ser proveniente de natureza diversa e ela é aplicada com o intuito de reorganizar a estrutura eletrônica das espécies (átomos, moléculas) e produzir espécies e íons excitados (TENDERO *et al.*, 2006).

Diferentes processos podem ser utilizados para a geração do plasma (SOUZA, 2012), sendo estes intermediados pelo:

- Aumento de temperatura: a medida em que o calor é fornecido ao gás molecular a energia cinética das moléculas aumentam de forma com que a intensidade das colisões também aumente. Em determinado momento, a transferência de energia se torna suficientemente grande a ponto de dissociar as moléculas em átomos. Aumentando ainda mais a temperatura, a crescente fração de átomos pode "tirar" um elétron de outro átomo por meio de ionizações térmicas;
- Fotoionização: os átomos de gás neutro absorvem fótons com energia igual ou maior que sua energia de ionização e;
- Descarga elétrica: um campo externo é aplicado a um gás e esse campo faz com que os elétrons livres sejam acelerados a energias elevadas de maneira que ionizam outros átomos por colisões.

Os plasmas atmosféricos que foram utilizados nesse estudo foram gerados a partir da descarga elétrica. Sabe-se que no plasma gerado a partir de descargas elétricas o campo elétrico é o responsável pela transmissão de energia aos portadores de carga. Dessa forma, os elétrons convertem essa energia em energia cinética, que então é transmitida para as espécies neutras do gás por colisões (NISHIME, 2015; TENDERO *et al.*, 2006). As colisões seguem leis probabilísticas e podem ser divididas entre elásticas e inelásticas (NISHIME, 2015; BRAITHWAITE, 2000, *apud* TENDERO *et al.*, 2006).

- Colisões elásticas: As energias cinéticas da partícula neutra e do elétron são conservadas;
- Colisões inelásticas: quando a energia cinética de uma das partículas é transformada em energia interna para outra. As colisões modificam a estrutura eletrônica das espécies neutras. Isso resulta na criação de espécies ou íons excitados se as colisões forem energéticas

Em descargas elétricas, o que predomina são as colisões elásticas envolvendo os elétrons e as partículas do gás. Ao acontecer uma colisão, apesar da velocidade dos elétrons permanecerem aproximadamente constantes, sua direção é alterada, esse fato acontece devido a grande diferença de massa das partículas. Contudo, as partículas mais pesadas são pouco afetadas pela colisão e por isso conservam sua energia. Como esse comportamento acontece com as partículas mais pesadas, é preciso descrever os diferentes tipos de colisões

inelásticas, para que assim seja possível a melhor compreensão da formação do plasma (NISHIME, 2015). As variadas colisões inelásticas são listadas e descritas no quadro 1.

Quadro 1-Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas.

N°	Nome	Reação	Descrição
1	Excitação	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Elétrons energéticos excitam átomos e moléculas.
2	Desexcitação	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Átomos e moléculas excitadas emitem radiação ao retornarem ao estado fundamental.
3	Ionização	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$	Elétrons energéticos ionizam espécies neutras por meio da liberação de um elétron.
4	Dissociação	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	A colisão do elétron com a molécula leva a sua dissociação sem a formação de íons.
5	Dissociação por ligação de elétron	$e + A_2 \rightarrow A^- + A + e$	Íons negativos são formados quando elétrons livres se ligam a espécies neutras.
6	Ionização dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$	Produção de íons negativos por meio de ionização dissociativa.
7	Dissociação Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Uma espécie metaestável dissocia uma espécie neutra.
8	Ionização Penning	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	Uma espécie metaestável ioniza uma espécie neutra.
9	Ionização elétron-metaestável	$e + A^* \rightarrow 2e + A^+$	Um átomo metaestável é ionizado por meio da colisão com um elétron.
10	Troca de carga	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	A carga de um íon é transferida a uma espécie neutra por meio de colisão.
11	Recombinação de íons	$A^- + A^+ \rightarrow AB$	Dois íons se recombinam formando uma molécula.
12	Recombinação elétron-íon	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	O plasma perde partículas carregadas pela recombinação de cargas opostas.
13	Recombinação íon-íon	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	A recombinação de dois íons ocorre em uma colisão de três corpos.

Fonte: Nishime (2015).

Em um plasma, o processo mais comum é a ionização por impacto de elétrons, descrito na tabela 1, n° 3 (NISHIME, 2015; FRIDMAN, 2008). Nesse processo, o elétron primário (e) remove um elétron de um átomo neutro (A) resultando na produção de um íon positivo (A^+) e na liberação de dois elétrons (2e). Esses elétrons resultantes funcionam como gatilhos para outros dois novos processos de ionização e, essa multiplicação de processos sustenta a descarga. A luz emitida pelo plasma ocorre devido a processos de relaxamento de átomos e moléculas excitadas.

Um processo que também é comum, é o processo de excitação (N°1 na tabela 1). Esse processo faz com que um elétron ligado seja excitado para um estado de energia maior. O átomo que tem seu elétron excitado recebe o nome de átomo metaestável, que é simbolizado através de um asterisco à direita da sua sigla. Uma característica desse processo é o impacto de elétrons, que é relevante por permitir que outros dois processos de ionização aconteçam: a ionização Penning e a ionização elétron-metaestável (NISHIME, 2015). Já o processo de desexcitação (n° 2 da tabela 1) levam ao decaimento do nível de energia e, consequentemente da emissão de um fóton (NISHIME, 2015).

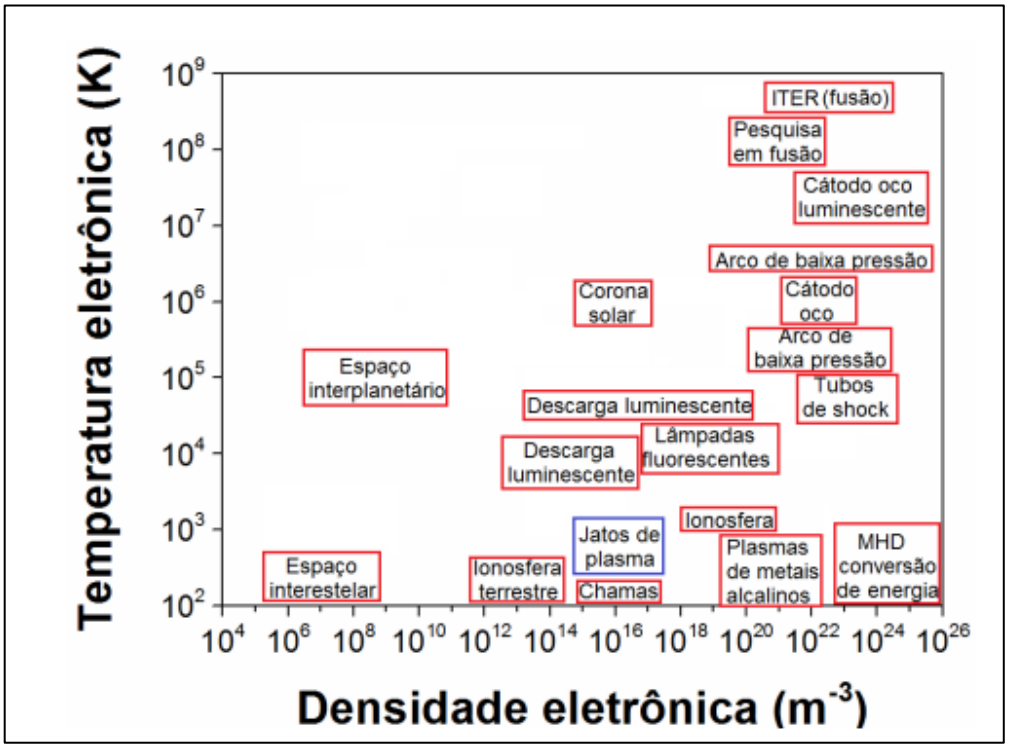
2.1.4 Classificação

Os plasmas podem ser declarados como plasmas de baixa ou alta temperatura. O uso de plasmas térmicos (plasmas de alta temperatura) se deu principalmente pelo setor aeronáutico e foram amplamente industrializados. Já as tecnologias de plasma frio (plasma de baixa temperatura) tiveram seu uso na microeletrônica, mas como o custo dos equipamentos a vácuo eram altos sua implantação foi limitada (TENDERO *et al.*, 2006).

Dependendo do fornecimento de energia e das quantidades de energia transferidas para o plasma, as propriedades do plasma podem ser alteradas, tanto em termos de densidade eletrônica ou temperatura (TENDERO *et al.*, 2006), conforme pode ser verificado na Figura 2. Estas propriedades permitem que o plasma possa ser rotulado em dois grupos.

De maneira genérica, os plasmas podem ser separados em dois grupos principais: plasmas de alta temperatura e plasmas de baixa temperatura (NEHRA; DWIVEDI, 2008; NISHIME, 2015). Os plasmas de alta temperatura são referidos como plasmas quentes, pois são totalmente ionizados, como os plasmas de fusão a laser. Enquanto os plasmas de baixa temperatura pode ser dividido em outros dois grupos, conforme apresentados na tabela 1.

Figura 2- Classificação do plasma quanto a sua temperatura eletrônica e densidade de elétrons.



Fonte: Nishime (2015).

A Tabela 1 estabelece uma relação entre a temperatura dos elétrons (T_e), temperatura dos íons (T_i) e temperatura das partículas pesadas ou temperatura do gás (T_g), classificando o plasma como sendo de alta ou baixa temperatura. Através dessa classificação é possível caracterizar o plasma segundo seu nível de energia, sua temperatura e seu grau de ionização

Tabela 1- Classificação do plasma.

	Plasmas de alta temperatura	**Plasmas de baixa temperatura**	
		Térmico	**Não-térmico**
Propriedades	$T_e \approx T_i \approx T_g$ $T_g = 10^6 – 10^8$ K $n_e \geq 10^{20}$ m^{-3}	$T_e \geq T_i \approx T_g$ $T_g \leq 10^4$ K $n_e \geq 10^{20}$ m^{-3}	$T_e >> T_i \approx T_g$ $T_g = 300 – 10^3$ K $n_e \approx 10^{13}$ m^{-3}
Exemplos	Plasmas de fusão a laser.	Plasmas de arco, tochas de plasma	Descarga corona, DBD, APPJ

Fonte: Nishime (2015).

Os plasmas de alta temperatura se encontra em equilíbrio térmico entre todas as espécies do plasma, ou seja, a temperatura dos elétrons e das partículas pesadas que o compõem é a mesma ($T_e \approx T_i \approx T_g$). Um plasma quente é criado quando o gás é exposto a

uma elevada quantidade de energia, resultando em um aquecimento das espécies neutras. Quando esse aquecimento das espécies neutras acontece, todas as espécies do meio, como elétrons, íons e partículas neutras atinge um estado de equilíbrio térmico (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; NISHIME, 2015). Este tipo de plasma apresenta elevado grau de ionização.

Para que um plasma seja considerado térmico, é importante salientar que os gradientes locais de certas propriedades como, temperatura e densidade, devem ser baixos para que as partículas do plasma atinjam o equilíbrio, ou seja, o tempo de difusão de determinada partícula deve ser próximo ou maior que o tempo que esta partícula precisa para atingir o equilíbrio. Para plasmas térmicos, a temperatura dos elétrons é próxima ou igual à temperatura dos íons e espécies neutras (SOUZA, 2012 *apud* NISHIME, 2015, p.21).

Os plasmas de baixa temperatura possuem temperaturas mais baixas e são parcialmente ionizados. Como observado pela Tabela 1, o plasma de baixa temperatura pode ser subdividido em dois grupos, os plasmas térmicos ou plasmas em quase equilíbrio termodinâmico, que está em estado de equilíbrio térmico local (LTE) e os plasmas não térmicos (NTP), também chamado de plasma fora de equilíbrio termodinâmico ou plasma frio (NISHIME, 2015; NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; TENDERO *et al.*, 2006). Os plasmas de baixa temperatura em LTE demandam que tanto as reações químicas quanto as transições sejam governadas por colisões e, também, que outras condições sejam obedecidas.

O plasma de baixa temperatura em NTP tem despertado o interesse em aplicações químicas diversas, já que a temperatura do gás (T_g) é próxima a temperatura do ambiente, o que possibilita seu uso em aplicações biomédicas. Esse plasma é caracterizado pela "discrepância entre as energias relacionadas a diferentes partículas e diferentes graus de liberdade" (DIAMANTARA, 2017). Como em qualquer gás, a temperatura no plasma é determinada pelas energias médias do plasma (neutro e carregado) e seus graus de liberdade relevantes (translacional, rotacional, vibracionais e os relacionados à excitação eletrônica) (FRIDMAN, 2008). Normalmente, quando o plasma frio é utilizado, é estabelecida uma relação entre suas diferentes temperaturas, onde considera-se que a temperatura do elétron (T_e) é a mais alta do sistema que é muito maior que a temperatura dos íons (T_i). Entretanto a temperatura dos íons pode ser dividida em temperatura vibracional (T_{vib}) e temperatura rotacional (T_{rot}). As menores temperaturas do plasma frio se referem as espécies rotacionais e a temperatura das partículas pesadas remanescentes do gás, que se encontram em equilíbrio ($T_e >> T_{vib} > T_{rot} \approx T_g$). Apesar da elevada temperatura dos elétrons, a temperatura do gás permanece próxima a temperatura ambiente (DIAMANTARA, 2017).

Plasmas não térmicos geralmente são gerados em baixas pressões ou em níveis mais baixos de potência, ou em diferentes tipos de sistemas de descarga pulsada. Os aspectos de engenharia e áreas de aplicação são bastante diferentes para plasmas térmicos e não térmicos. Os plasmas térmicos operam em fluxo de gases e potências mais elevadas, enquanto os plasmas não térmicos são mais seletivos (FRIDMAN, 2008).

2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES

O termo descarga elétrica surgiu a partir da descarga de um capacitor em um circuito com um espaço entre os eletrodos (SOUZA, 2012). Posteriormente, o termo descarga passou a ser utilizado para descrever "qualquer passagem de corrente elétrica por um gás ionizado, e a qualquer processo de ionização do gás pela aplicação de campos eletromagnéticos" (RAIZER, 1991 *apud* SOUZA, 2012). Uma ruptura dielétrica do gás acontece a partir do instante em que uma voltagem suficientemente alta é aplicada e, quando isso acontece, um estado ionizado é formado (SOUZA, 2012). Ao se atingir essa tensão de ruptura, o gás perde suas propriedades dielétricas tornando-se um meio condutor (NISHIME, 2015).

Para que uma descarga seja gerada, a tensão aplicada a um gás deve exceder sua tensão de ruptura. A tensão de ruptura para gerar o plasma com uma descarga elétrica é apresentada na relação (6) e depende do espaço entre os eletrodos (d) e a pressão (p) e é dada pela lei de *Paschen*:

$$V_D = \frac{B(pd)}{ln[A(pd)] - ln\left[ln\left(1+\frac{1}{\gamma}\right)\right]} \qquad (6)$$

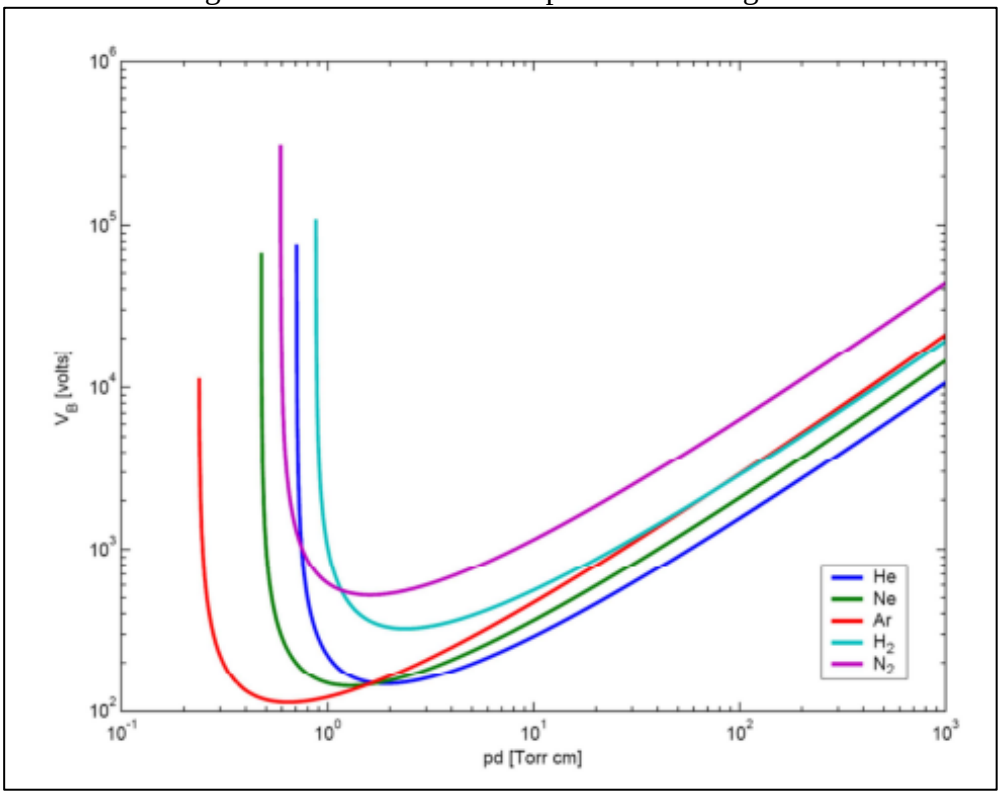
Onde: A e B são constantes experimentais e γ é o coeficiente de emissão secundária de elétrons do cátodo. A curva de *Paschen* apresenta a dependência da tensão de ruptura com o produto pd (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005 *apud* NISHIME, 2015), ou seja, a curva de *Paschen* descreve o comportamento da tensão de ruptura (tensão que permite que um gás passe a ser um meio condutor) em função da distância entre os eletrodos e a pressão do gás (SOUZA, 2012).

Para todos os gases, a curva de Paschen tem uma forma côncava para cima, indicando que há sempre um valor ideal do produto $p.d$ em que a tensão de ruptura tem um mínimo. Em ambos os lados do mínimo, a tensão de ruptura aumenta. A baixa pressão, a densidade de partículas do gás disponíveis para ionização é baixa. A altas pressões, a frequência de

colisão é alta e os elétrons não adquirem energia suficiente para ionizar o gás ao longo do diminuto caminho entre colisões (SOUZA, 2012).

A Figura 3 apresenta a curva de *Paschen*, onde podemos observar a tensão de ruptura para diferentes gases.

Figura 3- Curva de *Paschen* para diferentes gases.



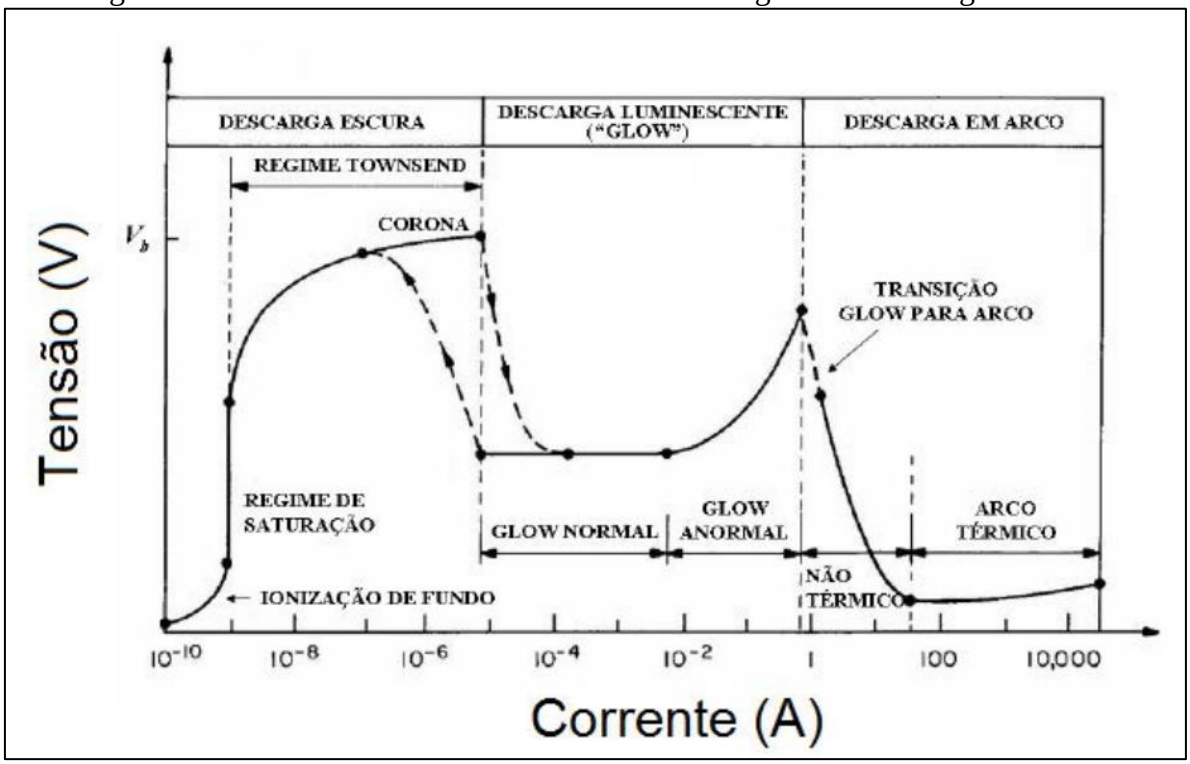
Fonte: Souza (2012).

A curva de *Paschen* permite observar a existência de uma tensão mínima de ruptura para diferentes tipos de gases, no caso das curvas mostradas na Figura 3, nota-se que o Ar possui uma tensão de ruptura menor que a tensão de ruptura do He. Considerando baixos valores de pressão e separação dos eletrodos (pd), a tensão de ruptura é alta, isso é justificado pelo fato de ocorrer poucas colisões nessas condições, necessitando então de um aumento de energia para que o plasma seja gerado (NISHIME, 2015). Em situação contrária, quando altos valores do produto pressão e separação dos eletrodos (pd) são empregados, a tensão de ruptura também é elevada, pois nessa circunstância acontece inúmeras colisões, que contribui para que as partículas percam energia rapidamente, sendo necessário aumentar a energia fornecida (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008 *apud* NISHIME, 2015). Como a tensão de ruptura é diretamente proporcional entre o produto da pressão com a distância entre os eletrodos pode-se concluir que: se a distância entre os eletrodos for fixa, a tensão de ruptura

é incrementada conforme se aumenta a pressão e, de maneira análoga, a lei de *Paschen* mostra que, para acontecer a geração de plasma em pressão atmosférica a partir de uma tensão relativamente mais baixa é necessário que a distância entre os eletrodos seja pequena (NISHIME, 2015).

As descargas elétricas, que são obtidas pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, comportam-se diferentemente em razão dos parâmetros do processo. Dependendo dos parâmetros aplicados, as descargas podem ser classificadas em diferentes regimes, esquematizado na Figura 4.

Figura 4- Curva característica corrente-tensão dos regimes de descarga elétrica.

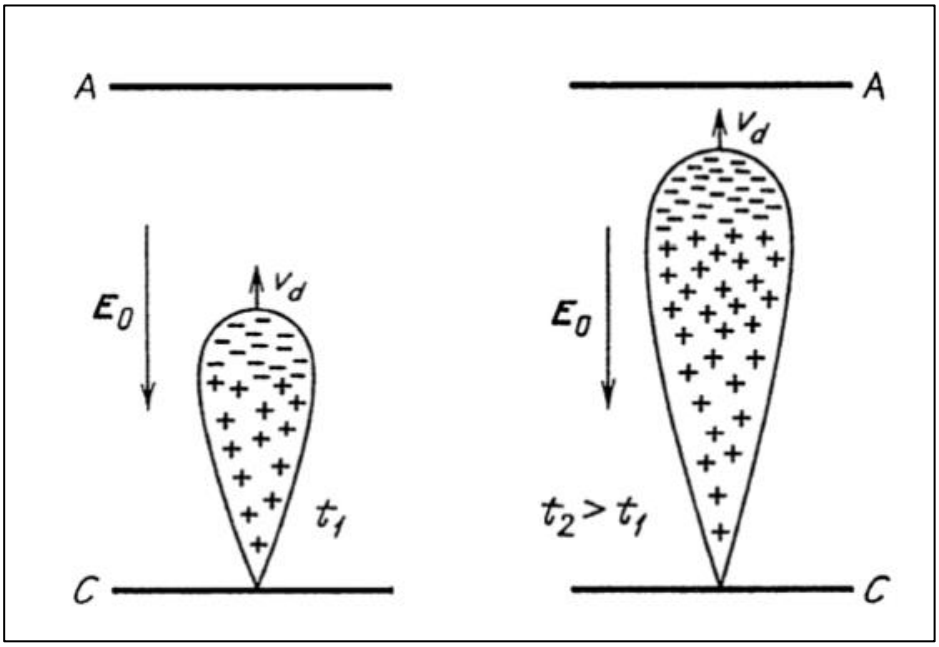


Fonte: Cardoso (2009).

As descargas *Townsend*, corona e subnormal apresentam como características uma baixa corrente e descarga escura. Nessa região, a descarga é autossustentável e acontece um fenômeno nomeado de avalanche de elétrons (ou avalanche de *Townsend*), que é o primeiro elemento de qualquer ruptura. Nela, o campo elétrico externo aplicado faz com que os elétrons sofram uma aceleração, implicando em uma crescente colisão com átomos e moléculas do gás. Cada vez mais elétrons são gerados dessas colisões, levando à geração de inúmeros íons (CARDOSO, 2009; NISHIME, 2015), processo que é exemplificado pela Figura 5.

A região da descarga luminescente normal, apresenta aumento de corrente, com pouca oscilação da tensão, deixando a resistividade do plasma muito baixa. O aumento de corrente implica num acréscimo de área recoberta pela descarga, geralmente inviabilizando processamentos de materiais causado pela não uniformidade do plasma. Com o tempo, o aumento da corrente faz com que a tensão entre no regime de descarga luminescente anormal. A descarga de arco é atingida quando os valores de corrente são muito altos, produzindo grande quantidade de calor e apresentando instabilidade (CARDOSO, 2009; NISHIME, 2015).

Figura 5- Representação do formato e da distribuição de cargas em uma avalanche de elétrons em dois momentos diferentes.



Fonte: Raizer (1991 *apud* NISHIME, 2015).

2.3 PLASMAS EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A utilização de plasmas em baixa pressão, operando em modo de descarga luminescente, despertou interesse em muitas áreas, entretanto, para que ele seja explorado é necessária uma grande demanda de recursos, uma vez que, para sua utilização, é preciso grandes equipamentos de vácuo de alto custo (NISHIME, 2015). Outras desvantagens destacadas se referem ao longo tempo que esses equipamentos levam para gerar o plasma em pressões reduzidas, e, também, a baixa densidade de partículas ativas. Devido aos fatores expostos, vê-se que “a economia e vantagem operacional de se gerar um plasma em pressão

ambiente que tenha características semelhantes a uma descarga luminescente, abre espaço para estudos de fontes de plasma em pressão atmosférica" (NISHIME, 2015, p.28).

Várias pesquisas referentes à eficácia na utilização de plasmas não térmicos para aplicações biomédicas foram publicadas e elas têm mostrado que esses plasmas são promissores para esse tipo de aplicação. Acredita-se que os plasmas não térmicos são fontes de espécies excitadas capazes de agir em microrganismos patogênicos, podendo destruí-los ou até mesmo danificar seu DNA, impedindo assim, sua multiplicação (IVANKOV *et al.*, 2022).

Em aplicações de plasma de pressão atmosférica, voltados a aplicações biomédicas, o aumento da temperatura do gás não é aceitável, portanto, algumas estratégias buscam reduzir o aquecimento do gás. Estas estratégias incluem o uso de gases nobres, fluxos de gás, tamanho reduzido do plasma (aumento da relação superfície/volume) e operação da descarga (BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017). A escolha de gases nobres, como argônio e hélio, para as aplicações de plasma justifica-se pela maior condutividade térmica e menor tensão inicial se comparado a maioria dos gases moleculares (BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017).

O plasma atmosférico frio pode ser descrito como um plasma de não equilíbrio térmico com todas as partículas pesadas próximas à temperatura ambiente. Ele também é descrito como uma fonte ajustável de espécies reativas e outros fatores físicos, capaz de propiciar efeitos bioquímicos em diversas células (YAN et al., 2022).

Várias medidas podem ser empregadas para a geração de plasmas não-térmicos à pressão atmosférica (NISHIME, 2015; SOUZA, 2012), destacando que:

1 – Os plasmas não-térmicos são favorecidos por fontes de tensão de corrente alternada (AC) ou de corrente contínua (DC) pulsada, com pulsos de curta duração. Entretanto, a utilização de tensão AC faz com que os elétrons adquiram maior energia em um curto período, devido sua maior mobilidade, enquanto as partículas pesadas mantêm sua energia mais baixa (TENDERO *et al.*, 2006).

2 – Utilizar barreiras dielétricas recobrindo os eletrodos limita o acúmulo de carga superficial, ou seja, limita a corrente da descarga viabilizando a formação de um plasma frio. O desempenho da barreira depende da escolha do material, do gás empregado e da frequência do campo.

3 – Empregar um fluxo intenso de gás. Essa medida faz com que o fluxo de gás passe a ter o controle dos valores de potência por partícula, assim como, o tempo das partículas

presentes no plasma. O fluxo contribui para o resfriamento do meio e na aniquilação ou prevenção da formação de arcos quentes.

4 – Utilizar eletrodos com geometrias pontiagudas. Acredita-se que com essa configuração o campo elétrico local é intensificado. Intensificando o campo elétrico local, a tensão de ruptura é abrandada e a descarga se estabiliza sobre a superfície do eletrodo. Todavia, o uso de eletrodos pontiagudos beneficia o surgimento de arcos, sendo necessário o monitoramento da potência aplicada.

Neste estudo será adotado aplicações de jatos de plasmas transferidos operando em baixa temperatura, o qual será focado adiante. A justificativa para essa escolha se dá porque as aplicações biomédicas são sensíveis a altas temperaturas e correntes, assim, para essas circunstâncias, é desejável que se produza plasmas não térmicos fora de equilíbrio (SOUZA, 2012).

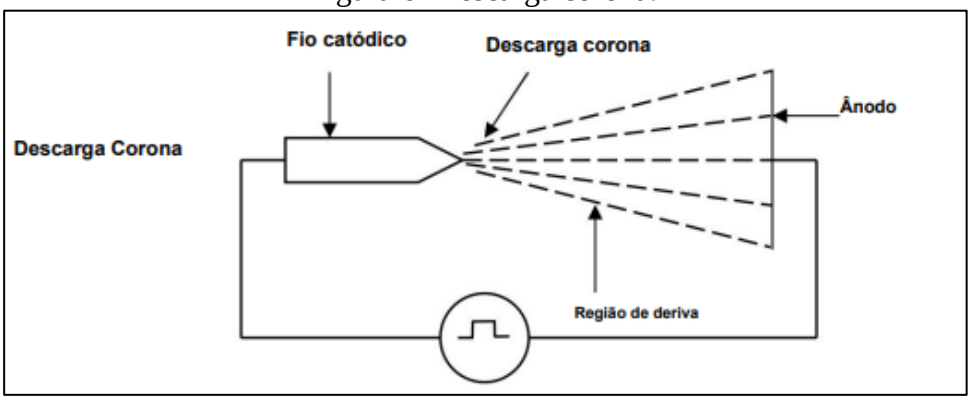
Dessa forma, é possível gerar um plasma uniforme do tipo luminescente sem a necessidade de bombas de vácuo. Dentre as configurações para se produzir um plasma estável não térmico em pressão atmosférica, destacam-se três delas: descarga corona, descarga com barreira dielétrica e jato de plasma.

2.3.1 Descarga corona

A primeira configuração utilizada para gerar plasma não térmico em pressão atmosférica foi a descarga corona (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008 *apud* NISHIME, 2015). Este tipo de descarga tem como característica a utilização de um par de eletrodos assimétricos, como por exemplo, a combinação de um eletrodo pontiagudo e um eletrodo plano ou um eletrodo cilíndrico com um fio metálico localizado em seu eixo (NISHIME, 2015), isto é, um dos eletrodos possui um pequeno diâmetro enquanto o outro deve ter uma extensão maior do que o primeiro. As coronas (Figura 6) são definidas como descargas não uniformes que se desenvolvem na região próxima ao eletrodo pontiagudo se estendendo em direção ao eletrodo planar (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008 *apud* NISHIME, 2015).

As descargas corona são descritas como descargas elétricas que ocorrem à pressão atmosférica ou a pressões próximas a ela, que são acionadas quando uma alta diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos diferentes e de baixa potência (MONTEIRO *et al.*, 1996).

Figura 6- Descarga corona.



Fonte: Nehara; Kumar; Dwivedi (2008).

Dependendo da polaridade do campo elétrico a coroa pode ser classificada como positiva ou negativa. “Diz-se que a coroa positiva tem o eletrodo com a curvatura mais forte conectado à saída positiva da fonte de alimentação e uma coroa negativa quando esse eletrodo está conectado ao terminal negativo da fonte de alimentação” (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008, p.59).

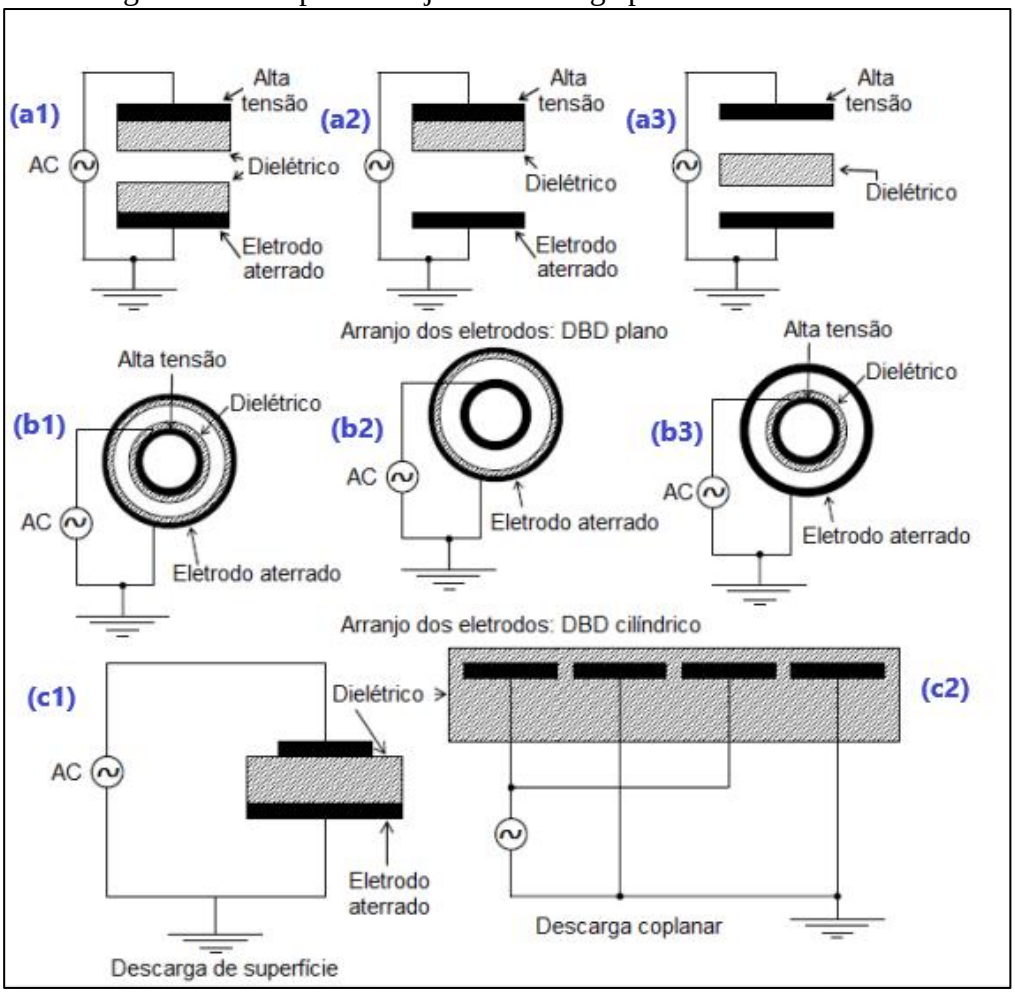
Ao redor da extremidade da ponta, a qual apresenta uma região de elevado campo elétrico, a tensão de ruptura do gás é excedida rapidamente dando origem a um plasma fracamente ionizado. Nesse processo, os elétrons gerados interagem com as moléculas gasosas originando espécies ativas como íons, radicais e moléculas excitadas (NISHIME, 2015; NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; BUZETO; CAMPOS, 2004). É sugerido que a placa plana seja recoberta com um material isolante para que a formação de arco entre os eletrodos seja prevenida (BUZETO e CAMPOS, 2004).

2.3.2 Descarga com barreira dielétrica

As descargas com barreira dielétrica são plasmas gerados em configurações contendo material isolante (dielétrico) entre os eletrodos (BRANDENBURG, 2017; KOSTOV *et al.*, 2009; GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006). A descarga com barreira dielétrica pode ser caracterizada como uma descarga elétrica que tem sua ocorrência no espaço entre dois eletrodos metálicos em que pelo menos um eletrodo deve estar recoberto por uma barreira dielétrica (NISHIME, 2015). A principal vantagem deste tipo de descarga é que “condições de plasma fora de equilíbrio em gases de pressão atmosférica podem ser estabelecidas de forma econômica e confiável” (KOSTOV *et al.*, 2009).

Em uma DBD, quando uma alta tensão AC é aplicada aos eletrodos, o campo elétrico resultante é adequado para produzir a ionização do gás no intervalo. Os radicais, íons e elétrons produzidos são atraídos para os eletrodos de polaridade oposta e formam uma camada de carga na superfície dielétrica. Essas cargas cancelam a carga nos eletrodos de modo que o campo elétrico no intervalo cai a zero, a descarga é interrompida e a corrente é limitada. Uma corrente fraca e, portanto, uma descarga de baixa potência é alcançada (GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006).

Figura 7- Principais arranjos da descarga por barreira dielétrica.



Fonte: Adaptado de Nishime (2015).

A presença de material dielétrico auxilia na limitação de corrente, que evita a formação de arcos e impede que a DBD opere com corrente contínua. Habitualmente, os dispositivos DBD são operados com altas tensões alternadas ou tensões pulsadas (NISHIME, 2015). A necessidade de operação com alta tensão pulsada ou alternada é devido ao caráter capacitivo do arranjo de descarga DBD (BRANDENBURG, 2017). A geometria da descarga DBD pode

ser ajustada conforme a aplicação e os principais arranjos experimentais de um reator DBD são ilustrados na Figura 7.

Os arranjos experimentais mais comuns para um reator DBD são de geometria plana e cilíndrica que geram descargas de volume, onde a descarga é produzida entre os eletrodos, Figuras 7 (a) e 6 (b). Através da Figura percebe-se que em (a1) e (b1) existem duas barreiras dielétricas, ao passo que em (a2 e 3) e (b2 e 3) somente uma barreira dielétrica é utilizada, o fato de haver uma ou duas barreiras dielétricas pode exercer um papel fundamental na produção de plasma e nos seus parâmetros (NISHIME, 2019; BRANDENBURG, 2017; NISHIME, 2015; NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008). A utilização de duas barreiras dielétricas protege os eletrodos das espécies reativas que podem ser geradas no plasma, enquanto a escolha por apenas uma barreira dielétrica pode levar a corrosão ou erosão de um ou dois eletrodos, pois nessa configuração os eletrodos ficam mais expostos a ação do plasma. Além das geometrias plana e cilíndrica, é possível ter os arranjos apresentados em (c1 e 2), respectivamente representam as descargas de superfície e coplanar.

Normalmente os reatores DBDs são operados com alta tensão AC, contudo, estudos mais recentes estenderam as aplicações com descargas pulsadas e de radiofrequência. Em qualquer uma das configurações o arranjo DBD é interpretado como um elemento capacitivo. A capacitância total entre outros fatores, depende da geometria do arranjo DBD (BRANDENBURG, 2017). A descarga da barreira dielétrica pode operar principalmente em dois regimes: filamentoso e difuso.

No regime filamentar, a ruptura dielétrica do gás leva a formação de micros descargas ou streamers. Essas micro descargas são regidas pelas ionizações e excitações atômicas e moleculares, que duram cerca de nanossegundos e que ocorrem apenas quando há variação de tensão entre os eletrodos (FANG *et al.*, 2009, KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1997). A formação das micro descargas se deve ao acúmulo de elétrons na superfície do dielétrico, sendo distribuídas uniformemente por toda sua superfície, garantindo assim um tratamento mais homogêneo. Em geral, a DBD opera em modo filamentar para a maior parte de suas aplicações por ser um regime mais estável (NISHIME, 2015).

Por outro lado, o modo difuso consiste em uma descarga homogênea, ou seja, sem a formação de filamentos. A DBD em modo difuso requer condições específicas de operação, sendo mais facilmente obtidas em gases como hélio e nitrogênio. Mudanças na configuração dos eletrodos ou mesmo pequenas variações na tensão podem levar a uma transição do regime difuso para o filamentar (NISHIME, 2015).

Embora as descargas por barreira dielétrica apresentem uma configuração simples e possam formar um volume amplo e uniforme de plasma, ela apresenta como desvantagem uma limitação no tamanho da amostra a ser tratada (NISHIME, 2019). Dessa forma, tratar amostras irregulares ou grandes é dificultoso.

2.3.3 Jato de Plasma

O jato de plasma é definido como um dispositivo capaz de gerar plumas de plasma em espaço aberto (NISHIME, 2015). O fato de que as plumas de plasma podem ser geradas em espaço aberto, possibilita que superfícies irregulares também possam ser tratadas, sem limite quanto ao seu tamanho. Nos jatos, "o plasma é formado na região dos eletrodos, que podem assumir inúmeras geometrias e arranjos diferentes, e conduzidos à região externa pelo fluxo de gás que atravessa o dispositivo" (NISHIME, 2015), o que justifica seu uso em superfícies irregulares, pois como a pluma de plasma está presente em lugares abertos, é possível manusear o jato para que ele seja direcionado onde se deseja fazer o tratamento.

Os jatos de plasma a pressão atmosférica em não equilíbrio térmico (APNP-J) têm sido estudados em diferentes configurações e podem ser classificados em quatro categorias: jatos sem dielétrico (SD), jato em descarga por barreira dielétrica, jato tipo DBD e jato com simples eletrodo (SE) (NASCIMENTO NETO, 2014). Esses jatos utilizam fundamentalmente gases nobres, entretanto um pequeno percentual de gás reativo pode ser adicionado a ele, como por exemplo, o oxigênio (O2).

Alguns parâmetros são associados às propriedades do jato de plasma, indicando sua aplicabilidade para a área biomédica (IVANKOV *et al.*, 2022), que são:

- A temperatura do gás: a temperatura deve estar próxima da temperatura corporal para que não ocorra nenhum dano aos tecidos e nem adulterem as proteínas que são expostas ao plasma. Portanto, a temperatura adequada ao jato não deve ultrapassar 42°C;
- Comprimento da pluma de plasma: esse comprimento é a distância entre a extremidade do reator até a superfície tratada. Essa distância está relacionada ao isolamento elétrico, assim, um maior comprimento é capaz de garantir que a superfície que é submetida ao tratamento não terá contato direto e, também, a probabilidade de uma quebra de alta tensão é minimizada. Com isso, no caso de

aplicações biomédicas, tem-se uma maior proteção tanto ao paciente quanto ao cuidador;

- Diâmetro do jato de plasma: quanto maior a área de contato entre plasma-superfície, menor é o tempo de tratamento. O diâmetro também está relacionado com a distribuição mais uniforme da temperatura do gás, visto que o aumento do diâmetro do jato de plasma reduz a densidade de corrente no jato, implicando na distribuição da temperatura do gás;
- Composição do plasma e a concentração de espécies reativas: ao se planejar um tratamento à base de plasma é esperado que sua composição seja capaz de causar letalidade sobre os agentes patogênicos, deve-se tomar cuidado para que as áreas saudáveis não sejam severamente afetadas.

Acredita-se que a versatilidade e a vantagem na utilização dos APPJs em relação as demais fontes de plasma atmosférico sejam devido a facilidade com que diferentes substratos com qualquer formato ou tamanho podem ser tratados, ou seja, os APPJs não impõem limites quanto ao tamanho ou formato das amostras tratadas (JOFRE-RECHE *et al.*, 2016; NISHIME, 2015).

A configuração de jato de plasma adotado nesse estudo foi o jato em descarga por barreira dielétrica, o qual operou essencialmente os gases nobres He e Ar.

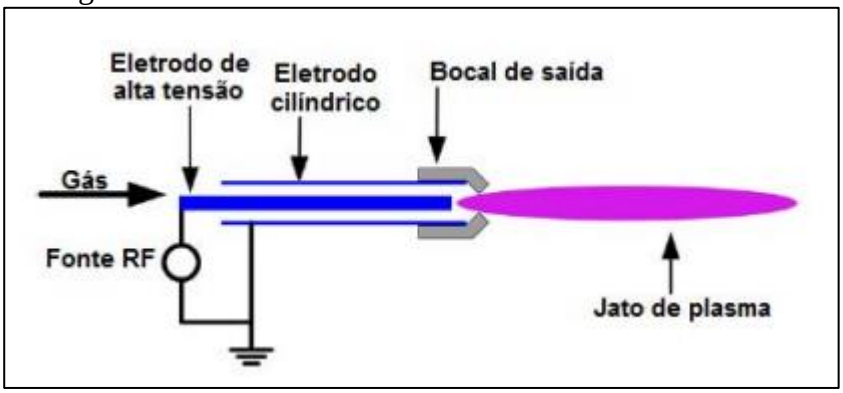
2.3.3.1 Jatos sem dielétrico

Os jatos sem dielétricos (SD) ou os jatos com eletrodos sem revestimento dielétrico (DFE) é acionado por uma fonte de energia de radiofrequência (RF), sendo composto por dois eletrodos, um colocado internamente e outro externamente. Esse jato é apresentado na Figura 8, o eletrodo interno é acoplado à fonte de alimentação RF e o eletrodo externo é aterrado (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Uma mistura de He com gases reativos foi propagada entre os eletrodos. Porém, para esse arranjo, existe a necessidade da utilização de um sistema de resfriamento com água para evitar o superaquecimento do jato (NISHIME, 2015; LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Nesse tipo de jato de plasma é observado que a formação de arco é inevitável quando as condições estáveis de operação não são satisfeitas, outro ponto notado é que, se comparado aos jatos DBD ou tipo DBD, sua potência do plasma é superior, que implica no aumento da temperatura do gás, inviabilizando seu uso em aplicações biomédicas por estar fora da faixa

aceitável (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Apesar do alto valor de potência e alta temperatura impossibilitar o uso desse jato para aplicações biomédicas, o plasma gerado é muito reativo e por isso seu uso é adequado para outras aplicações, como o tratamento de materiais resistentes as temperaturas elevadas (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012; NISHIME, 2015).

Figura 8- Jato com eletrodos sem revestimento dielétrico.



Fonte: Nishime (2015).

2.3.3.2 Jatos de plasma DBD

Os jatos de plasma DBD podem ser utilizados em muitas configurações diferentes, que são esquematizadas e apresentadas na Figura 9. A figura 9(a), apresenta um jato que possui um tubo dielétrico com dois eletrodos de anel metálicos posicionados externamente ao tubo. Um plasma frio é gerado quando o gás nobre flui pelo tubo dielétrico e uma alta tensão alternada é aplicada. Para essa configuração é reportado que o plasma gerado no interior do tubo é intenso, parecendo homogêneo a olho nu, favorecendo a formação de mais espécies reativas (NISHIME, 2015; LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Esses fatos são atribuídos ao eletrodo aterrado ao redor do tubo.

O arranjo apresentado na Figura 9(b) é obtida a partir da eliminação de um dos eletrodos anelar esquematizado em 9(a). Essa alteração enfraquece a descarga dentro do tubo dielétrico.

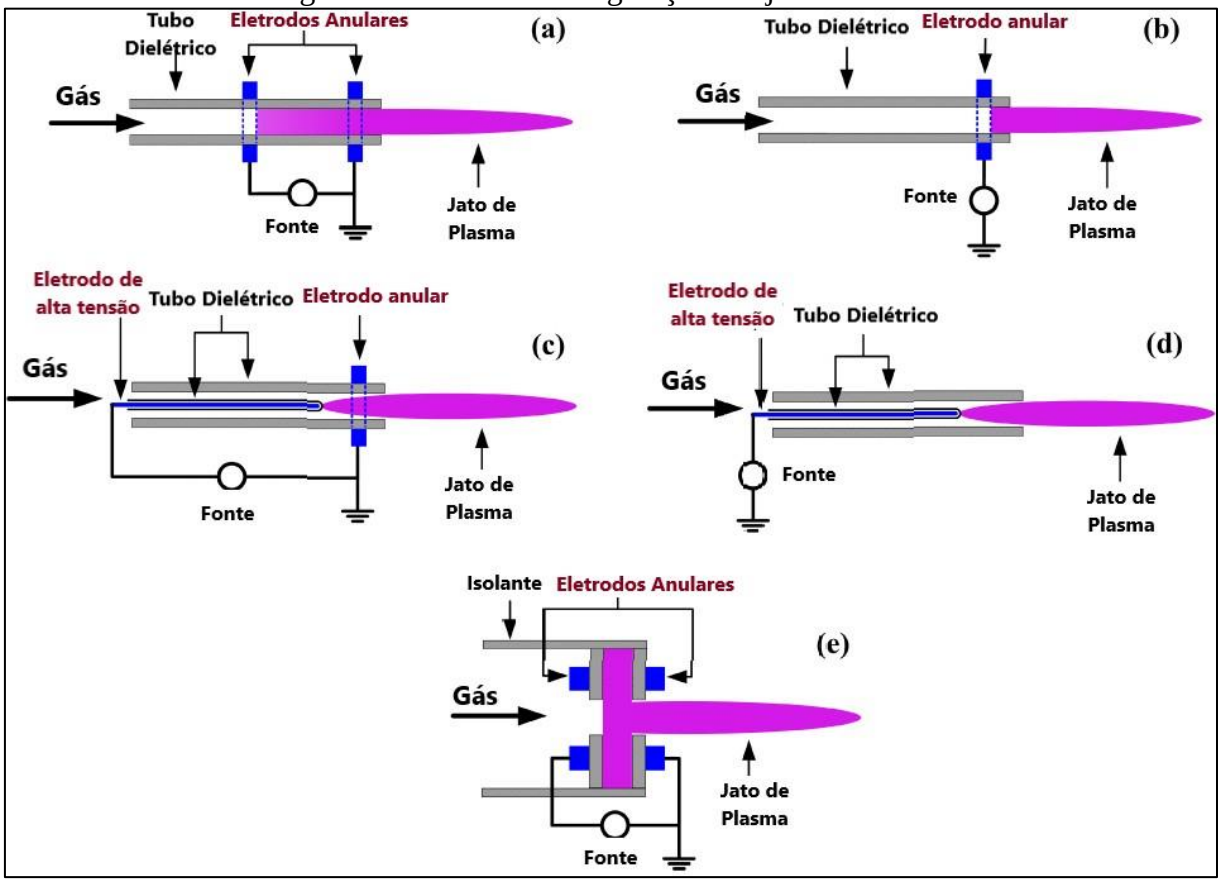
A configuração mostrada na Figura 9(c) acrescenta um eletrodo na configuração 9(b). Nesse novo ajuste, o eletrodo anelar é aterrado e uma haste metálica centrada no interior do tubo dielétrico original é adicionada. Essa haste metálica é coberta por um tubo dielétrico que contém uma extremidade fechada. Com essa configuração de eletrodos o campo elétrico

ao longo da pluma é aumentado, favorecendo a formação de uma pluma de plasma mais longa, além da formação de espécies mais reativas (NISHIME, 2015).

A Figura 9(d) remove o eletrodo anular de aterramento de 9(c), enfraquecendo a descarga dentro do tubo.

A configuração da figura 9(e) é diferente do diagrama esquemático dos jatos DBD discutidos anteriormente. Para essa montagem dois eletrodos anulares são fixados na região central da superfície de dois discos dielétricos. Com este dispositivo, a pluma de plasma obtida pode alcançar vários centímetros de comprimento.

Figura 9- Diferentes configurações de jatos DBD.



Fonte: Adaptado de Lu; Laroussi; Puech (2012).

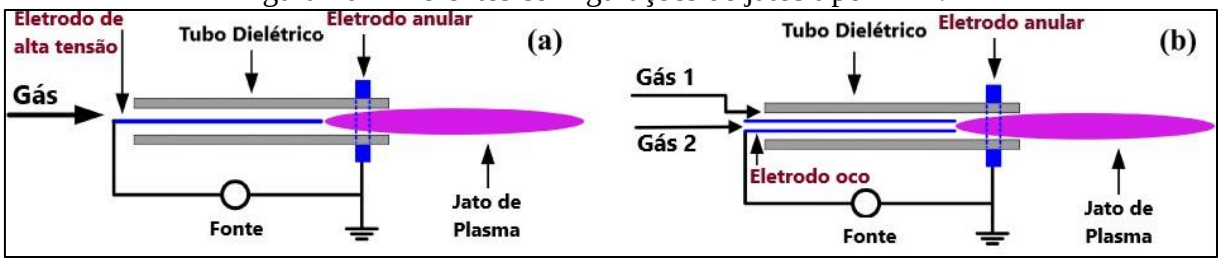
A capacidade que os jatos DBD têm de atingir vários centímetros de comprimento faz com que sua operação seja fácil e prática. Existem algumas vantagens para a utilização do jato DBD que tornam viáveis sua aplicação para a área de medicina de plasma (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012), que são:

- Baixa densidade de potência fornecida ao plasma: que contribui para que a temperatura do gás do plasma permaneça próxima da temperatura ambiente;
- O uso do dielétrico impede a formação de arco independentemente da distância entre a amostra e o bocal de saída do plasma, garantindo que o jato seja mais seguro de ser manuseado.

2.3.3.3 Jatos de plasma tipo DBD

Os jatos de plasma tipo DBD são exprimidos na Figura 10. Esse tipo de jato recebeu esse nome baseado em algumas particularidades, que são: o comportamento da sua pluma de plasma é diferente quando ela não está em contato com nenhum objeto e quando ela está em contato com algum material não dielétrico, ou seja, um material eletricamente condutor (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). No caso em que a pluma não tem contato com nenhum objeto, ou seja, ela não toca o material que receberá o tratamento, a descarga tem o comportamento parecido com um DBD. Porém, o mesmo não acontece quando a pluma tem contato com um objeto eletricamente condutor, não funcionando mais como um DBD.

Figura 10- Diferentes configurações de jatos tipo DBD.



Fonte: Adaptado de Lu; Laroussi; Puech (2012).

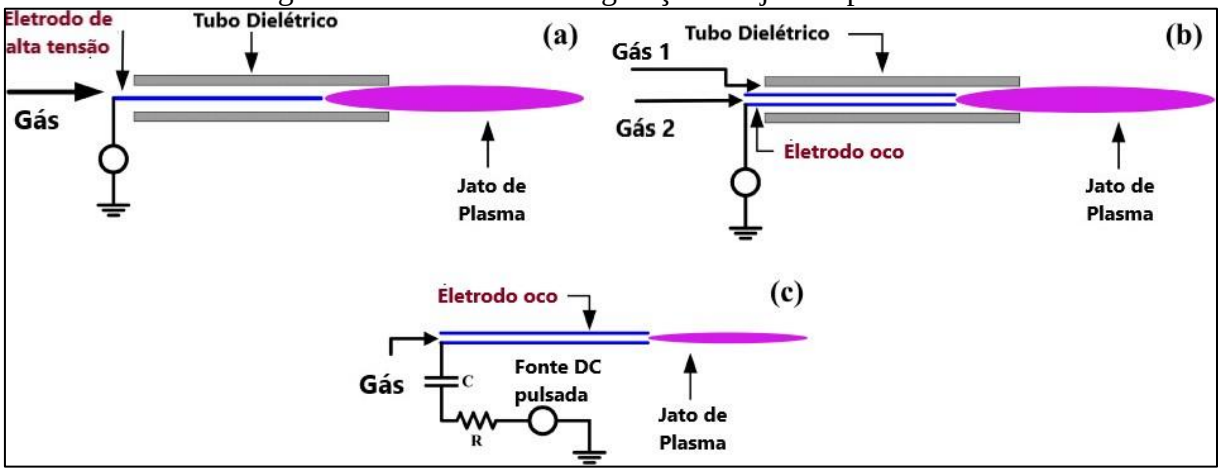
Embora os dois jatos apresentem eletrodos anulares aterrados, que intensificam a descarga no interior do tubo, percebemos que, um eletrodo sólido de alta tensão Figura (10 (a)) é substituído por um eletrodo oco (Figura 10 (b)). O eletrodo oco permite que dois gases diferentes possam ser misturados no interior do dispositivo, nessa configuração, a entrada 1 é utilizada para gases nobres enquanto a entrada 2 é disponibilizada para um gás reativo. A utilização da configuração 10(b) permite concluir que a pluma de plasma tem um comprimento mais longo utilizando os dois gases com entradas independentes do que fazendo uma mistura prévia de gás com a mesma porcentagem. O uso de eletrodo anular aterrado nos jatos tipo DBD apresenta como vantagem a intensificação da descarga no interior do tubo (NISHIME, 2015; LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Esse tipo de jato apresenta risco de formação de arcos, portanto deve ser utilizado com cuidado em aplicações biomédicas, pois, nesse caso, os objetos a serem expostos ao plasma são células ou tecidos. Porém, em contrapartida, se os jatos tipo DBD forem usados para tratar materiais condutores, uma potência maior pode ser entregue ao plasma (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

2.3.3.4 Jatos de plasma tipo corona (jatos SE)

Os jatos de plasma tipo corona ou jatos de eletrodo único (SE) são ilustrados na figura 11. As configurações mostradas nos itens (a) e (b) remetem aos jatos de plasma tipo DBD, todavia, observa-se a inexistência do eletrodo anular no exterior do tubo dielétrico. O papel desempenhado pelo tubo dielétrico nessas configurações é somente o de guiar o fluxo de gás.

Figura 11- Diferentes configurações de jatos tipo SE.



Fonte: Nishime (2015).

As configurações (a) e (b) apresentam um maior risco de formação de arcos, o que impossibilitaria seu uso para aplicações biomédicas devido à falta de segurança. A configuração (c) foi desenvolvida com a finalidade de atenuar a formação de arcos, para isso, um resistor e um capacitor foram usados para controlar a corrente de descarga e a tensão no eletrodo oco (agulha) (NISHIME, 2015; LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Essa nova esquematização apresenta como vantagem a adequação dos jatos SE para aplicações biomédicas, já que a pluma de plasma ou mesmo o eletrodo oco podem ser tocados sem qualquer risco de lesão (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). “Operando com tensão DC pulsada, este dispositivo não apresenta nenhum risco quando tocado tanto no eletrodo quanto na pluma. Dessa forma, ele é indicado para aplicações médicas” (NISHIME, 2015, p.40).

2.4 ESPECTROSCOPIA

Os diagnósticos de plasma são técnicas empregadas para se conhecer mais sobre a natureza do plasma. Certas propriedades como, por exemplo, as composições químicas e as espécies do plasma, suas temperaturas, entre outras (DEVIA; RODRIGUEZ-RESTREPO; RESTREPO-PARRA, 2015) auxiliam no processo de caracterização do plasma que está sendo aplicado em objetos diversos.

Ao encontro disso, os métodos espectroscópicos para diagnóstico de plasma são considerados menos perturbadores, esses métodos estudam a radiação emitida, absorvida ou dispersa. Geralmente, os métodos de diagnóstico espectral estabelecem relações entre os parâmetros do plasma e as características da radiação, como a intensidade de emissão ou absorção e o alargamento ou deslocamento das linhas espectrais (DEVIA; RODRIGUEZ-RESTREPO; RESTREPO-PARRA, 2015).

2.4.1 Espectroscopia de Emissão Óptica (OES)

A espectroscopia é descrita como um método de análise que busca caracterizar os níveis de energia da estrutura de sistemas físicos (MARTINS, 2012). Assim, por intervenção dela, é possível estudar os processos de transição entre diferentes níveis de energia e analisar os tipos de radiação. A espectroscopia de emissão óptica é uma técnica de diagnóstico de plasma utilizada para medir a intensidade da luz do espectro eletromagnético.

A espectroscopia de plasma é uma ferramenta de diagnóstico não invasiva, ou seja, significa que o plasma não é afetado quando a captura do espectro é feita. Mediante a OES, os espectros de emissão presentes na faixa do visível são fáceis de serem obtidos com uma configuração experimental simples, porém, embora seja fácil de ser aferido, sua interpretação pode ser complexa, principalmente quando o plasma está fora de equilíbrio térmico (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022; FANTZ, 2006).

Qualquer objeto emite radiação eletromagnética e pode ser caracterizado através de uma distribuição contínua de comprimentos de onda (SERWAY; JEWETT JR, 2019). Uma investigação dos espectros emitidos por diferentes tipos de átomos mostra que cada um desses átomos tem seu espectro característico próprio, isto é, um conjunto característico de comprimentos de onda nos quais as linhas dos espectros são encontradas (EISBERG; RESNICK, 1979), assim, os comprimentos de onda de cada elemento são identidades únicas,

tornando a espectroscopia uma técnica muito importante de caracterização do plasma.

Como qualquer objeto pode ser caracterizado, o instrumento que permite realizar essa caracterização óptica é o espectrômetro. O espectrômetro comporta um conjunto de instrumentos ópticos que são utilizados no método da espectroscopia, que normalmente é constituído por um monocromador e um sistema de detecção e conversão do sinal.

Parâmetros como a densidade de espécies excitadas e a temperatura do gás do plasma podem ser medidas por técnicas de OES. Neste trabalho são apresentados um estudo referente as temperaturas rotacionais e vibracionais. No que diz respeito à medição da temperatura do gás, métodos baseados na detecção e análise de bandas rotacionais de espécies diatômicas são altamente padronizados, tanto pela tradição quanto por ser uma técnica de fácil utilização (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022) e, programas de simulação de bandas de espécies diatômicas disponíveis, como o *MassiveOES* permitem e facilitam a determinação da temperatura rotacional dos espectros mensurados experimentalmente.

2.4.2 Espectros atômicos

Os espectros atômicos podem ser observados por intermédio de um espectrômetro. Quando um plasma é gerado, algumas colisões entre os elétrons e entre o próprio gás acontecem e, essas colisões fazem com que alguns átomos da descarga elétrica fiquem em um estado onde sua energia total é mais elevada do que a energia de um átomo fundamental. Entretanto, quando esses átomos de maior energia retornam ao seu estado de energia fundamental, o excesso de energia é cedido através da emissão de uma radiação eletromagnética. Essa radiação é colimada por uma fenda, que atravessa um prisma ou uma rede de difração e, então, é decomposto em um espectro de comprimentos de onda. A radiação eletromagnética emitida pelos átomos é apresentada em forma de um conjunto de comprimentos de onda discretos e cada um desse comprimento é chamado de linha (EISBERG; RESNICK, 1979).

A estrutura atômica é representada através de cinco grandezas (EISBERG; RESNICK, 1979):

- Nível principal de energia do átomo (n = 1, 2, 3...);
- Momento angular do elétron em torno do núcleo atômico (l = 0, 1, 2, 3. . . $n - l$). Em espectroscopia a notação utilizada é: $l = s, p, d, f$...;
- Número quântico orbital magnético (ml = 0, ±1, ±2, ±3... ±l);

- Número quântico de spin eletrônico (s = ±1/2);
- Número quântico de spin magnético (ms = ±1/2).

2.4.3 Espectros moleculares

As moléculas podem permanecer ligadas tanto em estados excitados quanto no estado fundamental. Os espectros de emissão e absorção das moléculas são devidos às transições entre estados de energia permitidos (EISBERG; RESNICK, 1979). Diferentemente dos espectros atômicos, os moleculares diferem em muitos aspectos em relação aos atômicos. Os autores destacam que:

1 – Os estados de energia não podem mais ser classificados segundo o momento angular orbital eletrônico: isso acontece devido as moléculas não conservarem o momento angular orbital (a força sobre um elétron deixa de ser central);

2 – O movimento nuclear não pode ser desconsiderado em moléculas, diferentemente do que acontece com os átomos: tanto para os átomos quanto para as moléculas o movimento de translação pode ser desconsiderado, pois ele não é quantizado, mas os movimentos de rotação e vibração devem ser levados em conta no caso de moléculas.

Numa molécula diatômica, utilizada para a determinação de parâmetros térmicos do plasma, tem-se como característica o movimento vibracional, aquele onde os núcleos podem vibrar em torno de sua distância de separação do equilíbrio. De maneira análoga, uma molécula apresenta movimento rotacional, já que todo sistema pode girar em torno de seu centro de massa. Esses dois movimentos podem ser quantizados e eles interagem entre si, consequentemente espera-se que a molécula tenha um número maior de níveis de energia do que um átomo (EISBERG; RESNICK, 1979).

2.4.4 Espectrômetro

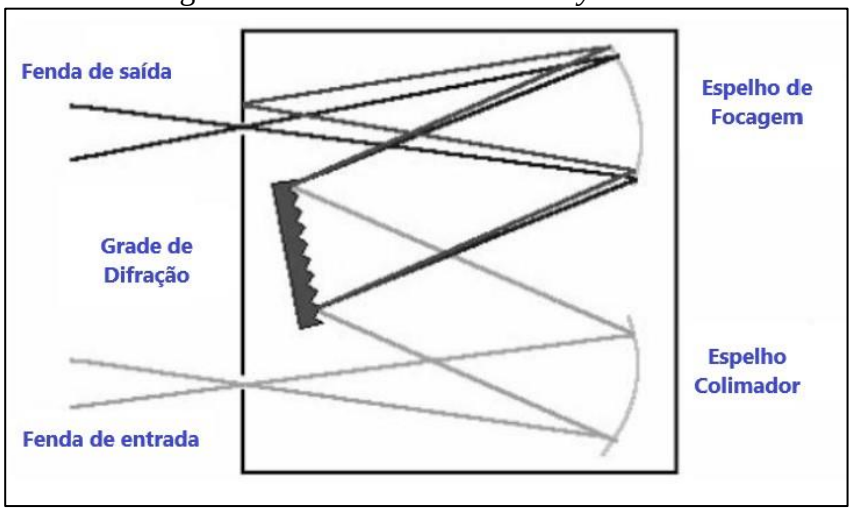
Como mencionado anteriormente, o espectrômetro é um equipamento que permite realizar a caracterização óptica de objetos que emitem radiação eletromagnética. Ele comporta um conjunto de instrumentos ópticos que são utilizados no método da espectroscopia.

Na OES, a análise dos objetos é realizada por intermédio da radiação emitida de cada

nível quântico de energia (rotacional, vibracional ou eletrônico), ou seja, da excitação de íons, átomos e moléculas que são produzidos principalmente pela colisão destas com outras partículas. Como cada elemento possui um comprimento de onda característico, a espectroscopia possibilita investigar a composição do plasma.

Os componentes básicos de um espectrômetro são: a fenda de entrada e saída, a grade, que atua como elemento dispersivo, e os espelhos de imagem (FANTZ, 2006). A Figura 12 apresenta a configuração do monocromador *Czerny-Turner*, que é o monocromador utilizado no espectrômetro Avantes, que foi manuseado para a aquisição de dados para esse estudo.

Figura 12- Monocromador *Czerny-Turner*.



Fonte: Adaptado de Fantz (2006).

A fonte de radiação empregada é o próprio plasma, que é conduzido para a fenda de entrada por meio de lentes ou de uma fibra óptica. A utilização de fibras ópticas é conveniente, especialmente quando o acesso direto a radiação do plasma é difícil de ser obtido (FANTZ, 2006). A fenda de entrada representa o local por onde a radiação do plasma adentra no espectrômetro, com a condição de que a radiação seja intensa o suficiente para ser analisada por métodos não-invasivos. Aconselha-se que a fenda de entrada seja suficientemente larga a ponto de que a luz entre no espectrômetro, mas, ao mesmo tempo, ela deve ser o mais estreita possível para que a resolução espectral seja preservada (ROBINSON, 1996 *apud* NISHIME, 2015). A largura da fenda de entrada é importante para a passagem de radiação, significando que uma fenda de entrada maior resulta em mais intensidade, com a desvantagem de que a resolução espectral diminui (FANTZ, 2006).

O espectrômetro pode utilizar tanto prismas, quanto grades de difração como elemento de dispersão, porém, apesar dos dois arranjos serem possíveis, a grade de difração é a mais

indicada para o uso. A grade de difração dispõe de uma resolução independentemente do comprimento de onda e não apresenta problemas com polarização, consequentemente, não há perdas por absorção, como normalmente ocorre nos prismas (ROBINSON, 1996 *apud* NISHIME, 2015).

A escolha da grade de difração é de suma importância para uma melhor resolução espectral e, ela é caracterizada pelos sulcos por milímetro (linhas/mm). O ângulo de uma grade é responsável pela determinação da faixa de comprimento de onda com maior eficiência de reflexão, ou seja, o ângulo de uma grade determina sua sensibilidade (FANTZ, 2006).

As linhas de emissão podem ser detectadas através de vários tipos de detectores, entretanto, o mais utilizado é o dispositivo de carga acoplada (CCD) que é um sensor semicondutor. Esse dispositivo é responsável por transmitir os dados espectroscópicos ao computador, por onde os espectros podem ser processados (NISHIME, 2015).

2.4.5 Alargamento de linha

As linhas emitidas não podem ser registradas como realmente são, isso se dá pelo motivo de que o próprio sistema de detecção altera essas linhas, que incorpora o chamado alargamento instrumental, determinado principalmente pela resolução do espectrômetro (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022). Os demais alargamentos de linha existentes se devem à existência de fenômenos físicos no próprio plasma e contribuem para a forma da linha (FANTZ, 2006).

Medições precisas de perfis de linha permitem que o pesquisador obtenha parâmetros importantes do plasma (FANTZ, 2006). A largura dos espectros de emissão é definida pela largura a meia altura (FWHM) do espectro de intensidade em relação ao comprimento de onda de uma emissão. Entretanto, diversos fatores contribuem para que a largura de resolução dos espectros sofra alguma alteração, podendo ser processos físicos sofridos pelos fótons em seus movimentos em relação ao detector; pelas moléculas e seus estados quantizados, e por colisões (AGUERA, 2013).

Em plasmas não magnetizados, os alargamentos de linha encontrados são em virtude do: i) o efeito Doppler, que acontece devido ao movimento dos átomos emissores, e ii) e as colisões dos átomos emissores com partículas circundantes, isto é, as partículas que são carregadas ou não (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022), referidos como Alargamento Doppler e alargamento colisional, respectivamente. Os alargamentos de linha são brevemente

enunciados (AGUERA, 2013):

- Alargamento Natural: implica numa incerteza na frequência ou no comprimento de onda da transição e se caracteriza por um perfil Lorentziano. Ele surge pela aplicação do princípio da incerteza de Heisenberg. O alargamento natural das linhas pode ser desprezado porque ele representa uma parcela muito inferior à resolução dos dispositivos ópticos disponíveis, pelo menos três ordens de magnitude menor. Esse alargamento é tipicamente da ordem de 0,00001 nm (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022);
- Alargamento Stark: acontece em decorrência da interação entre partículas emissoras com partículas carregadas (íons e elétrons), e é denominado como alargamento por pressão. Ele é importante especialmente em plasmas com íons e elétrons em alta densidade;
- Alargamento Zeeman: é causado pela presença de um campo magnético externo que leva a separação dos níveis eletrônicos devido ao efeito Zeeman. O valor do alargamento é proporcional ao valor do campo aplicado e só atinge valores significativos em plasmas confinados magneticamente;
- Alargamento Doppler: é o mecanismo dominante de alargamento da linha, por intermédio dele a temperatura do gás (temperatura das partículas pesadas) pode ser obtida a partir de medições precisas do perfil da linha, em particular da largura da linha (FANTZ, 2006). Esse alargamento resulta da medida da emissão das linhas espectrais, onde os elementos emissores apresentam uma distribuição de velocidades de *Boltzmann*, que é relativa ao mecanismo de medição;
- Alargamento Instrumental: Este alargamento surge do fato de fótons de comprimentos de onda bem próximos aos desejados também passaram pela fenda de saída e excitar o detector.

Tanto os alargamentos instrumentais e Doppler originam perfis em forma de Gauss, enquanto os alargamentos colisional levam a perfis em forma de Lorentz (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2022).

2.5 ESPÉCIES REATIVAS

Em plasma frio, as espécies químicas ativas são formadas a partir da interação dos elétrons de alta energia da descarga e os átomos/moléculas que compõem o meio, assim, dependendo do meio onde o plasma é propagado e da sua composição, diferentes espécies podem ser formadas (CADORIN, 2016).

As espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) são frequentemente geradas em aplicações de plasmas de pressão atmosféricas destinadas a fins biomédicos. As RONS são conhecidas por serem agentes associados a inúmeras enfermidades, como diabetes, câncer, doenças cardíacas e pulmonares, entre outras. Com essa gama de associações e por terem um papel ativo no sistema imunológico de animais e plantas, o estudo das RONS vem se intensificando (GRAVES, 2012). Dessa maneira, compreender como essas espécies reativas atuam nas diferentes terapias e/ou tratamentos contribui na orientação de esforços futuros na exploração de novas terapias médicas de plasma.

Acredita-se que a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) e/ou espécies reativas de nitrogênio (RNS) é a principal característica do plasma frio que contribui para a inativação do vírus, ao passo que a exposição à radiação ultravioleta (UV) e as mudanças de temperatura representam apenas a pequenas contribuintes ou não têm efeito (FILIPIĆ et al., 2020).

Entretanto, apesar do papel central das espécies reativas de nitrogênio (RNS) e das espécies reativas de oxigênio (ROS) para diferentes terapias e tratamentos, é preciso se atentar na maneira como elas serão entregues ao organismo. Compreender o equilíbrio entre os lados patogênico e terapêutico do RONS é certamente uma das chaves para as perspectivas futuras da tecnologia (GRAVES, 2012), dessa maneira, nota-se que o desenvolvimento de aplicações eficazes para a área de biomedicina depende do controle das ações das RONS criadas no plasma. Para esse controle, é imprescindível se atentar a certas questões como se são geradas somente as espécies que são necessárias, se elas estão sendo destinadas ao local correto, no momento certo e na concentração exata para que não danifiquem ou matem nenhum organismo indesejado. O quadro 2 mostra algumas espécies reativas de oxigênio e nitrogênio existentes.

O potencial de reatividade do plasma frio é proporcional a energia do elétron, ou seja, quanto mais alta é a energia do elétron, mais alto é o potencial de reatividade o que, por sua vez, desencadeia uma série de reações e uma diversidade de espécies químicas reativas

(CADORIN, 2016). A Tabela 2 relaciona algumas espécies com seus respectivos valores de potencial de oxidação.

Quadro 2- Lista de algumas espécies reativas de oxigênio e nitrogênio.

Radical	**Não Radical**	**Radical**	**Não Radical**
Espécies reativas de oxigênio (ROS)		***Espécies reativas de nitrogênio (RNS)***	
Superóxido, O_2^-	H_2O_2	Óxido nítrico, NO	Ácido nitroso, HNO_2
Hidroxila, OH	Ozônio, O_3	Dióxido de nitrogênio, NO_2	Cátion nitrosil, NO^+
Hidroperoxil, HO_2	Oxigênio singleto (O_2 1 Dg)	Radical nitrato, NO_3	Ânion nitroxil, NO^-
Carbonato, CO_3^-	Ácido hipobromoso, HOBr		Trióxido de dinitrogênio, N_2O_3
Peroxil, RO_2	Ácido hipocloroso, HOCl		Tetróxido de dinitrogênio, N_2O_4
Alcoxil, RO			Pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5
Radical Dióxido de carbono, CO_2^-	Ácido hipoiodoso, HOI		Peroxinitritos de alquila, ROONO
Singleto (^{1}O2)	Peróxidos orgânicos, ROOH		Peroxinitratos de alquila, RO_2ONO
	Peroxinitrito, ONOO -		Cloreto de nitrilo, NO2Cl
	Peroxinitrato, O_2NOO -		Nitrato de peroxiacetil, $CH3C(O)OONO_2$
	Ácido peroxinitroso, ONOOH		
	Peroxomonocarbonato, $HOOCO_2^-$		
	Monóxido de carbono, CO		

Fonte: Adaptado de Graves (2012).

Portanto, uma vez que as RONS reagem de forma relativamente rápida quando expostas a células, tecidos e fluidos biológicos contendo proteínas, lipídios e carboidratos, os métodos e procedimentos para que as RONS produzidas exogenamente, ou seja, produzidas fora do corpo, sejam entregues ao corpo que receberá o tratamento é crucial (GRAVES, 2012). As RONS têm papéis cruciais e versáteis na manutenção da função normal de diferentes células na maioria dos organismos, podendo realizar a oxidação de ácidos nucleicos, proteínas e lipídios (FILIPIĆ *et al.*, 2020).

Tabela 2- Potenciais de oxidação de espécies oxidantes formadas pelo plasma frio.

Espécie	**Potencial de Oxidação (V)**
Hidroxila - OH	2,80
Peroxinitrito - $ONOO^-$	2,44
Oxigênio - O	2,42
Ozônio - O_3	2,07
Ácido Peroxinitroso - ONO_2H	2,05
Peróxido de Hidrogênio - H_2O_2	1,78
Hidroperoxil – O_2H	1,70
Nitrito - $\mathbf{NO_2^-}$	1,05

Fonte: Adaptado de Cadorin (2016).

2.6 MASSIVEOES

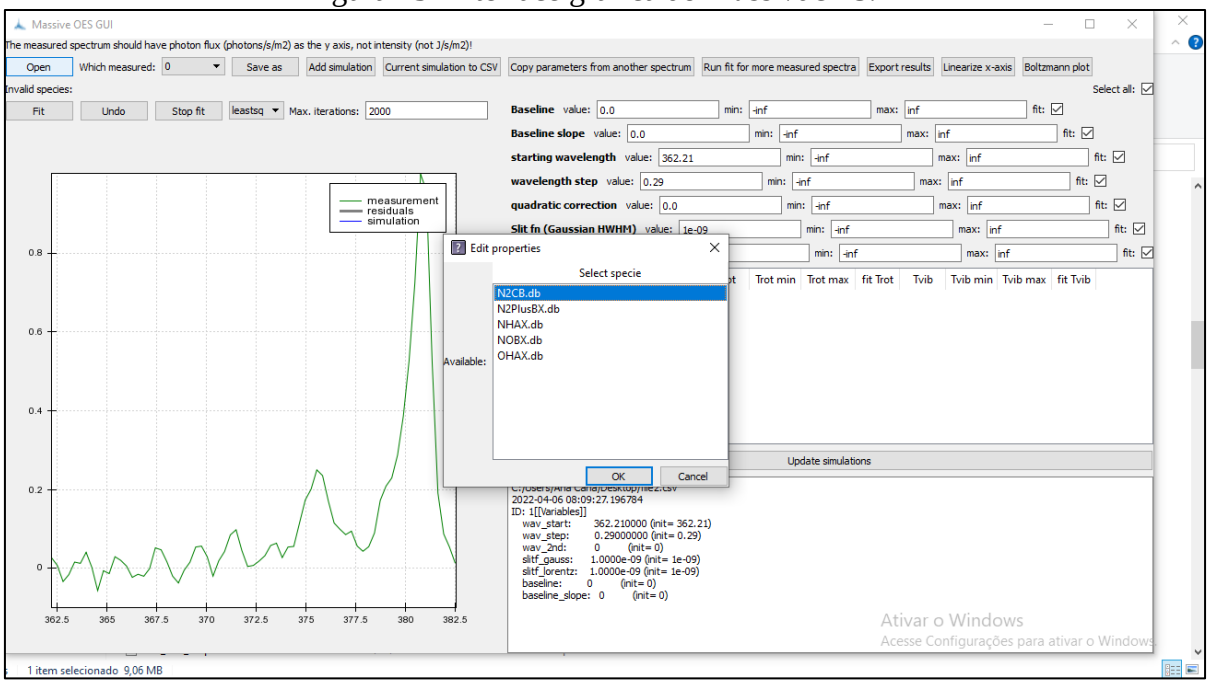
O *MassiveOES* é um *software* que foi escrito utilizando a linguagem *Python* e desenvolvida pelos Drs. Jan Voráč e Petr Synek. Esse *software* é responsável por ajustar as simulações espectrais armazenadas em sua base de dados aos dados obtidos experimentalmente, auxiliando no processo de extração da temperatura vibracional e rotacional de moléculas diatômicas (VORÁČ; KUSÝN; SYNEK, 2019). O *MassiveOES* é uma das ferramentas disponibilizadas para analisar e estimar as temperaturas de gases moleculares, onde os espectros analisados por ele são oriundos da espectroscopia de emissão óptica (VORÁČ; KUSÝN; SYNEK, 2019).

Uma das vantagens no uso do *MassiveOES* é que ele é disponibilizado tanto para os sistemas operacionais *Windows* quanto para Linux de maneira gratuita. Essa ferramenta é dividida em duas partes: uma parte computacional, que pode ser usada para *scripts* e, uma parte que apresenta a interface gráfica amigável ao usuário (GUI), que é mais intuitiva e de fácil utilização, ilustrada na Figura 13.

Geralmente, técnicas embasadas nas análises de espectros de emissão molecular, como a OES, são utilizadas para a determinação da temperatura do gás de plasmas à pressão atmosférica (YUBERO et al., 2013). A temperatura rotacional, que é obtida através das emissões de bandas moleculares das espécies diatômicas, é considerada uma boa estimativa para a obtenção da temperatura cinética das partículas pesadas do plasma devido ao forte

acoplamento entre os estados de energia translacional e rotacional sob essas condições de alta pressão (GARCIA; YUBERO; RODERO, 2020; YUBERO et al., 2013). O MassiveOES utiliza as emissões de bandas moleculares das espécies diatômicas OH, N_2, N_2^+, NH e NO, permitindo que o usuário escolha a base de dados para que o melhor ajuste seja realizado junto ao espectro obtido experimentalmente.

Figura 13- Interface gráfica do *MassiveOES*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a mensuração da temperatura do jato de plasma frio em pressão atmosférica aplicado nesse estudo, foi utilizada essa ferramenta de modo que a temperatura rotacional e vibracional é determinada por meio de nitrogênio molecular (N_2) gerado pela colisão dos plasmas de Ar e He com o nitrogênio presente no ar.

2.7 EFEITOS DOS PARÂMETROS TÉRMICOS NO PLASMA

A temperatura do gás é um parâmetro importante do plasma, pois influencia fortemente a química do plasma que impulsiona a maioria das aplicações de plasma (BRUGGEMAN *et al.*, 2014). Em temperaturas mais altas pode ocorrer alterações significativas em membranas celulares e na estrutura molecular interna, por isso a temperatura do gás é um fator crítico para a aplicação de APPJs para fins medicinais. Para a manipulação terapêutica de APPJs no interior de corpos vivos, a temperatura do gás que é produzido nos jatos não deve ultrapassar

43°C (WINTER *et al.*, 2018).

As simulações de espectros para esse trabalho foram realizadas a partir do *software MassiveOES.* As comparações entre os espectros experimentais e simulados foram realizadas por intermédio dele e, os valores de temperatura foram determinados por aquelas que geraram curvas simuladas que melhor se ajustaram aos espectros experimentais.

2.7.1 Temperaturas rotacionais e vibracionais

A emissão molecular pode ser utilizada como um método para avaliar a temperatura de uma descarga e, para isso, as bandas vibracionais das moléculas são um dos meios para obtenção da temperatura. O uso da emissão molecular pode ser aplicado nos casos em que o estado observado é produzido pela excitação do impacto do elétron do estado fundamental da molécula e, também, a temperatura rotacional do estado excitado está em equilíbrio com a temperatura rotacional do estado fundamental (LIU *et al.*, 2016).

As temperaturas rotacionais e vibracionais podem ser consideradas os principais parâmetros térmicos dos APPJs, isso acontece devido ao fato que a T_{rot} pode ser relacionada com a temperatura do gás, mesmo que estreitamente, e, na maioria dos casos, assume-se que $T_{rot} \approx T_g$. Em plasmas fora de equilíbrio, as medições da temperatura do gás são muitas vezes obtidas por espectroscopia de emissão a partir da distribuição da população em níveis rotacionais de estados excitados de moléculas diatômicas (T_{rot}) e esse método tem sido aplicado há muitos anos com sucesso (BRUGGEMAN *et al.*, 2014). A utilização de espectros rotacionais adquiridos por OES no campo de plasmas fora de equilíbrio é motivado tanto pela tradição quanto pela disponibilidade de espectrômetros de baixo orçamento, o que contribui para sua adoção.

A temperatura do gás pode ser estimada através da temperatura rotacional das moléculas no caso em que a temperatura rotacional do estado fundamental está em equilíbrio com a temperatura do gás (LIU *et al.*, 2016). Como o tempo de vida das moléculas no seu estado fundamental é, geralmente, significativamente maior do que o tempo característico entre as colisões, a temperatura rotacional das moléculas no estado fundamental é geralmente uma boa representação da temperatura do gás (BRUGGEMAN *et al.*, 2014).

Na situação em que a temperatura rotacional do estado excitado é parcialmente termalizada, o ajuste com um espectro simulado é realizado, aumentando a precisão e validade do experimento (LIU *et al.*, 2016). Mesmo em distribuições significativamente não termalizadas, em muitos casos uma distribuição termalizada é encontrada quando uma

distribuição da população em baixos níveis rotacionais de estados excitados é considerada, justificando o sucesso do uso de espectros rotacionais como diagnóstico para temperaturas de gás (BRUGGEMAN *et al.*, 2014).

A temperatura vibracional é associada com a velocidade das reações químicas, onde é estabelecido que quanto maior for a T_{vib}, maior é a probabilidade de ocorrer reações químicas entre o plasma e o alvo que é submetido ao tratamento (NASCIMENTO; PETROSKI; KOSTOV, 2021). Acredita-se que a estimulação de processos químicos de plasma por intermédio da excitação vibracional permite atingir maiores valores de eficiência energética (FRIDMAN, 2008).

2.7.2 Estados excitados comumente usados para determinação da temperatura do gás por OES

Os estados excitados das moléculas que são considerados para a determinação das temperaturas rotacionais e rotacionais para as aplicações desenvolvidas utilizando os APPJs no Laboratório de Plasma da Unesp de Guaratinguetá para aplicações biomédicas são o sistema N_2 ($C^3\prod_u - B^3\prod_g$) e a emissão de OH ($A^2\sum^+ - X^2\prod^i$).

O sistema N2 ($C^3\prod_u - B^3\prod_g$), que também é chamado de segundo sistema positivo de nitrogênio, é frequentemente responsável pela emissão dominante em plasmas contendo N2. Seus diferentes ramos vibracionais variam entre 280 e 500 nm com a cabeça da transição vibracional (0,0) em 337 nm. Na maioria das vezes, a transição (0,0) ou a transição (0,2) a 380 nm são empregadas para a obtenção da temperatura rotacional (BRUGGEMAN *et al.*, 2014).

A emissão de OH ($A^2\sum^+ - X^2\prod^i$) em torno de 309 nm é onipresente em plasmas fora do equilíbrio porque além dela ser uma forte transição, a presença de vapor de água em reatores de plasma muitas vezes é difícil de prevenir. As propriedades da transição OH(A-X) e as propriedades características do estado OH(A) têm sido muito estudadas e provavelmente é um dos estados eletronicamente excitados mais investigados (BRUGGEMAN *et al.*, 2014). É interessante notar que o ajuste do espectro OH(A–X) não é considerado bom para comprimentos de onda maiores do que 309 nm, o que pode ser atribuído a um comportamento de não equilíbrio da distribuição rotacional.

2.8 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

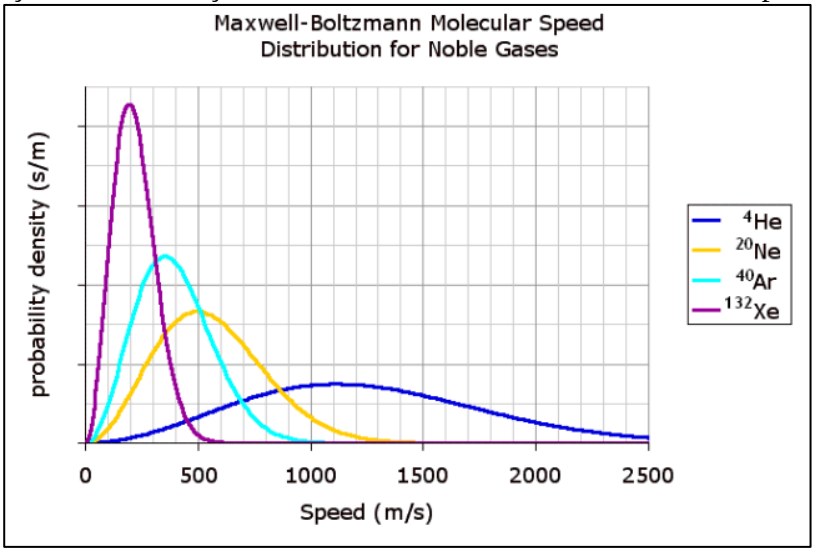
As Funções de distribuição são aquelas capazes de descreverem como um número de determinados objetos estão distribuídos em função de uma variável. Quando se é pensado nos gases, as moléculas reiteradamente estão se colidindo, trocando energia cinética (única interação no caso de gases ideais). Enquanto Maxwell encontrou a função de distribuição de velocidades de uma população de moléculas em um gás, Boltzmann mostrou que para uma dada temperatura só há uma função de distribuição de energia possível. Ambas as funções são a mesma, que podem ser escritas ou em função das velocidades ou em função das energias das moléculas (MACIEL; SAGÁS, 2010).

A princípio uma molécula pode ter qualquer velocidade possível, entretanto, a função de distribuição de *Maxwell-Boltzmann* aponta que um número bem reduzido de moléculas com alta velocidade (energia) são encontradas. A função distribuição encontrada por Maxwell e Boltzmann é dada pela relação 7:

$$f(\vartheta) = \frac{dN}{d\vartheta} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\vartheta^2 e^{-\vartheta^2} \qquad (7)$$

Onde, considera-se N_t o total de moléculas e N o número de moléculas com velocidade ϑ ou maior, então dN representa o número de moléculas com velocidade entre ϑ e $\vartheta + d\vartheta$, portanto, a função distribuição de velocidade é descrita pela curva $\frac{dN}{d\vartheta}$ em função de ϑ ou $\frac{dN}{dE}$ em função de E (sendo E a energia cinética da molécula).

Figura 14: Função de distribuição de velocidades de *Maxwell-Boltzmann* para gases nobres.



Fonte: MACIEL; SAGÁS (2010).

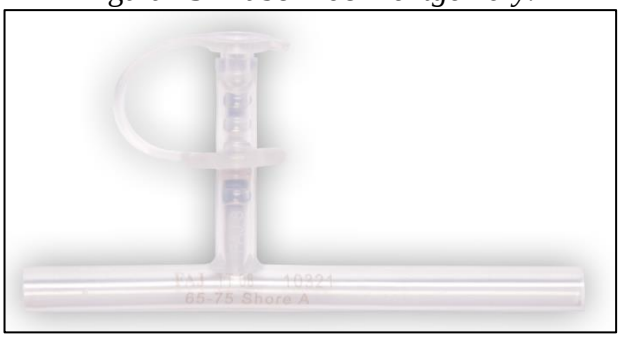
A função de distribuição de *Maxwell-Boltzmann* não é simétrica, ou seja, a velocidade média é um pouco maior que a velocidade mais provável. Ela também indica que quanto mais larga a curva, maior é a temperatura, considerada como uma característica que diferencia as funções de distribuição de elétrons e íons em plasmas não-térmicos. Estas equações foram derivadas para um gás na ausência de forças externas e em equilíbrio termodinâmico (MACIEL; SAGÁS, 2010). Uma função de distribuição das velocidades de *Maxwell-Boltzmann* para gases nobres é apresentada na Figura 14.

2.9 TUBO T DE *MONTGOMERY*

As próteses traqueais são dispositivos utilizados no indivíduo quando ele apresenta o quadro clínico de estenose, que é uma condição que prejudica o fluxo de ar pelo órgão. A intenção dessas próteses é aumentar e manter o calibre da traqueia quando uma estenose acontece (HATANO, 2021). O tubo T de *Montgomery* é considerado uma endoprótese, ou seja, um procedimento em que uma prótese é colocada dentro do corpo do paciente, indicada em comprometimentos difusos e extensos na traqueia (SAUERESSIG *et al.*, 2002 *apud* HATANO, 2021).

O tubo T de Montgomery é um tubo em formato de "T", cilíndrico e oco, composto de silicone grau médico, que tem a função de fornecer suporte à cartilagem traumatizada e/ou perdida da via aérea, apresentado na Figura 15. É um método seguro e eficiente para o tratamento temporário da estenose de traqueia (HATANO, 2021; MINAMOTO; TERRA; CARDOSO, 2011).

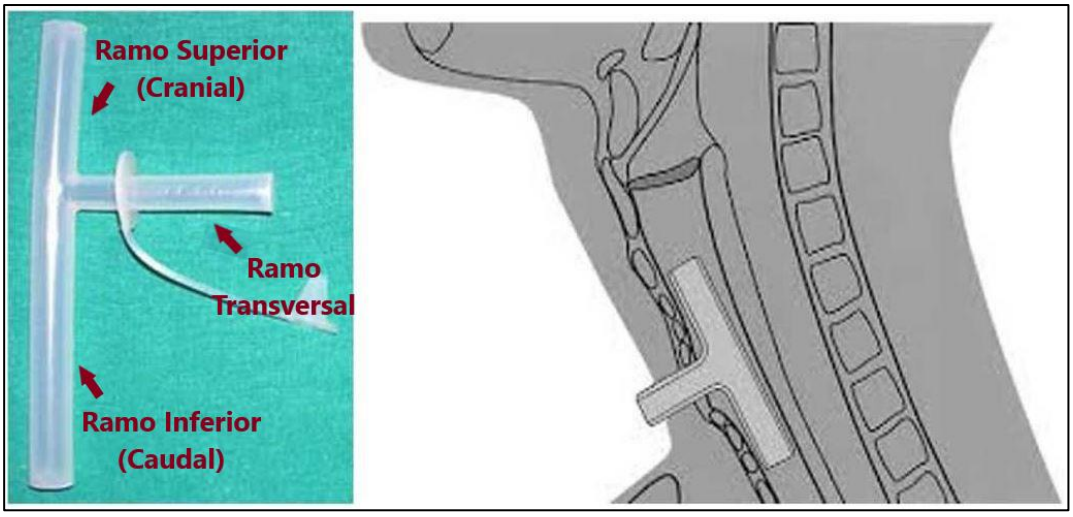
Figura 15- Tubo T de *Montgomery*.



Fonte: Fundação Adib Jatene (2017).

A prótese traqueal está passível a contaminação microbiana por biofilmes (HATANO, 2021), infecção, granulação nas extremidades do tubo e traqueomalácia (caracterizada pela flacidez da cartilagem de suporte da traqueia) em áreas de contato com as bordas do tubo (KAINTURA; WADHERA; HERNOT, 2022), representado pela Figura 16. Isso ocorre porque a prótese não possui a mesma função do tecido da traqueia, que é responsável pela proteção à agentes externos (HATANO, 2021).

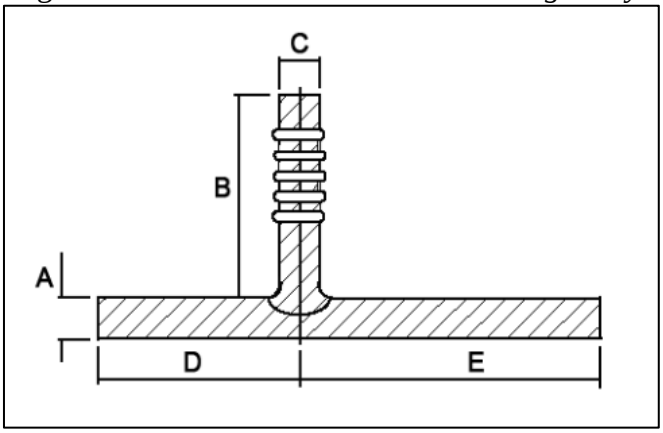
Figura 16- Representação do tubo T de Montgomery no paciente. Verifica-se a ocorrência das áreas de contato com as bordas do tubo.



Fonte: Adaptado de Kaintura; Wadhera; Hernot (2022).

O tubo T de Montgomery é disponibilizado para as equipes médicas em diferentes dimensões, esquematizadas na Figura 17 e tabela 03, a escolha é realizada pela equipe médica mediante ao que melhor ajusta ao paciente.

Figura 17: *Dimensões do Tubo T de Montgomery*.



Fonte: Fundação Adib Jatene (2017).

Na prática clínica, o diâmetro do tubo T de *Montgomery* empregado geralmente é de 11 mm a 14 mm (WU *et al.*, 2020), esse diâmetro é adequado a cada paciente. Quando o tubo T de *Montgomery* é adequadamente colocado e adaptado ao paciente, ele apresenta vantagens, como a umidificação, filtração, preservação da voz e aquecimento do ar inspirado (MINAMOTO; TERRA; CARDOSO, 2011). Essas vantagens descritas são possíveis pelo fato de que o tubo T de *Montgomery*, quando tem seu orifício do ramo lateral fechado, mantém a permeabilidade da via aérea superior, conservando o fluxo de ar translaringeo (MINAMOTO; TERRA; CARDOSO, 2011).

Tabela 3- *Dimensões do Tubo T de Montgomery*

	Dimensões (mm)				
Tamanho	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
08	Ø 08	33	Ø 07	37	61
10	Ø 10	42	Ø 09	45	77
12	Ø 12	49	Ø 10	60	105
14	Ø 14	60	Ø 10	60	105
16	Ø 16	60	Ø 10	60	105

Fonte: Adaptado de Fundação Adib Jatene (2017).

No final do ano de 2019, os primeiros relatos de infecção pelo novo coronavírus (COVID-19), chamado de Coronavírus da Síndrome Respiratória Aguda Grave 2 (SARS-coV-2) aconteceram na cidade de Wuhan, na China. A partir desse momento, a população mundial ficou atenta ao aumento das infecções e no que essa infecção causava. Dessa forma, houve um aumento significativo e expressivo no número de ocorrências por todo o mundo, ocorrendo uma disseminação intercontinental da doença, que, em poucos meses depois foi qualificada como uma pandemia, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), ou seja, uma emergência de saúde pública de nível internacional (ANDRADE *et al.*, 2021; CIOTTI et al., 2020).

Alguns estudos indicam que existe uma associação direta da estenose laringotraqueal pós-intubação (PILS) em pacientes que foram acometidos com a COVID-19 e isso é observado em mais frequencia nas situações em que o paciente passou por um longo período de intubação e, também, nos casos nos quais eles apresentam alguma comorbidade prévia como hipertensão arterial, diabetes, asma ou alguma outra síndrome respiratória (ANDRADE *et al.*, 2021). Embora a estenose de traqueia pós-intubação seja considerada

uma das complicações menos comuns, ela pode ser diagnosticada em pacientes que tiveram COVID-19, principalmente naqueles que ficam mais de três semanas em ventilação mecânica (ANDRADE *et al.*, 2021).

Acredita-se que provavelmente nos próximos anos a equipe médica seja chamada para tratar um número cada vez maior de estenose de traqueia pós intubação devido aos inúmeros problemas emergentes em todo o mundo relacionados à pandemia da COVID-19 (ANDRADE *et al.*, 2021).

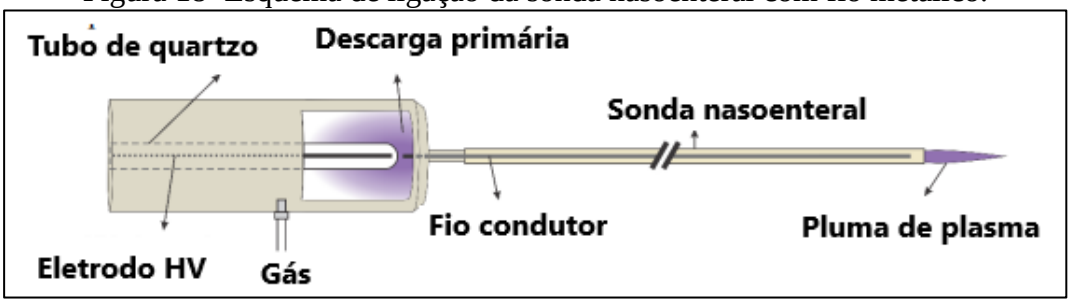
3 METODOLOGIA

Quando os APPJs são utilizados para aplicações biomédicas, sua caracterização deve ser minuciosa de modo com que os mecanismos desencadeados por sua aplicação no corpo humano sejam compreendidos. Assim, a caracterização desses APPJs, incluindo a identificação e quantificação das espécies ativas neles geradas, da mesma forma que a determinação da temperatura de seus gases são questões cruciais que precisam ser abordadas. Neste capítulo serão abordadas as metodologias para o desenvolvimento dessa pesquisa.

3.1 JATO DE PLASMA DE TUBO LONGO

Um jato de plasma de tubo longo DBD foi empregado para a análise de todos os experimentos deste trabalho. Esse jato de plasma foi desenvolvido na Universidade Estadual Paulista (Unesp) e consiste em um tubo plástico flexível, nesse experimento foi utilizado uma sonda nasoenteral flexível de 106 cm de comprimento e 10 Fr (3,3 mm) de diâmetro externo, acoplado a um reator DBD primário, como mostrado na Figura 18. Dentro dessa sonda nasoenteral é colocado um fio fino de cobre (espessura de 0,55 mm) em um potencial flutuante (KOSTOV *et al.*, 2015c) que penetra poucos milímetros na descarga primária, passando livremente ao longo da sonda nasoenteral e termina alguns milímetros antes da extremidade da ponta da sonda nasoenteral, que possui saída frontal, onde um jato de plasma pode ser acionado.

Figura 18- Esquema de ligação da sonda nasoenteral com fio metálico.



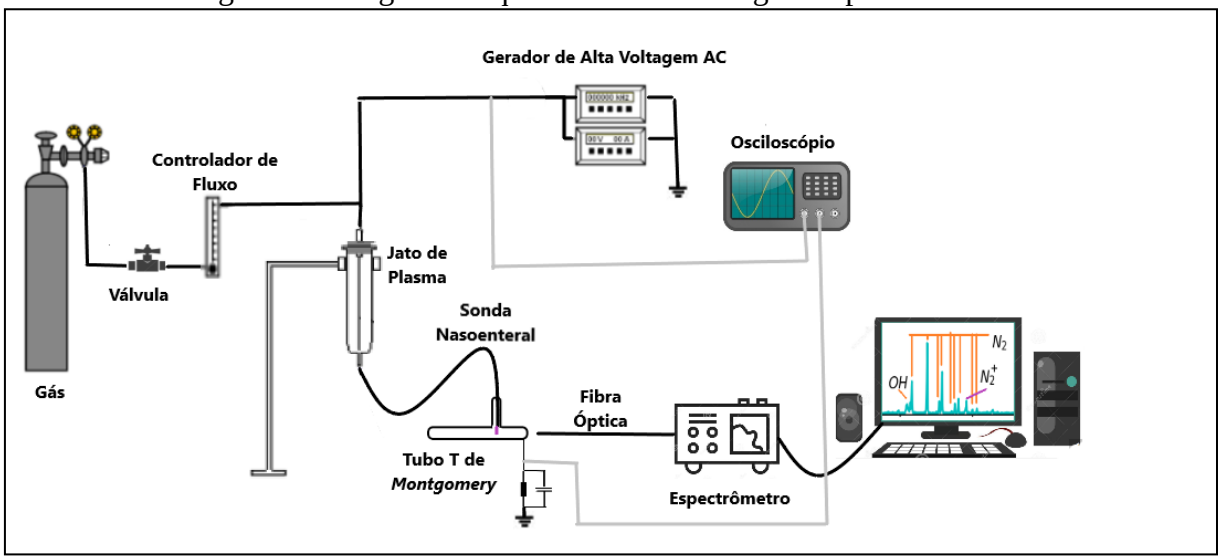
Fonte: Adaptado de Kostov et al. (2015b).

A configuração do reator primário utilizado consiste em um invólucro dielétrico tipo seringa com um pino eletrodo em seu eixo (KOSTOV *et al.*, 2015c; NISHIME, 2015; NISHIME, 2019) que é embutido em um tubo de quartzo de fundo fechado usado como barreira dielétrica. O gás de trabalho, controlado por um controlador de fluxo de massa, é

introduzido na lateral do dispositivo e, quando uma alta voltagem é aplicada ao eletrodo central, um DBD é gerado na região adjacente. Quando nenhum tubo é conectado ao bocal de saída da seringa, dele é extraído um jato de plasma (KOSTOV et al., 2015a; NISHIME, 2015). No presente estudo, a sonda nasoenteral foi conectado ao bocal da seringa (diâmetro interno de 1,5 mm). Neste caso, a ponta do fio flutuante é colocada dentro da descarga ao redor do eletrodo HV e um pequeno jato de plasma é ejetado da sonda nasoenteral na extremidade a jusante.

O sistema de fornecimento de energia é composto por uma fonte de tensão pulsada de baixa taxa de repetição, operando com 60 Hz, responsável por gerar uma tensão alternada de 30 kV pico a pico quando He ou Ar são empregados como gás de trabalho. O gerador de alta tensão é conectado a um gerador de sinais (*Tektronix* P6015A) que trabalha numa faixa de 0-75 kHz e determina a frequência do sinal gerado pela fonte. Para obter o sinal de tensão é utilizado um osciloscópio digital (*Tektronix* TDS 3032C, 300MHz). A entrada de gás é controlada por um fluxômetro. O fluxo de gás é guiado por uma sonda enteral de 10 Fr (3,33 mm) enquanto o fio metálico, quando em contato com o plasma dentro do reator DBD, adquire potencial de plasma. Não há descarga dentro da sonda enteral, entretanto, um jato de plasma pode ser extraído da extremidade dessa sonda de saída frontal (KOSTOV *et al.*, 2015a). O jato de plasma é transferido para o interior de um tubo T de *Montgomery*, revestido externamente com papel alumínio, através dessa sonda. A Figura 19 mostra a montagem experimental utilizada para compor esse estudo.

Figura 19: Diagrama esquemático da montagem experimental.



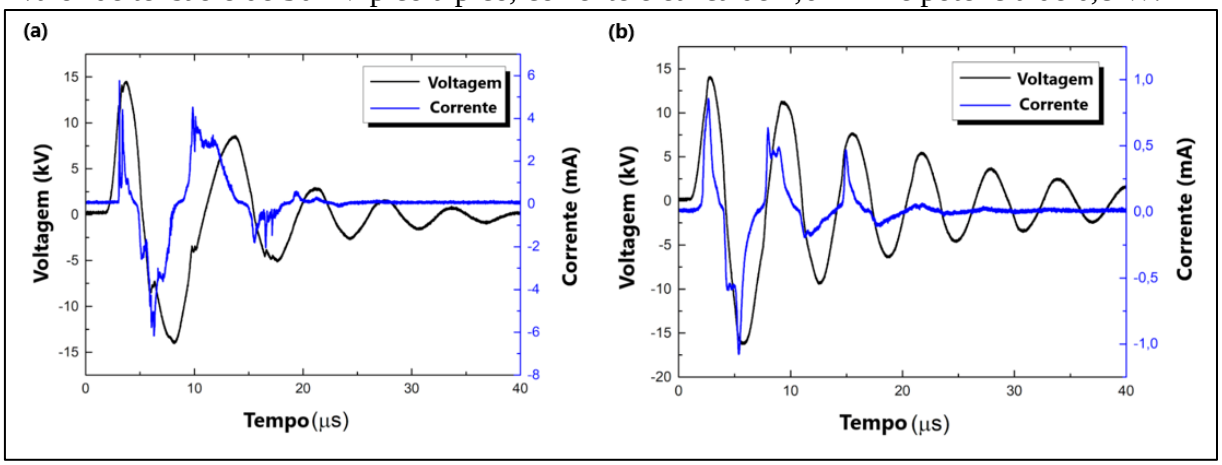
Fonte: Elaborado pelo autor.

A utilização dessa abordagem permite que um jato de plasma seja gerado na ponta de uma sonda, longe da região de descarga de alta tensão, o que fornece as condições de operação seguras e a flexibilidade do dispositivo necessária para o tratamento médico (KOSTOV *et al.*, 2015c).

3.1.1 Fonte de tensão pulsada de baixa taxa de repetição

A fonte de tensão pulsada utilizada nesse estudo é a responsável por produzir um plasma encapsulado em um eletrodo. Essa fonte realiza a aplicação da alta frequência de maneira monopolar, ou seja, utilizando apenas um eletrodo de modo que no interior desse eletrodo um gás nobre (He ou Ar) atua como meio condutor do estímulo elétrico e tem como intuito induzir o fluxo de corrente. A fonte gera uma tensão alternada de milhares de volts, com baixa corrente, que é aplicada a este eletrodo. A passagem de uma corrente elétrica faz com que o gás seja excitado, produzindo pequenas faíscas elétricas e, nesse processo, o gás é ionizado pela alta tensão. A figura 20 apresenta os sinais de corrente e tensão para essa fonte quando os gases He e Ar são utilizados.

Figura 20: Sinal de corrente e tensão quando o jato de plasma opera com (a) Ar: o valor de tensão é de 30 kV pico a pico, corrente elétrica de 6,40 mA e potência de 1,6 W e, (b) He: o valor de tensão é de 30 kV pico a pico, corrente elétrica de 1,62 mA e potência de 0,8 W.



Fonte: Elaborado pelo autor.

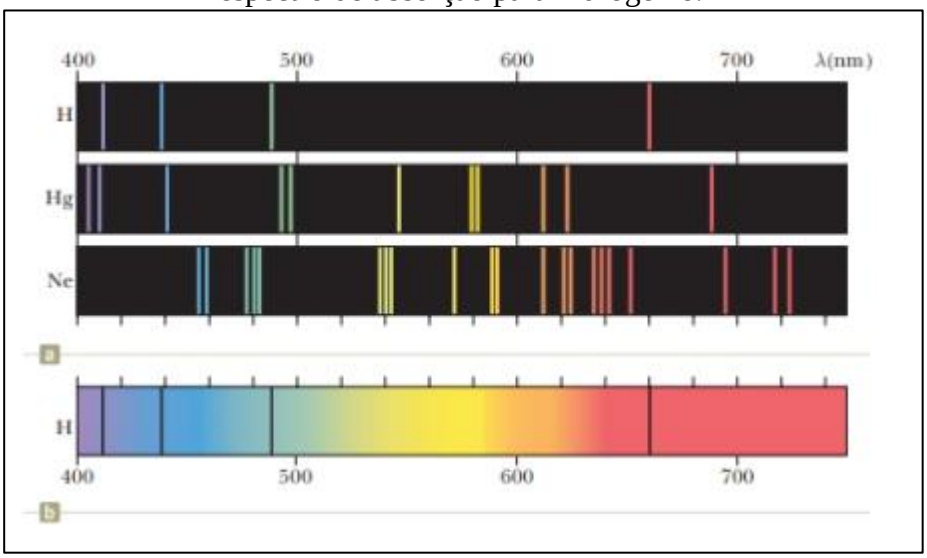
3.2 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Espectroscopia de emissão óptica do plasma

A base da espectroscopia de emissão óptica é dada pela observação e pela análise das linhas espectrais (SERWAY; JEWETT JR, 2019). Esse espectro, que possui linhas discretas, é observado quando um gás é sujeito a uma descarga elétrica. A OES é um método para identificação das espécies químicas que são formadas na descarga de forma rápida e precisa, além de ser uma técnica não-invasiva, uma vez que o espectrômetro não perturba a fonte, apenas detecta a radiação emitida por ela (FANTZ, 2006).

Ao analisar o espectro de emissão de uma descarga feita num gás, com o apoio de um espectrômetro, é possível notar a existência de algumas linhas brilhantes sobre um fundo escuro (vide Figura 21 (a)). A Figura 21 (a) e (b) mostra, respectivamente, os espectros de linha de emissão e de absorção. Os espectros, independentemente de serem de emissão ou absorção, permitem observar que os comprimentos de onda de cada elemento são identidades únicas do elemento que emite a radiação eletromagnética, (EISBERG e RESNICK, 1979). Isso significa que, para determinado elemento, as linhas de absorção escura ocorrem nos mesmos comprimentos de onda que as linhas de emissão, assim como ocorre para o átomo de hidrogênio. A OES é uma técnica importante de caracterização do plasma e, dessa forma, observando o espectro, é possível fazer uma análise da composição do plasma.

Figura 21- (a) Espectros de linha de emissão para hidrogênio, mercúrio e neônio; (b) O espectro de absorção para hidrogênio.



Fonte: Serway; Jewett Jr (2019).

A análise espectroscópica é feita por meio da radiação emitida de cada nível quântico de energia (rotacional, vibracional ou eletrônico), ou seja, da excitação de íons, átomos e moléculas produzida principalmente pela colisão destas com outras partículas (EISBERG; RESNICK, 1979; NISHIME, 2015). Como o estado excitado é instável, o excesso de energia da partícula é perdido, seja através de colisões ou emissão de radiação, e, a partícula retorna ao estado de menor energia (LAJUNEN; PERAMAKI, 2004 *apud* NISHIME, 2015).

Para que a análise dos espectros seja realizada, o espectrômetro é conectado a um computador pela porta serial universal (USB), onde é possível fazer a aquisição dos espectros por intermédio do *software AvaSoft* da Avantes. Com a finalidade de facilitar o processo de aquisição de informações relacionados ao espectro experimental, foi realizada um sistema de aquisição automática de dados empregando o *software MassiveOES*, onde o arquivo gerado pelo espectrômetro é refinado para uma faixa de comprimento de onda especificado pelo usuário. Após esse refinamento, suas temperaturas rotacionais e vibracionais são estimadas a partir do código *Python* desenvolvido.

3.2.1.1 Espectrômetro ótico AvaSpec-ULS2048X64T

Para observar a emissão de luz de várias espécies ao mesmo tempo e avaliar a produção das espécies no plasma, foi realizada a OES na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 750 nm empregando o espectrômetro de fibra óptica da Avantes (modelo AvaSpec-ULS2048X64T), com resolução espectral (HWHM) igual a 0,384 nm para registrar a emissão dos espectros na saída do jato de plasma sob diferentes condições. Os dados espectrais foram analisados adquirindo os espectros pelo *AvaSoft* da Avantes e em seguida, utilizando os arquivos gerados por ele na automatização do *MassiveOES*.

O modelo desse espectrômetro é constituído por um monocromador *Czerny-Turner* simétrico com entrada para fibra óptica, é composto por uma grelha de difração de 1.200 linhas/mm, permitindo uma gama espectral no intervalo de 200 nm a 750 nm, sobre uma matriz detectora de dispositivo de carga acoplada (CCD) de 32048×64 pixels, que permite uma resolução de 0,384 nm. O conversor analógico para digital (ADC) desse modelo tem 16 bits a 1,33 mHz e a conexão USB do espectrômetro com o computador permite a transmissão de espectros em 2,44 ms (AVANTES).

Experimentalmente, a região que desperta o interesse em se tratando de análise espectroscópica é compreendida entre a faixa de 200 nm a 1μm (estendendo a faixa visível para o ultravioleta e o infravermelho). Por definição, a faixa visível varia de 380 a 780 nm,

porém, experimentalmente a região que desperta o interesse é compreendida entre a faixa de 200 nm a 1μm (estendendo a faixa visível para o ultravioleta e o infravermelho). A escolha de qual intervalo se deseja observar é a primeira opção quando um espectrômetro é utilizado, pois o ar é transparente, as janelas de quartzo podem ser usadas e uma variedade de detectores e fontes de luz está disponível para essa opção (FANTZ, 2006).

As medidas espectroscópicas oriundas desse espectrômetro foram utilizadas para obter a relação das espécies do plasma e para adquirir os valores de temperatura rotacional e vibracional das moléculas diatômicas de OH e N_2. Para a determinação dos valores estimados de T_{rot} e T_{vib}, foram utilizadas as linhas de emissões espectroscópicas do segundo sistema positivo de N_2, $C^3\Pi_{u,v'} \rightarrow B^3\Pi_{g,v''}$ (referido como $N_2(C \rightarrow B)$), com $\Delta v = v' - v'' = -2$, na faixa de comprimento de onda abrangendo entre 362 nm a 380 nm e, também, pelas linhas de emissões do estado fundamental das moléculas de OH, $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ (referido como OH(A→X)), com $\Delta v = v' - v'' = 0$, na faixa de comprimento de onda de 305 nm a 312 nm.

Embora a resolução espectral fornecida por esse modelo de espectrômetro não seja suficiente para resolver os níveis rotacionais das moléculas de N_2, que é um requisito para obter valores precisos para o parâmetro T_{rot}, existe uma relação direta entre a forma e o alargamento das bandas vibracionais do N_2 e a variação dos valores do T_{rot}. Quanto maior o T_{rot}, maior o alargamento e maior a intensidade das linhas rotacionais nas bandas vibracionais, assim, ambos os efeitos provocam uma mudança na forma das bandas vibracionais na parte que se degrada para violeta, fazendo com que essa banda fique mais alta e mais larga, permitindo a estimativa dos valores de T_{rot} usando espectrômetros de baixa resolução (NASCIMENTO; PETROSKI; KOSTOV, 2021). Dessa forma, embora a resolução espectral desse espectrômetro não seja suficiente para resolver os níveis rotacionais das moléculas de N_2, os valores de T_{rot} obtidos para as moléculas de N_2 podem ser uma boa estimativa para mostrar sua tendência.

3.3 LINGUAGEM *PYTHON*

Historicamente, a ideia da concepção da linguagem *Python* surgiu em 1982 através do cientista da computação Guido van Rossum, que, inicialmente participava da equipe de desenvolvimento de outra linguagem de programação no Centro de Matemática e Ciência da Computação da Universidade de *Middenmeer*, na Holanda. Posteriormente, ao ser transferido para a equipe de trabalho do projeto Amoeba, que se tratava de um sistema operacional projetado por Andrew Tanenbaum, Rossum observou que utilizar as linguagens *C* e *Shell*

Script não eram tão produtivas para o desenvolvimento desse sistema operacional. Já em 1991, Rossum lançou a primeira versão da linguagem *Python*, utilizando uma licença derivada da licença *Massachussetts Institute of Technology* (MIT) e, atualmente a linguagem é mantida pela *Python Software Foundation*, uma organização sem fins lucrativos (MANZANO, 2018). A intenção de Rossum ao desenvolver a linguagem *Python* era que ela fosse mais eficiente e mais produtiva do que as linguagens existentes no mercado até o momento. A linguagem *Python* é voltada a aplicações científicas, mas pode ser usada para o desenvolvimento de programas comerciais (MANZANO, 2018).

Python é considerada uma linguagem de programação de alto nível interpretada, ou seja, os programas são escritos em forma de *scripts* que são executados dentro de um ambiente operacional. Entretanto, apesar da linguagem operar com *scripts*, ela pode ser compilada na forma de *bytecode*, dessa forma, o programa passa a ser entendido e executado somente pelo interpretador, diferente do programa que é compilado na forma de executável, que pode ser executado pelo computador mediante solicitação do usuário.

O ambiente *Python* é composto pela linguagem, por um interpretador, módulos e ferramentas, sendo considerado de fácil instalação (MANZANO, 2018). Nos sistemas operacionais (SO) *Linux*, a maioria de suas distribuições possui o ambiente instalado. Em contrapartida, nos SO *Windows*, por padrão, o ambiente *Python* não vem instalado, mas é possível realizar a instalação tanto do seu ambiente quanto de suas bibliotecas (PAIVA *et al.*, 2020).

3.3.1 Características da linguagem

A linguagem *Python* é conhecida como uma linguagem de fácil aprendizagem, capaz de permitir a elaboração de um código com menos caracteres especiais, menos sintaxes complexas e mais estruturas de código simples (PAIVA *et al.*, 2020). Entre as características da linguagem destaca-se:

- A facilidade para aprender, ler e compreender;
- Ser multiplataforma: um programa escrito na linguagem *Python* pode ser executado em qualquer plataforma sem necessidade de alterações no código-fonte;
- Possuir modo interativo: ao inserir um comando, imediatamente, após pressionar *enter*, a saída é fornecida ao programador;

- Usa indentação para marcação de blocos: tem como intenção facilitar a visualização e percepção do programa, além de delimitar o início e fim de determinado bloco;
- Programação orientada a objetos: é um paradigma de programação baseado no conceito de classes e objetos;
- Programação funcional: no paradigma funcional os dados são ditos não mutáveis, ou seja, são constantes. Os dados podem ser transformados em valores distintos durante a execução do script;
- Possuir módulos de extensão: os módulos são códigos-fonte que podem ser importados nos *scripts.* Através deles é possível expandir o uso da linguagem *Python*.

3.3.2 Programação orientada a objetos

A programação orientada a objetos (POO) tem como objetivo uma programação mais próxima ao pensamento humano (PAIVA *et al.*, 2020). *Python* é uma linguagem totalmente orientada a objetos., portanto, apesar do programador poder utilizar o paradigma da programação estruturada, tudo em *Python* pode ser entendido como objeto (PAIVA *et al.*, 2020).

Figura 22- Classe *MeasuredSpectra.*

Fonte: Adaptado de VORÁČ (2019).

A programação orientada a objetos remete a noção de classe, que é o conceito central da POO (PAIVA *et al.*, 2020). Os objetos são definidos pelo desenvolvedor com base nas classes, assim, como apresentada na Figura 22, a classe *MeasuredSpectra* foi criada para armazenar atributos considerados relevantes para acompanhar informações experimentais (originado do espectrômetro Avantes). Essa classe possibilita dividir as medições em vários objetos *MeasuredSpectra*, facilitando a manipulação das informações relevantes.

Uma classe representa um conjunto de objetos com características em comum, essas características são os atributos e comportamentos, em outras palavras, uma classe pode ser interpretada como uma abstração desses objetos no mudo real (PAIVA *et al.*, 2020). Desse modo, um objeto é uma instância de uma classe.

Um atributo de um objeto é compreendido como sendo sua identidade e os comportamentos desse objeto como sendo os métodos. Os métodos remetem a algo que o objeto executa, como por exemplo, os métodos para a realização do ajuste de mínimos quadrados existente na classe *MeasuredSpectra*.

O atributo mais importante da classe *MeasuredSpectra* (Figura 22) é o *orderedDict.* A partir desse atributo o usuário é capaz de definir algumas chaves que funcionam como parâmetros para que os dados experimentais sejam avaliados e ajustados aos dados simulados e, posteriormente, para que os resultados de ajuste sejam armazenados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Definir os parâmetros corretos que permitam que as partículas interajam com o material a ser exposto ao APPJ é indispensável para que se obtenha sucesso na aplicação. Portanto, investigar sobre as propriedades do plasma que está sendo gerado e o mecanismo de interação com superfícies, bem como os mecanismos de inativação de patógenos expostos ao plasma são passos importantes para que futuras pesquisas possam usufruir dessas informações e para que aplicações biomédicas que utilizem dessas técnicas sejam realizadas.

No decorrer dos anos, os vírus patogênicos estão se tornando uma preocupação crescente em setores como a saúde, agricultura e para a economia global. Acredita-se que a utilização de plasma frio possa ser empregada como uma ferramenta ambientalmente amigável para a inativação de vírus (FILIPIĆ *et al.*, 2020).

4.1 AUTOMATIZAÇÃO DO MASSIVEOES

O *MassiveOES*, como mencionado anteriormente, é uma das ferramentas disponibilizadas para analisar e estimar as temperaturas rotacionais e vibracionais de gases moleculares a partir da espectroscopia de emissão óptica. A utilização dessa ferramenta possibilita que, através das medidas experimentais obtidas pelo espectrômetro possamos caracterizar o plasma quanto as suas temperaturas.

A automatização do software foi planejada visando a modificação do seu código fonte para atender a demanda dos experimentos envolvendo aplicações biomédicas que são realizados no Laboratório de Plasma da Unesp de Guaratinguetá. Para isso, foi necessário consultar a documentação do *MassiveOES* e instalar todas as dependências que o pacote necessita, pois, somente com todas as dependências instaladas, é possível fazer as modificações desejadas para atender a demanda.

A linguagem utilizada pelo código fonte do *MassiveOES* e para toda a automatização foi o *Python* na versão 3.8 e as dependências necessárias foram: *asteval; chaco; enable; lmfit; numpy; pandas; Pillow; Pygments; traits; pyface; PyQt5; pyzmq; scipy e; traitsui.* A automatização foi planejada em três etapas, onde:

Etapa 1 – O arquivo gerado pelo espectrômetro Avantes no formato de texto (.txt) é convertido em um arquivo do tipo valores separados por vírgula (.csv). O arquivo .csv é um tipo especial de arquivo que em vez de armazenar informações em colunas, ele armazena

informações separadas por vírgulas. A conversão do arquivo é necessária para que o *MassiveOES* reconheça e interprete os dados e, a partir desse arquivo, consiga realizar a simulação e o melhor ajuste da curva com os espectros da sua base de dados (Figura 23). Ainda nessa etapa, o usuário determina a faixa de comprimento de ondas em nanometros (nm) que compreende o intervalo da molécula diatômica que será utilizada para fazer o ajuste com os dados da simulação, no caso das pesquisas desenvolvidas na UNESP de Guaratinguetá, geralmente são utilizadas moléculas de OH ou N_2. O arquivo gerado no final desse processo é nomeado de *medido.csv* e é gravado na pasta *massiveoes_automation*, que contém os *scripts* necessários para o funcionamento da automatização;

Figura 23- Fragmento do *script*.contendo a conversão do arquivo .txt para o arquivo .csv.

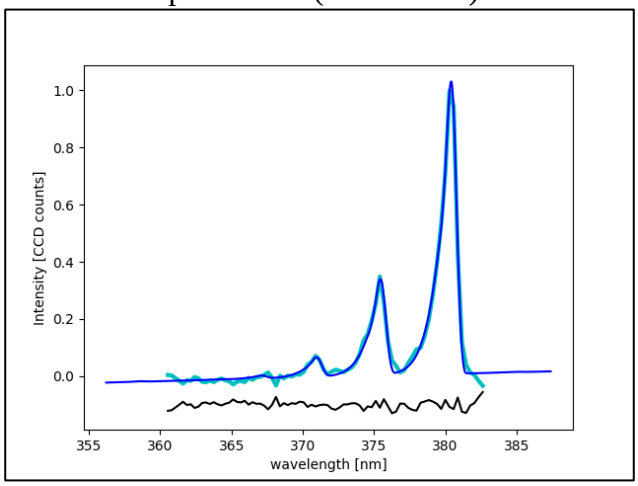
```
#Para N2:
li = 360.0
lf = 383.0

n =0

while n<len(x):
        ll = x[n]
        if (ll>li and ll<lf):
                OHx.append(ll)
                OHy.append(y[n])
        n = n+1

OHx,OHy = np.array(OHx),np.array(OHy)

OHy = OHy - np.average(OHy[0:3])

OHy = OHy/max(OHy)


### montar o arquivo csv

with open('medido.csv','w',newline='') as file:

   writer = csv.writer(file,delimiter=',', lineterminator='\n')
   count = 0
   for i in OHx:
       j=OHy[count]
       writer.writerow([i,j])
       count=count+1
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Etapa 2 – Alguns parâmetros internos da classe *MeasuredSpectra* necessitaram ser modificados, como o *slitf_gauss*, que é equivalente a meia largura a meia altura (HWHM) que depende do tipo de espectrômetro utilizado. Com a automatização, algumas informações são inseridas pelo usuário no script, que são: o caminho do arquivo.csv (que é o mesmo arquivo gerado no final da etapa 1), o tipo da simulação desejável (moléculas de OH ou moléculas de N_2) e o valor de *slitf_gauss.* A partir dessas informações, o MassiveOES executa seu código fonte sem a necessidade da utilização da sua interface gráfica e retorna ao usuário o resultado das temperaturas rotacional e vibracional de acordo com a simulação especificada e, além disso, retorna a plotagem da curva contendo o melhor ajuste entre os

dados obtidos experimentalmente com os dados oriundos do banco de dados do *MassiveOES* (Figura 24), lembrando que a plotagem se limita a faixa espectral estipulada previamente pelo usuário, que é delimitada pelo arquivo *medido.csv*;

Figura 24- Ajuste da curva experimental (azul escuro) com a simulada (azul clara).

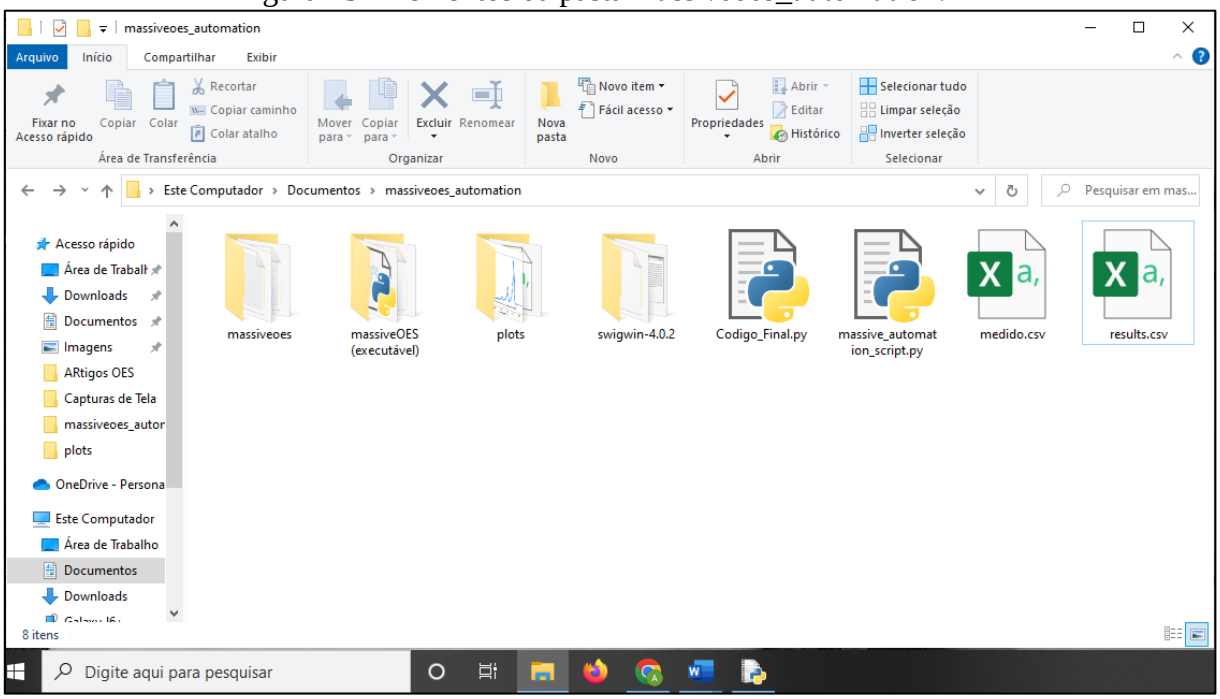


Fonte: Elaborado pelo autor.

Etapa 3 – Nesse momento foi realizada a junção dos *scripts* gerados nas etapas anteriores. Como resultado, foi gerado um código relacionando o arquivo medido.csv, oriundo da etapa 1, com a entrada de dados da etapa 2. Dessa maneira, o código realiza todas suas funcionalidades e armazena os arquivos resultantes em um mesmo diretório. As informações de saída são mostradas na Figura 25, que são:

- *medido.csv*: arquivo com os dados originados pelo espectrômetro, porém delimitado pela faixa de comprimento de ondas no intervalo desejável para que os dados referentes a temperatura pudessem ser manipulados pelo *MassiveOES*;
- Pasta *plots*: nessa pasta são armazenados os gráficos gerados pela automatização, são armazenados os gráficos do espectro total, que é o espectro integral oriundo pela medida do espectrômetro, o gráfico do espectro da faixa desejada, que se refere ao trecho entre os comprimentos de onda especificadas pelo usuário ainda na etapa 1 e, o gráfico comparando os dados experimentais com os do tipo de simulação. Essa pasta também contém um arquivo do tipo .csv, que se refere aos dados da molécula selecionada pelo usuário como tipo de simulação (OH ou N_2);

Figura 25- Elementos da pasta *massiveoes_automation.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

- *results.csv:* arquivo que comporta os resultados da análise. Nele ficam armazenados os valores de temperatura rotacional e vibracional, assim como suas incertezas, os valores da intensidade das moléculas e sua incerteza.

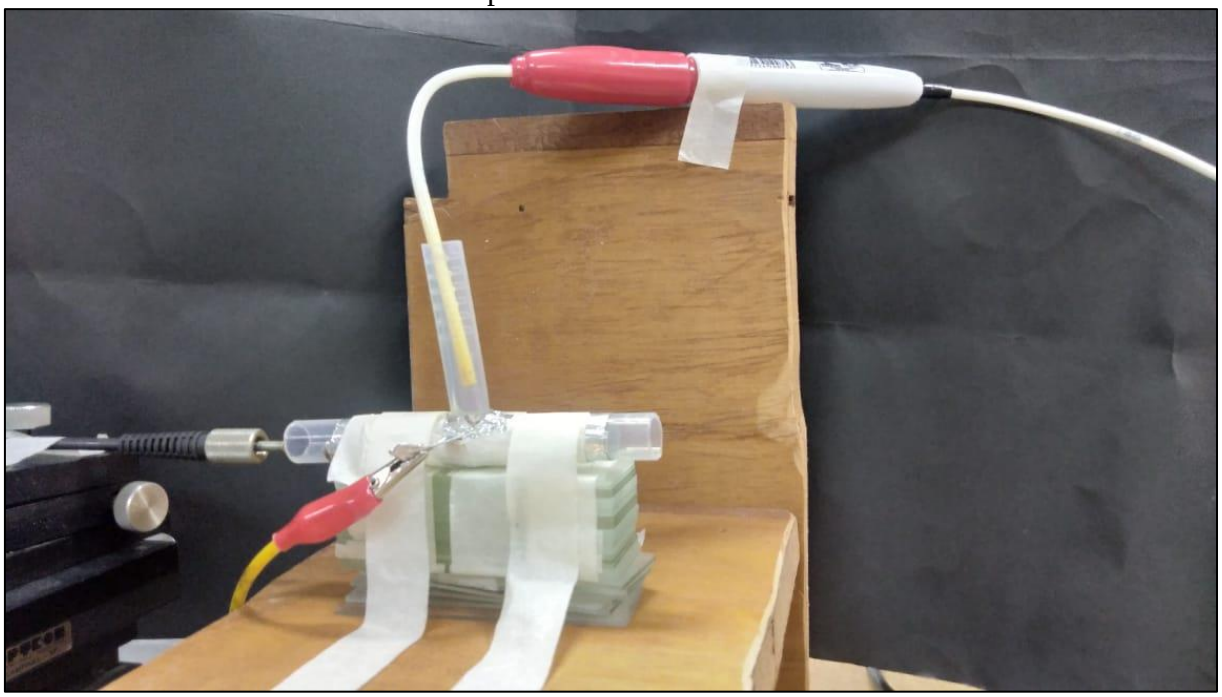
O código fonte da automatização se encontra no apêndice 1 dessa dissertação.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA DAS DESCARGAS

As medidas de espectroscopia de emissão óptica foram tomadas na região externa ao tubo T de *Montgomery*, que é revestido externamente por papel alumínio (Figura 26). Este estudo apresenta os espectros obtidos utilizando os gases argônio e hélio em diferentes configurações para a saída da pluma do plasma.

A pluma do plasma é aplicada no Tubo T de *Montgomery* em maneiras distintas. A sonda nasoenteral têm uma extremidade acoplada ao jato, por onde um fio de cobre com espessura de 0,55 mm é colocado em seu interior, percorrendo por quase toda sua extensão e, o orifício por onde acontece a saída da pluma de plasma é na região frontal da sonda. Os resultados dos experimentos variando o diâmetro do tubo T de *Montgomery*, assim como a vazão e o tipo de gás de trabalho, são apresentados a seguir.

Figura 26- Fibra óptica posicionada em uma das saídas frontais do Tubo T de *Montgomery*. O APPJ é transferido ao tubo por meio de uma sonda nasoenteral de medida 10 Fr (diâmetro externo de 3,33 mm) até a saída transversal do tubo T de Montgomery, por onde o plasma é inserido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o emprego dos APPJs, espécies reativas de oxigênio e nitrogênio podem ser geradas de maneira abundante, isso é possível devido ao fato do processo ocorrer em ambiente atmosférico aberto, não purgado. Essas espécies são conhecidas como RONS e elas desempenham um papel de inativação de patógenos devido aos elevados potenciais de oxidação (GARCIA; YUBERO; RODERO, 2020). Desse modo, conhecer as espécies geradas é uma tarefa importante para entender, controlar e gerenciar os efeitos biológicos desejados.

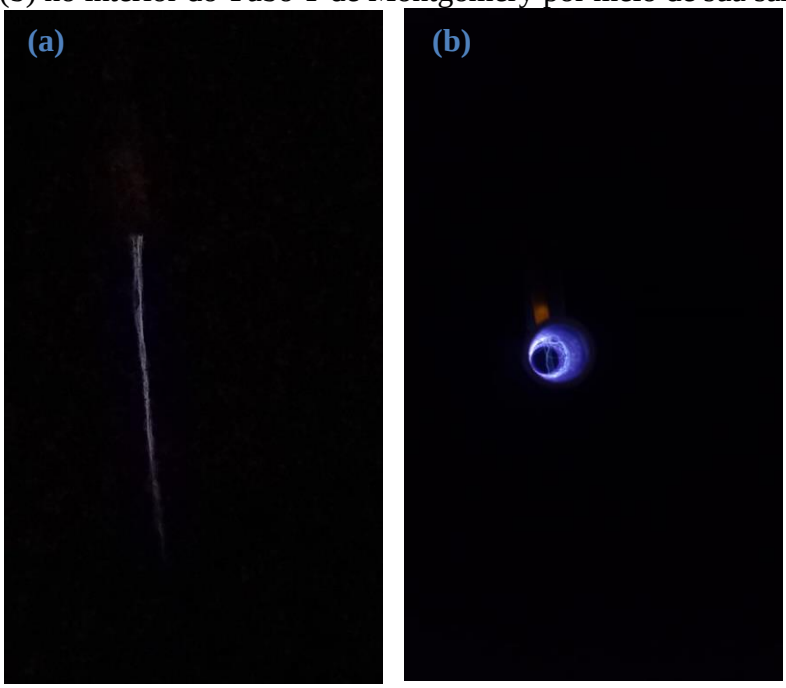
4.2.1 Espectros com argônio

Conforme mencionado anteriormente, as medidas de OES foram tomadas na região externa ao tubo T de *Montgomery*. A Figura 27 (a) e (b) apresentam a pluma de plasma com a utilização de Argônio (Ar) como gás de trabalho.

Os espectros foram adquiridos via OES, mantendo-se fixos os parâmetros de tensão de entrada (30kV pico a pico) e frequência (60 Hz). Os fluxos observados variaram de 1,0 a 3,0 L/min, em intervalos de 0,5 L/min e, os tubos de *Montgomery* estudados foram os de tamanho 8, 10, 12 e 14, apresentados no capítulo 2, tabela 5. Todos os espectros obtidos via OES

foram coletados por meio de uma fibra óptica mantida a uma distância de 6,85 cm se comparada ao ponto de onde o APPJ transferido é aplicado. As figuras a seguir mostram os espectros variando os parâmetros citados anteriormente. Observando as linhas espectrais, percebe-se que o plasma, nessa região, contém principalmente linhas características do N_2.

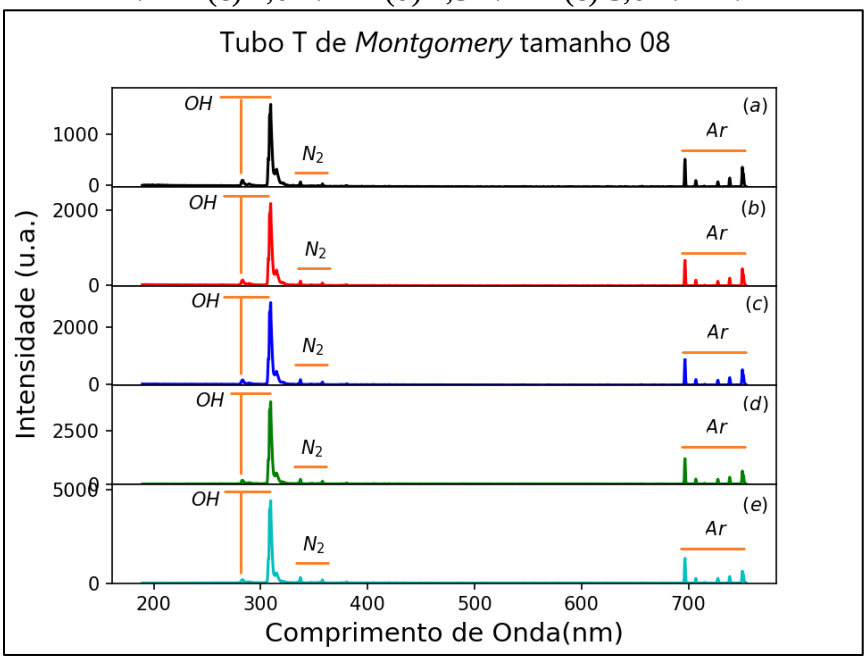
Figura 27- Pluma de plasma formada com gás de trabalho Ar (a) externo ao tubo T de Montgomery; (b) no interior do Tubo T de Montgomery por meio de sua saída transversal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tubo T de *Montgomery* com tamanho 08 é produzido com os valores de diâmetros transversal de 7 mm e, diâmetros caudal e cranial de 8 mm, assim, o APPJ transferido tem menos interação com o ambiente externo, ou seja, interage menos com o ar atmosférico. Os resultados de espectroscopia variando a vazão do gás de trabalho em seu interior é apresentada na Figura 28, onde, em comparação com os demais tamanhos de tubo T de *Montgomery*, nota-se picos mais intensos de OH e Ar, enquanto os picos de N_2 são menos intensos e pouco frequentes.

Figura 28- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 08 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.

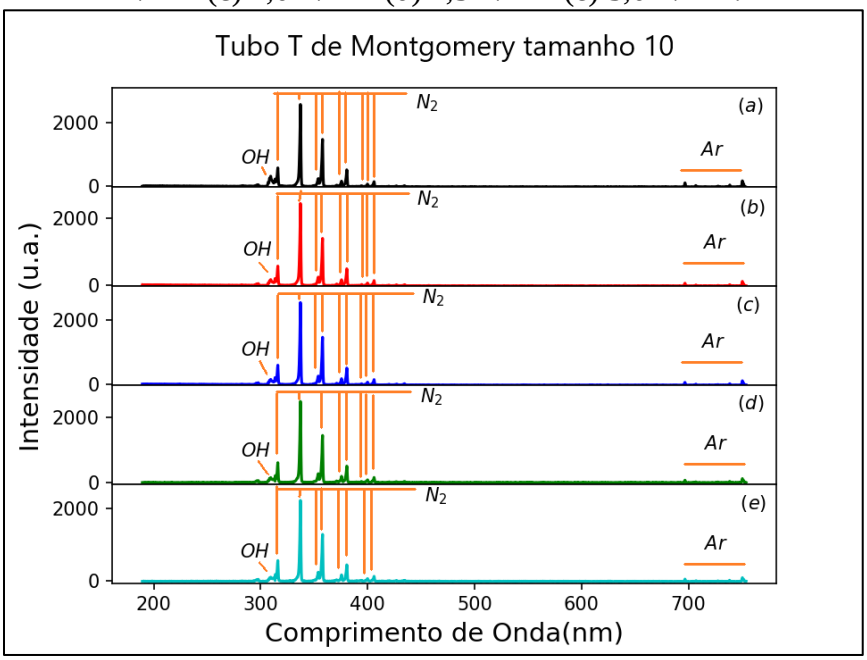


Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferente do tubo T de *Montgomery* com tamanho 8, os tubos com tamanhos 10, 12 e 14 apresentaram picos característicos das moléculas diatômicas de OH e N_2, além dos picos de átomos de Ar, porém, os espectros advindos da OES mostraram um comportamento diferente do que aconteceu no tubo de menor diâmetro.

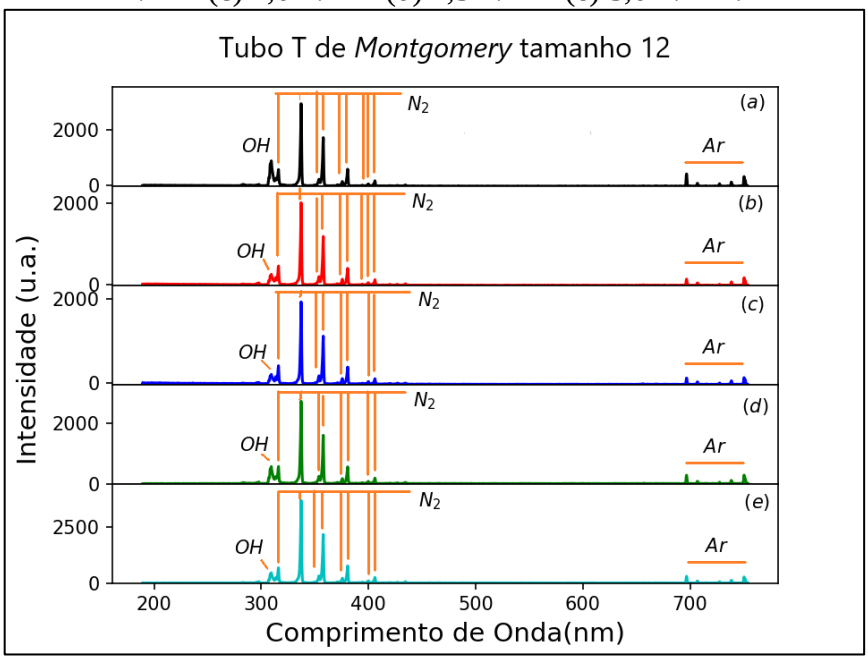
As Figuras 29, 30 e 31 apresentam os espectros característicos dos tubos T com tamanhos 10, 12 e 14, respectivamente. Independente da variação do tamanho desses tubos, com exceção do tamanho 08, verifica-se que embora a vazão do gás aumente, eles apresentam a mesma tendência de comportamento, tanto em relação aos picos de emissão, quanto em relação a quantidade de espécies geradas. As intensidades das emissões moleculares do N_2 são muito maiores do que as de Ar, isto se deve ao fato da maior parte da energia armazenada no plasma de Ar dentro da seringa ser transferida para as moléculas de nitrogênio presentes no ar fora da seringa (AGUERA, 2013). Devido à intensidade das moléculas de N_2 elas foram utilizadas como base para a análise das temperaturas rotacionais e vibracionais que serão apresentadas mais adiante.

Figura 29- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 10 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 12 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.

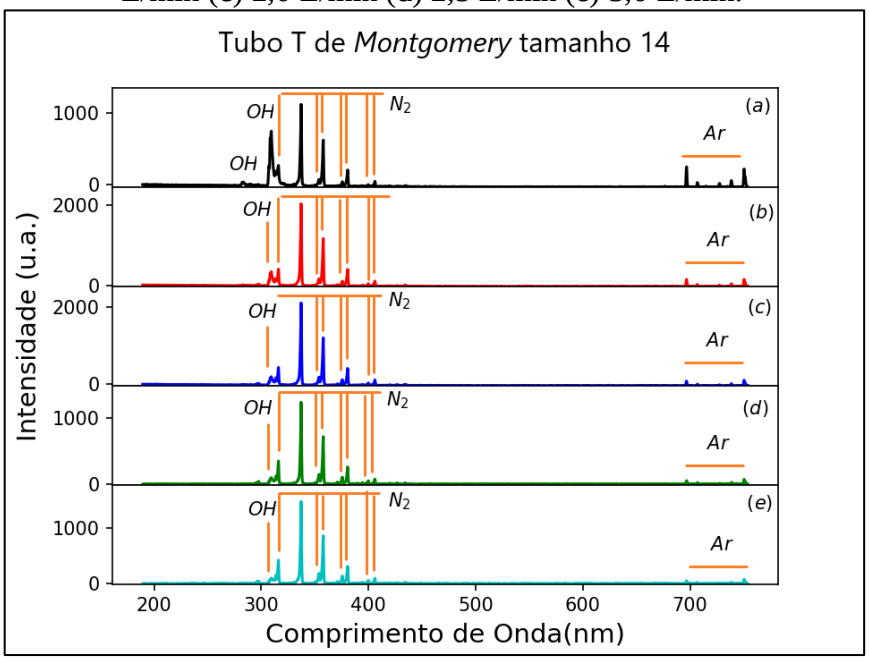


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando as Figuras 28, 29, 30 e 31, que representam os espectros provenientes da OES do tubo T de *Montgomery* nota-se poucos picos característicos do Ar e mais picos

referentes ao N_2 e ao grupo OH. Esse comportamento é relacionado com o fato de que, após ser expelido, o plasma interage com as moléculas presentes no ar, ionizando-as. Dessa forma, a presença desses grupos na região da pluma de plasma deve ser mais intensa (NISHIME, 2015).

Figura 31- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 14 com gás Ar considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



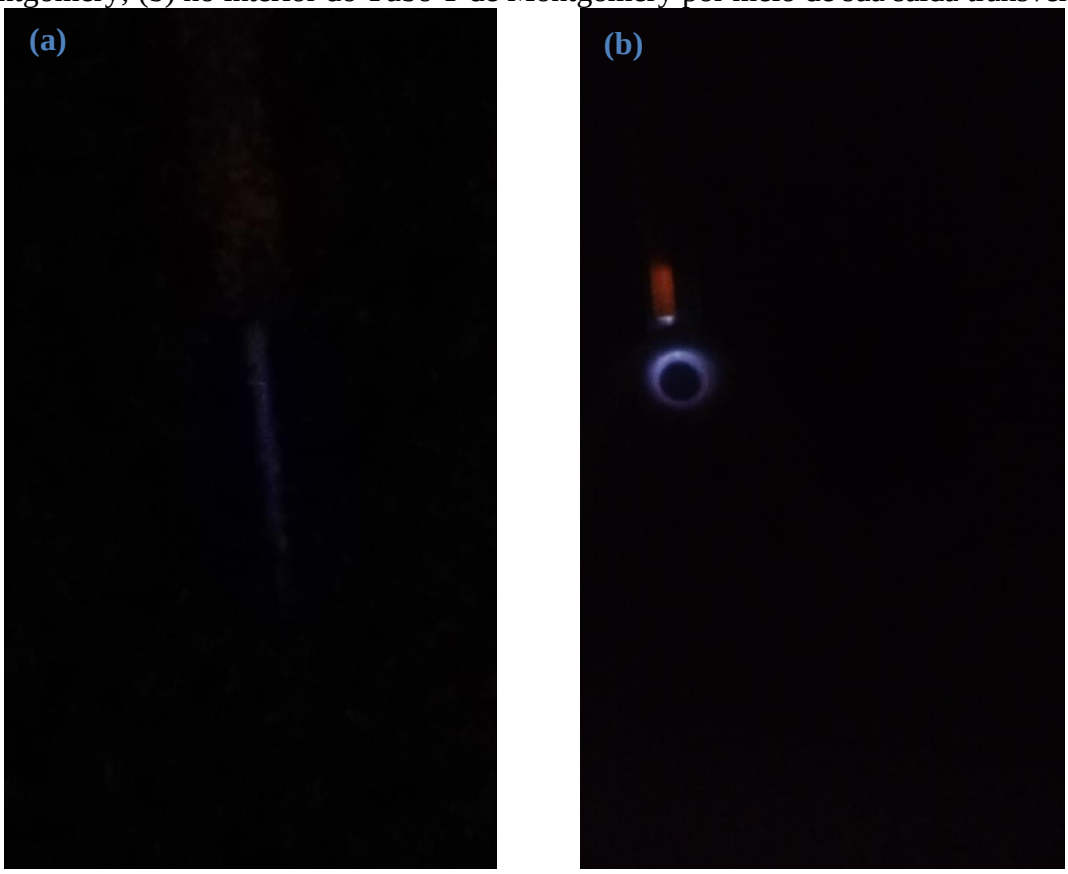
Fonte: Elaborado pelo autor.

A imagem OES para OH, N_2 e Ar nos tubos T de *Montgomery*, a partir do tamanho 10, mostram que as alterações das propriedades espaciais, como o diâmetro do tubo ou a vazão do gás de trabalho, correspondem proporcionalmente para todas as bandas ópticas. Isso pode significar que nenhum dos parâmetros tem influência em uma linha espectral específica (SCHOPP *et al.*, 2019).

4.2.2 Espectros com hélio

De maneira análoga ao gás Ar, as medidas de OES foram tomadas na região externa ao tubo T de *Montgomery* considerando He como gás de trabalho. A Figura 32 (a) e (b) apresentam a pluma de plasma quando utilizamos He.

Figura 32- Pluma de plasma formada com gás de trabalho He (a) externo ao tubo T de Montgomery; (b) no interior do Tubo T de Montgomery por meio de sua saída transversal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

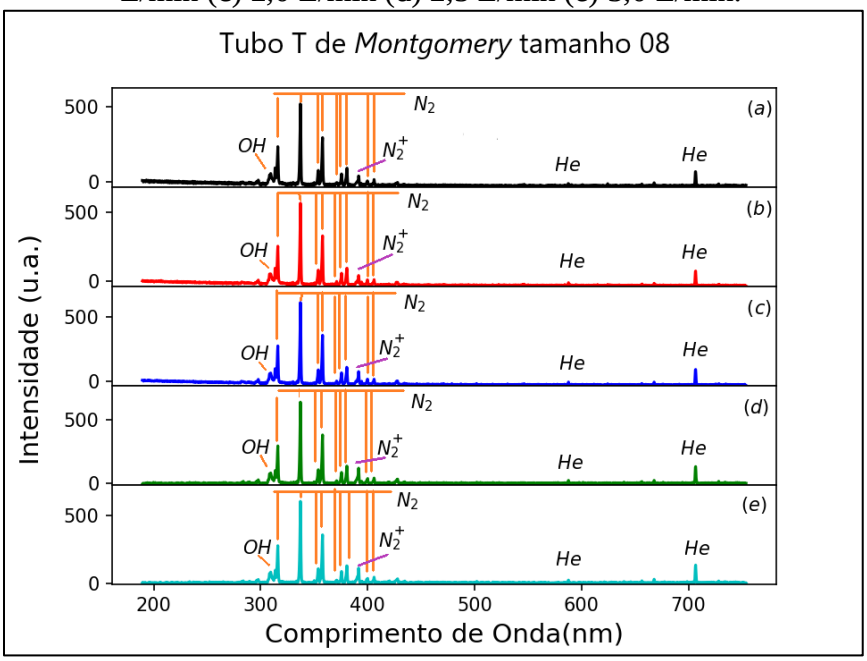
Para a aquisição dos espectros de emissão por meio da OES, as mesmas configurações experimentais foram mantidas, assim, a tensão de entrada considerada é de 30kV pico a pico, frequência de 60 Hz e a distância da fibra óptica até o ponto onde o APPJ é transferido permaneceu em 6,85 cm. Alguns parâmetros foram variados, o tamanho do tubo T de *Montgomery* e o fluxo de gás adotados foram os mesmos valores de quando Ar foi empregado como gás de trabalho. Os fluxos observados variaram de 1,0 a 3,0 L/min, em intervalos de 0,5 L/min e, os tubos de *Montgomery* estudados foram os de tamanho 8, 10, 12 e 14, apresentados no capítulo 2, tabela 5.

Os espectros de emissão originados da descarga em He apresentam uma quantidade maior de picos referentes a emissão de N_2, como pode ser observado pelas Figuras 33, 34, 35 e 36.

Nas aplicações do APPJ transferido, considerando He como gás de trabalho, nota-se que em todas as situações experimentais investigadas nesse estudo, a maior emissão é originada das segundas bandas positivas do sistema N_2 e das primeiras bandas negativas do sistema (N_2^+, B → X), as emissões das primeiras bandas negativas do sistema (N_2^+, B → X)

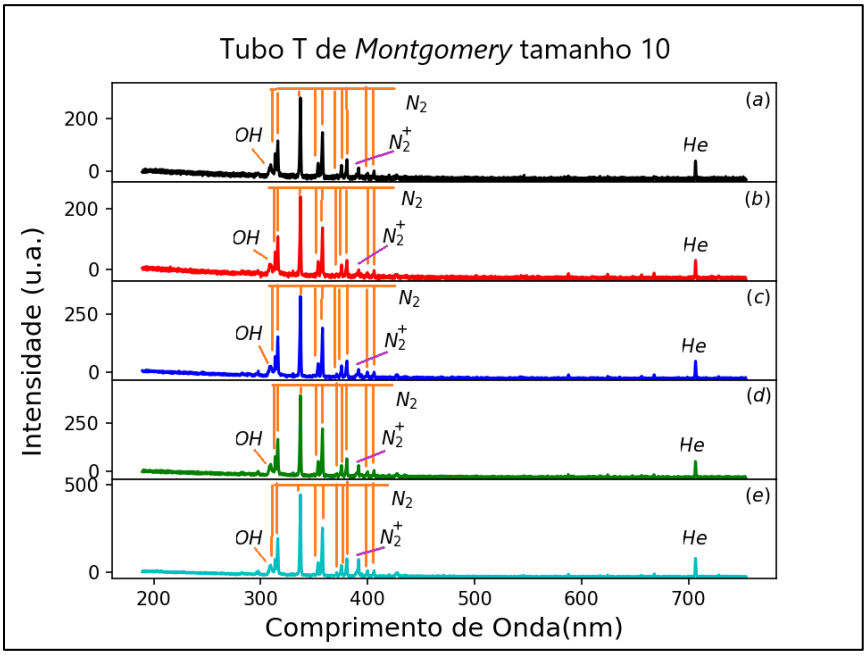
comprovam a existência de íons moleculares de nitrogênio excitados (WINTER *et al.*, 2018).

Figura 33- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 08 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



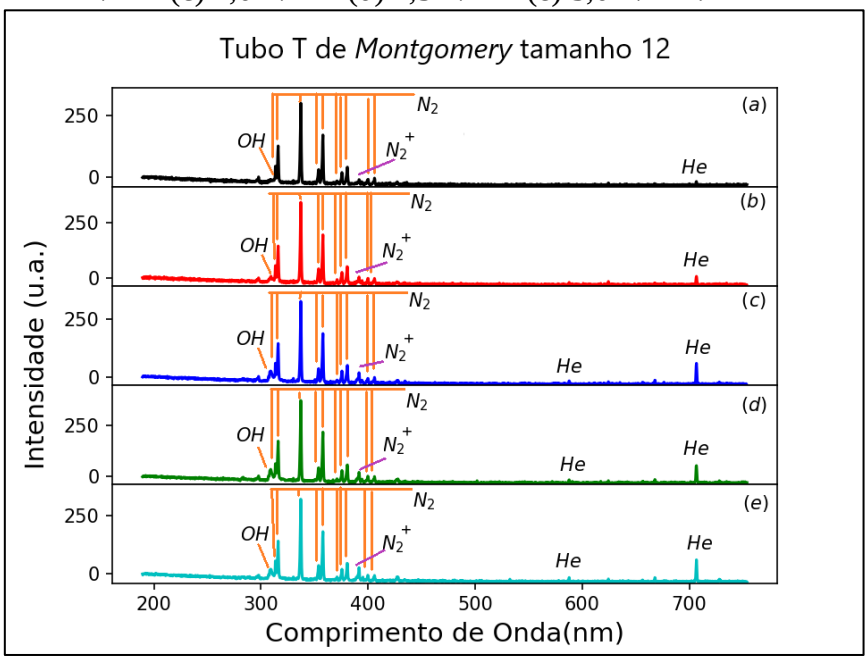
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 10 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



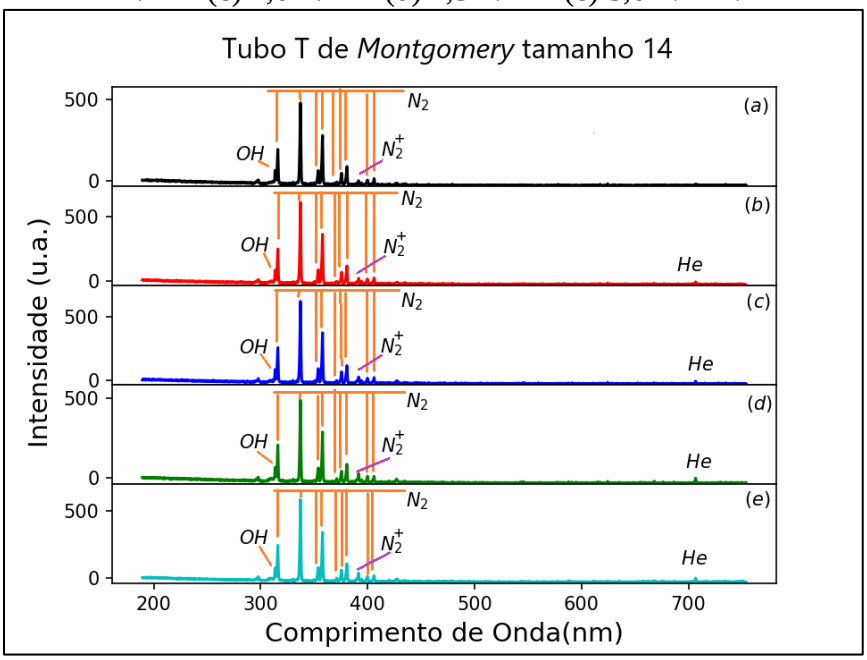
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 12 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36- Espectros provenientes da aplicação do APPJ no interior do tubo T de *Montgomery* de tamanho 14 com gás He considerando a vazão de (a) 1,0 L/min (b) 1,5 L/min (c) 2,0 L/min (d) 2,5 L/min (e) 3,0 L/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Independentemente da variação do fluxo de gás ou do tamanho do tubo T de *Montgomery* observados, percebe-se que o comportamento dos espectros de emissão segue a mesma tendência. Em ambos os casos analisados esses espectros de emissão apontam uma

intensidade de OH, N_2^+ e He menores do que as de N_2. A maior quantidade de picos de N_2 pode ser associada à particularidade do plasma de hélio, que apresenta mais atividade (AGUERA, 2013), que é justificado devido a fatores como o número atômico e a sua maior condutividade térmica.

Assim como no gás Ar, ao ser expelido da região do eletrodo, o plasma interage com as moléculas do ar, ionizando-as. Através da ionização dessas moléculas, o plasma se torna mais reativo (NISHIME, 2015). Acredita-se que essa característica favorece a utilização de APPJs para aplicações biomédicas.

Os espectros de emissão do segundo sistema positivo de N_2 são os mais convenientes para o diagnóstico de plasma, pois permitem determinar as temperaturas rotacional e vibracional ajustando os espectros experimentais com os simulados (MACHALA *et al.*, 2007). A automatização do *MassiveOES* foi utilizada para realizar a simulação espectral e os resultados são apresentados no próximo tópico.

4.3 ESTUDO DAS TEMPERATURAS

Os espectros experimentais obtidos para o Ar e o He no APPJ nas diferentes configurações foram ajustadas utilizando o *script* de automatização do *MassiveOES*, apresentado no tópico 4.1. Para o jato estudado, o ajuste utilizado para que a estimação das temperaturas rotacionais e vibracionais pudessem ser realizadas foram as linhas do segundo sistema positivo do nitrogênio e, no caso particular, para o tubo T de *Montgomery* tamanho 08 operando com gás Ar, os valores foram estimados considerando as moléculas de emissão de OH, já que os picos de N_2 foram poucos intensos (Figura 28).

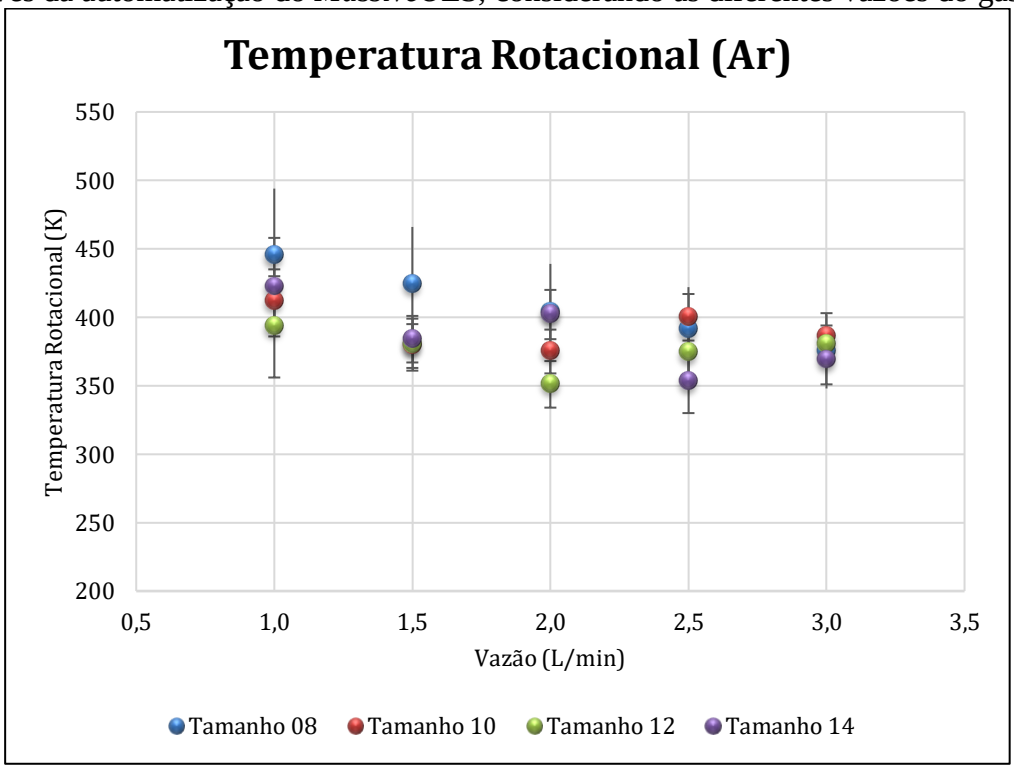
A faixa de comprimento de onda utilizada para as análises baseando-se nas moléculas diatômicas de N_2 são compreendidas entre 360 e 383 nm (linhas de emissão do N_2 do segundo sistema positivo), enquanto para os valores de OH foram compreendidos entre 305 e 313 nm. Com a execução da automatização do *MassiveOES* é possível obter as temperaturas rotacional e vibracional aproximadas para o jato de plasma estudado.

A escolha dos espectros de emissão do segundo sistema positivo do N_2 se deve pelo motivo de que eles são considerados os mais convenientes para o diagnóstico do plasma (MACHALA *et al.*, 2007). Normalmente a temperatura do gás é obtida a partir da análise da estrutura rotacional desse sistema e, isso se dá pois o segundo sistema positivo de N_2 possui baixas energias para a excitação rotacional e curtos tempos de transição (LAROUSSI; LU,

2005). Essas características fazem com que esse sistema as moléculas nos estados rotacionais e as moléculas do gás se encontrarem em equilíbrio.

Para determinar a temperatura do gás da pluma de plasma, comparamos os espectros medidos experimentalmente com espectros simulados da banda 0-0 do segundo sistema positivo de nitrogênio (LAROUSSI; LU, 2005). Entretanto, apesar das moléculas de N_2 serem as mais convenientes para essa finalidade, a utilização de outras espécies excitadas, como por exemplo moléculas de OH, também pode ser usada para este propósito. Porém, a escolha de moléculas de OH normalmente apresentam como desvantagem a superestimação das temperaturas. Essa elevação das temperaturas acontece devido ao fato de que esses radicais (OH) resultam de reações químicas e sua energia química residual pode se manifestar pela elevação das temperaturas (MACHALA *et al.*, 2007).

Figura 37- Temperaturas Rotacionais obtidas para os tubos T de *Montgomery* tamanhos 10, 12 e 14 foram obtidos a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Enquanto para o tubo tamanho 08 foram obtidas considerando as moléculas diatômicas de OH. Todos os valores foram determinados através da automatização do *MassiveOES*, considerando as diferentes vazões do gás Ar.



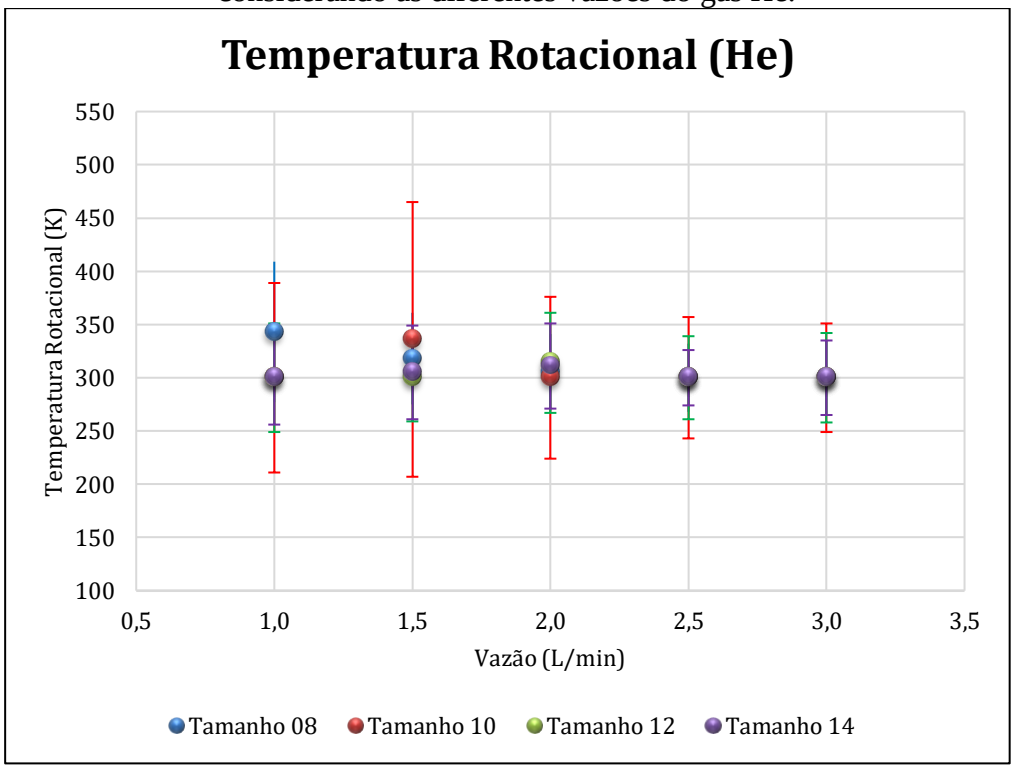
Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 37 e 38 apresentam o comportamento da temperatura rotacional para os gases Ar e He, respectivamente, segundo a variação da vazão do gás no interior do tubo T de *Montgomery* para seus diferentes tamanhos, onde conhece-se que, quanto maior o tamanho

do tubo T, maior seu diâmetro e consequentemente maior é a interação do plasma com o ar atmosférico.

Ao considerar os espectros de emissão de Ar, percebeu-se que em tubos T de *Montgomery* com tamanho 08, os espectros obtiveram picos de emissão de OH muito mais intensos do que aqueles de N_2, o que influenciou na maneira como suas temperaturas foram estimadas. Para essa situação, a temperatura rotacional para os diferentes arranjos experimentais levou em consideração as moléculas diatômicas de OH, pois são as que refletem a temperatura cinética do gás neste caso em particular, embora se conheça que a distribuição rotacional dos espectros de OH pode se desviar do equilíbrio térmico (SCHOPP *et al.*, 2019). Esse desvio do equilíbrio térmico é explicado pela redução do tempo de vida das moléculas de OH por causa da temperatura eletrônica. A extinção de OH por átomos de argônio é extremamente lenta, não reduzindo seu tempo de vida natural (SCHOPP *et al.*, 2019).

Figura 38- Temperaturas Rotacionais obtidas para os tubos T de *Montgomery* foram obtidos a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Todos os valores foram determinados através da automatização do *MassiveOES*, considerando as diferentes vazões do gás He.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo os experimentos, os valores de temperatura rotacional do He permaneceram estáveis independente do aumento da vazão do gás e do diâmetro do tubo T. A média da temperatura rotacional quando o gás He é utilizado foi de (306 ± 51) K.

Um comportamento parecido foi observado com o gás Ar, que apresentou uma menor variação da temperatura rotacional para diferentes tamanhos de tubo T conforme o fluxo de gás aumentou (mais claro observando a vazão de 3,0 L/min). Analisando o comportamento da temperatura rotacional para cada tamanho de tubo T, operando com Ar, nota-se que, dentro da incerteza, suas temperaturas mantiveram-se estáveis, mesmo quando observamos o tubo T com tamanho 08, que foi obtido pelas moléculas de OH, diferente das demais, que foram determinadas a partir das moléculas de N_2. A média da temperatura rotacional quando o gás Ar é utilizado foi de (390 ± 24) K. Devido ao rápido relaxamento colisional à pressão atmosférica, a temperatura do gás é equiparada a T_{rot} (MACHALA *et al.*, 2007).

As medições de temperatura rotacional foram repetidas para diferentes taxas de fluxo de hélio sem qualquer mudança mensurável na temperatura. Salienta-se que, algumas dessas medições foram adquiridas tanto no início da ativação da descarga, quanto depois de um tempo após a ativação da descarga. Isso foi observado em outro estudo, que concluiu que o tempo de operação prolongado não leva a um aumento da temperatura (LU *et al*., 2008; LAROUSSI; LU, 2005). Esta operação estável de baixa temperatura, que é observada melhor em He, é crucial em aplicações biomédicas onde queimaduras ou mesmo aumentos de temperatura relativamente pequenos podem afetar negativamente as células das amostras biológicas e tecidos (LU *et al*., 2008; LAROUSSI; Lu, 2005).

As Figuras 39 e 40 mostram o gráfico das temperaturas vibracionais considerando diferentes vazões do gás de trabalho e diferentes tamanhos de tubo T de *Montgomery*. Para as análises apresentadas neste estudo foram empregados Ar e He, seus resultados são apresentados nessa mesma ordem.

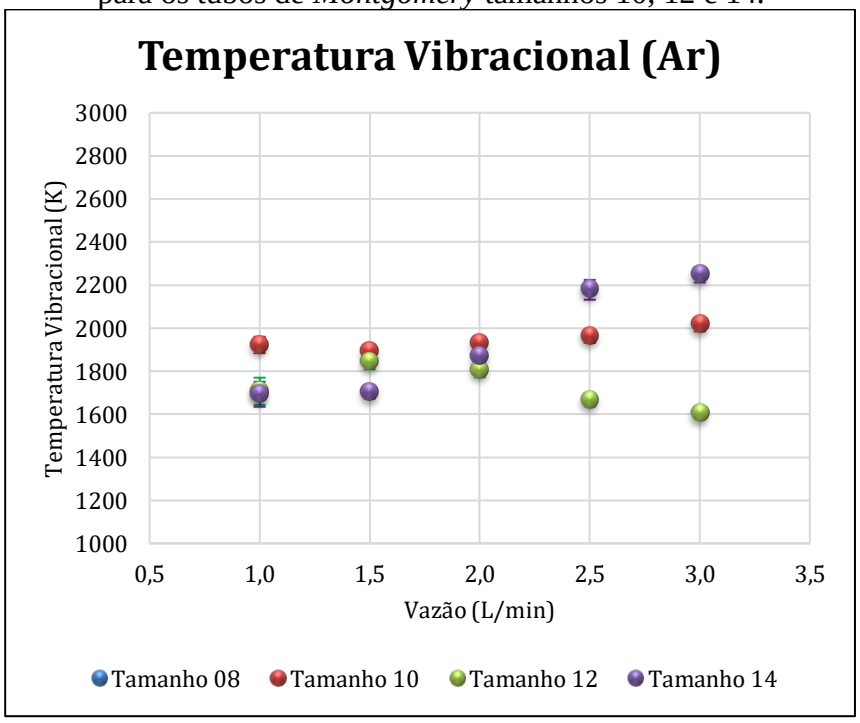
A temperatura vibracional reflete aos modos de vibração das moléculas e, a temperatura rotacional corresponde aos modos de rotação das moléculas. A temperatura vibracional maior que a temperatura rotacional ($T_{vib} > T_{rot}$) indica o não-equilíbrio no plasma, embora possa não ser bem definida em condições de forte não-equilíbrio (MACHALA *et al.*, 2007).

Segundo os experimentos, os valores de temperatura vibracional, quando empregamos He como gás de trabalho, permaneceram estáveis, apesar das variações dos parâmetros como o fluxo do gás ou diâmetro do tubo T. Com a adoção de Ar como gás de trabalho, observa-

se um comportamento um pouco diferente, nesse caso é possível observar os seguintes comportamentos:

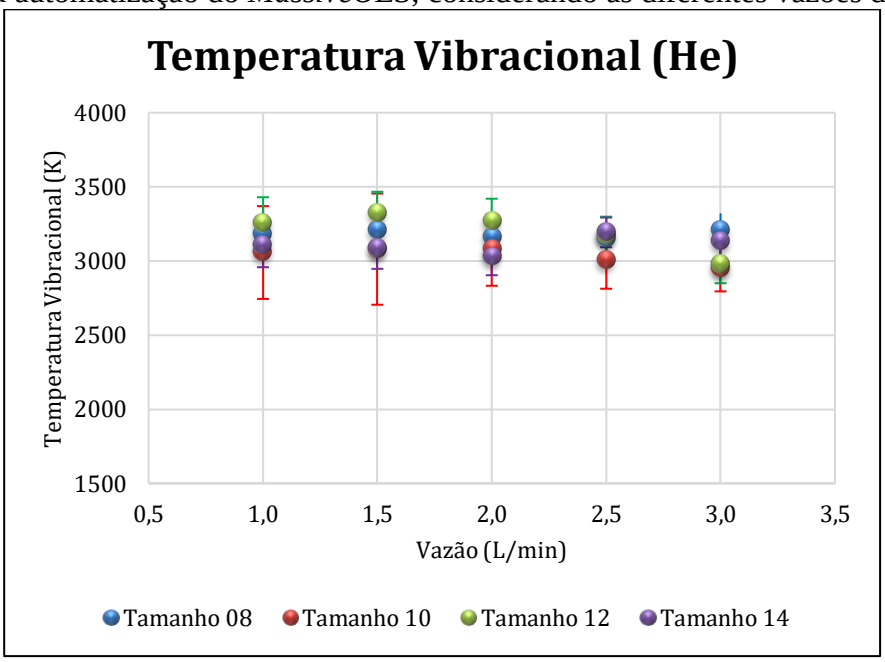
- Com o tubo T com tamanho 08, ou seja, o de menor diâmetro, os valores de temperatura vibracional não puderam ser determinados via automatização do MassiveOES, devido à baixa emissão de picos de N_2;
- Com o tubo T com tamanho 10 a T_{vib} manteve-se estável com a variação da vazão do gás;
- Com o tubo T com tamanho 12 a T_{vib} apresentou uma tendência de decaimento a partir de uma vazão de 2,0 L/min;
- Com o tubo T com tamanho 14 a T_{vib} apresentou uma tendência de aumento, conforme a vazão do gás aumenta;
- Aos valores que se mantiveram mais estáveis para distintos tamanhos de tubo T de *Montgomery* foram observados a um fluxo de gás de 2,0 L/min.

Figura 39- Temperaturas Vibracionais obtidas a partir das moléculas diatômicas de N_2 considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Os valores foram determinados através da automatização do *MassiveOES*, considerando as diferentes vazões do gás Ar e para os tubos de *Montgomery* tamanhos 10, 12 e 14.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40: Temperaturas Vibracionais obtidas a partir das moléculas diatômicas de N_2, considerando seu Segundo Sistema Positivo de Emissão. Os valores foram determinados através da automatização do *MassiveOES*, considerando as diferentes vazões do gás He.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a temperatura vibracional é associada com a velocidade das reações químicas, onde quanto maior T_{vib}, maior é a probabilidade de ocorrência de reações químicas entre o plasma e o alvo (NASCIMENTO; PETROSKI; KOSTOV, 2021). Pode-se concluir que, nas aplicações de APPJs analisadas nesse estudo, quando He é empregado os valores de T_{vib} foram mais elevados do que aqueles encontrados com o emprego de Ar sob as mesmas condições de arranjo experimental. Esse fato indica que o uso de gás He pode estimular maiores reações químicas entre o plasma e o alvo, podendo ser uma característica relevante para aplicações biomédicas, que a intenção é a inativação de patógenos.

Considerando o uso de gás Ar, nota-se uma menor temperatura vibracional. Porém, como o tubo T de *Montgomery* mais utilizado é compreendido entre 11 cm e 14 cm de diâmetro (WU *et al.*, 2020), notamos que o maior valor de temperatura vibracional e o menor valor de temperatura rotacional para tubo T de tamanho 12 quando a vazão de 2,0 L/min é utilizada.

5 CONCLUSÃO

Tanto a descarga de barreira dielétrica (DBD) quanto o jato de plasma são empregados para a geração de plasma frio em aplicações ambientais, biológicas e biomédicas pois eles são capazes de atender a muitos tipos de alvos e diferentes requisitos de tratamento (BOURKE *et al.*, 2017), isso se dá devido a capacidade de produzir espécies reativas (com elevado potencial de oxidação), auxiliando, portanto, no processo de inativação do patógenos.

Neste estudo foi utilizado um jato de plasma transferido em configuração de descarga com barreira dielétrica. Nesses jatos de plasma as energias envolvidas nos processos são relativamente baixas, por isso os átomos são encontrados, em sua maioria, nos estados excitados ou somente uma vez ionizados. As medidas de espectroscopia de emissão óptica das descargas mostraram a presença de picos de N_2 e OH na região de pós descarga para ambos os gases e ambas as configurações utilizadas. A presença dos picos de nitrogênio e de hidroxila acontece em consequência da interação do plasma com o ambiente, já que os APPJs permitem que o plasma se propague em ambiente aberto (GARCÍA; YUBERO; RODERO, 2020). Essa interação faz com que as moléculas do ar se ionizem ao entrar em contato com o plasma, favorecendo a geração de espécies reativas. As espécies observadas são importantes para aplicações biomédicas, como já foram relatados em trabalhos anteriores que tratavam sobre inativação de micro-organismos.

Ao analisar os espectros pode-se identificar intensas emissões de radiação, principalmente devido a formação de espécies vibracionais do nitrogênio do segundo sistema positivo. Os espectros de emissão foram coletados fora do tubo T de *Montgomery* e a análise das temperaturas foram estimadas com o *script* da automatização do *MassiveOES*, utilizando, na sua maioria, as linhas de emissão do nitrogênio molecular (N_2) dos sistemas de segundo positivo e, no caso particular dos espectros de emissão nos tubos T de Montgomery com tamanho 08, as linhas de emissão de moléculas de hidroxila foram utilizadas.

Em APPJs são desejáveis que as temperaturas rotacionais sejam baixas para evitar possíveis danos térmicos nas amostras submetidas ao tratamento, principalmente no caso de aplicações voltadas a área de biomedicina. Assim como é interessante produzir APPJs com valores de temperaturas vibracionais altos, pois eles estão relacionados com as taxas de reação química, induzindo a maior ativação da superfície.

Portanto, considerando esses fatores, para as análises realizadas, a utilização de gás He é a mais indicada por apresentar menor temperatura rotacional e maior temperatura vibracional. Se o Ar for adotado como gás de trabalho, o maior valor de temperatura

vibracional e o menor valor de temperatura rotacional acontecem com a adoção do tubo T de Montgomery tamanho 12 operando a uma vazão de 2,0 L/min. Como o tubo T de *Montgomery* mais utilizado é compreendido entre 11 cm e 14 cm de diâmetro (WU *et al.*, 2020), notamos que tanto o Ar quanto o He apresentam essa melhor condição entre as temperaturas rotacionais e vibracionais quando ambos operam com 2,0 L/min empregando o tubo T de *Montgomery* de tamanho 12.

O jato obtido por este método, principalmente com o emprego de He como gás de trabalho, se mostra suficientemente frio para ser colocado em contato direto com a pele humana. Portanto, usando essa abordagem, um APPJ pode ser gerado na ponta de uma sonda nasoenteral, longe da região de descarga de alta tensão, fornecendo as condições de operação seguras e a flexibilidade do dispositivo necessária para o tratamento médico.

REFERÊNCIAS

AGUERA, J. J. M. **Estudos dos espectros atômicos e moleculares de plasmas DBD atmosféricos.** 2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Disponível em: https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/1320717. Acesso em: 14 jun. 2022.

ANDRADE, P. D. M. *et al.*. Estenose traqueal pós-ventilação mecânica em pacientes acometidos pela Covid-19: evento isolado ou complicação direta?. **Revista Eletrônica Acervo Científico**, São Paulo, v. 31, p. e8376, 2021. Disponível em: https://acervomais.com.br/index.php/cientifico/article/view/8376. Acesso em: 20 ago. 2022.

BESSA, V.A.L. A proficuidade da alta frequência nos tratamentos estéticos e terapêuticos. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento.** São Paulo, v.7, n. 6, p. 116-139, 2019. Disponível em: https://www.nucleodoconhecimento.com.br/saude/tratamentos-esteticos. Acesso em: 04 set. 2022.

BOURKE, P. *et al.*. Microbiological interactions with cold plasma. **Journal of applied microbiology**, Oxford, v. 123, n. 2, p. 308-324, 2017. Disponível em: https://academic.oup.com/jambio/article/123/2/308/6714147. Acesso em: 15 ago. 2022.

BRANDENBURG, R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 053001, 2017. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/aa6426/meta. Acesso em: 15 ago. 2022.

BRUGGEMAN, P. J.; IZA, F.; BRANDENBURG, R. Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 123002, 2017.

BRUGGEMAN, P. J. *et al.*. Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 023001, 2014.

BUSCO, G. *et al.*. The emerging potential of cold atmospheric plasma in skin biology. **Free Radical Biology and Medicine**, Nova York, v. 161, p. 290-304, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584920312776. Acesso em: 01 out. 2022.

BUZETO, F. A.; CAMPOS, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. *In:* CONGRESSO CONAMET/SAM, 2004, La Serena. **Anais [...]** La Serena, 2004.

CADORIN, B.M. **Estudo químico da degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga elétrica de alta tensão.** 2016. 212 p. Tese (Doutorado em

Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/168245. Acesso em 18 jan. 2022

CARDOSO, R. P. **Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados**. Florianópolis: Instituto Federal de Santa Catarina, 2009. 47 p. Disponível em: http://servidor.demec.ufpr.br/disciplinas/TMEC121AN/Apostila%20b%E1sica%20Plasma%20v2.pdf. Acesso em: 14 nov. 2022.

CIOTTI, M. *et al.*. The COVID-19 pandemic. **Critical reviews in clinical laboratory sciences**, Toronto, v. 57, n. 6, p. 365-388, 2020. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408363.2020.1783198. Acesso em: 14 nov. 2022.

DEVIA, D. M.; RODRIGUEZ-RESTREPO, L. V.; RESTREPO-PARRA, E. Methods employed in optical emission spectroscopy analysis: a review. **Ingeniería y ciencia**, Medellín, v. 11, n. 21, p. 239-267, 2015. Disponível em: http://www.scielo.org.co/pdf/ince/v11n21/v11n21a13.pdf. Acesso em: 24 maio 2022.

DIAMANTARAS, L. **Identificação das espécies geradas em reator de plasma de ar atmosférico a baixa pressão por espectroscopia de emissão ótica.** 2017. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/182095. Acesso em: 10 fev. 2022.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica:** átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. São Paulo: GEN LTC, 1979. 936 p.

FANTZ, U. Basics of plasma spectroscopy. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 15, n. 4, p. S137, 2006.

FILIPIĆ, A. *et al.*. Cold plasma, a new hope in the field of virus inactivation. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 38, n. 11, p. 1278-1291, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779920301086. Acesso em: 20 jan. 2022.

FÖRSTER, S.; MOHR, C.; VIÖL, W. Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 827-830, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.217. Acesso em: 16 ago. 2022.

FRIDMAN, A. **Plasma chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008. 1022p.

FUNDAÇÃO ADIB JATENE: Tubos traqueais c2017. Disponível em: https://www.fundacaoadibjatene.com.br/faj-produtos/tubos-traqueais/. Acesso em: 12 dez. 2020.

GARCÍA, M. C.; YUBERO, C.; RODERO, A. Gas temperature and air fraction diagnosis of helium cold atmospheric plasmas by means of atomic emission lines. **Spectrochimica**

Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 193, p. 106437, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106437. Acesso em: 12 set. 2022

GARCIA, M. C.; YUBERO, C.; RODERO, A. Measuring the air fraction and the gas temperature in non-thermal argon plasma jets through the study of the air influence on the collisional broadening of some argon atomic emission lines. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 055006, 2020. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/ab87b8. Acesso em: 20 jul. 2022.

GAUNT, L.F.; BEGGS, C. B.; GEORGHIOU, G. E. Bactericidal action of the reactive species produced by gas-discharge nonthermal plasma at atmospheric pressure: a review. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 4, p. 1257-1269, 2006.

GRAVES, D. B. The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 26, p. 263001, 2012.

GUANLEI, D.E.N.G. *et al.*. Experimental study on bacteria disinfection using a pulsed cold plasma jet with helium/oxygen mixed gas. **Plasma Science Technology,** v. 20, n. 11, p. 115503, 2018.

HATANO, F. H. **Dinâmica de fluidos computacional para simulação de tubos "T" traqueais em biorreatores microbiológicos.** 2021. 42 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Biomédica) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2021. Disponível em: https://repositorio.unifesp.br/handle/11600/61535. Acesso em: 18 ago. 2022.

IBRAMED. **Instruções de uso do equipamento de HF IBRAMED**. 2 ed. Amparo: Centro de Estudos e Formação Avançada IBRAMED, 2012. Disponível em: https://manuais.smartbr.com/000000000000660/hf-alta-frequencia-h-001-bivolt-ibramed-1.pdf. Acesso em: 25 abr. 2022.

IVANKOV, A. *et al.*. Experimental study of a nonthermal DBD: driven plasma jet system using different supply methods. **Plasma**, v. 5, n. 1, p. 75-97, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.3390/plasma5010007. Acesso em: 25 set. 2022.

JOFRE-RECHE, J.A. *et al.*. Surface treatment of polydimethylsiloxane (PDMS) with atmospheric pressure rotating plasma jet. Modeling and optimization of the surface treatment conditions. **Plasma Process and Polymers**. v.13, n.4, p. 459–469, 2016.

KAINTURA, M.; WADHERA, R.; HERNOT, S. Nossa experiência de 12 anos com o tubo T de Montgomery no tratamento de pacientes com trauma laringotraqueal contuso agudo. **Brazilian Journal of Otorhinolaryngology**, v. 88, p. 316-330, 2022.

KEIDAR, M. *et al.*. Cold atmospheric plasma in cancer therapy. **Physics of Plasmas**, v. 20, n. 5, p. 057101, 2013.

KOSTOV, K. G. *et al.*. Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 2, p. 322-325, 2009.

KOSTOV, K. G. *et al.*. Inactivation of candida albicans by cold atmospheric pressure plasma jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 43, n. 3, p. 770-775, 2015a.

KOSTOV, K. G. *et al.*. Study of cold atmospheric plasma jet at the end of flexible plastic tube for microbial decontamination. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 12, 2015b.

KOSTOV, K. G. *et al.*. Transfer of a cold atmospheric pressure plasma jet through a long flexible plastic tube. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 025038, 2015c.

LAROUSSI, M.; LU, X. P. Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 11, p. 113902, 2005.

LAROUSSI, M. Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis, and prospects. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.30, n.4, p.1409-1415, 2002.

LIU, C. T. *et al.*. Atomic oxygen and hydroxyl radical generation in round helium-based atmospheric-pressure plasma jets by various electrode arrangementes and its application in sterilizing streptococcus mutans. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.42, n.12, p.3830-3836, 2014.

LU, X.; LAROUSSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, v.21, n.3, p.1-17, 2012.

LU, X. *et al.*. An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 8, p. 081502, 2008.

MACHALA, Z. *et al.*. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for biomedical and environmental applications. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 243, n. 2, p. 194-201, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.03.001. Acesso em: 26 ago. 2022.

MACIEL, H. S.; SAGÁS, J. C. **Descargas elétricas e plasmas I**. São José dos Campos: ITA, 2010. 92p.

MANZANO, J.A.N.G. **Introdução à linguagem python**. São Paulo: Novatec Editora, 2018. 352 p.

MARTINS, J. S. **Espectroscopia óptica de emissão em plasmas frios aplicados à produção de materiais nanoestruturados.** 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012. Disponível em: http://hdl.handle.net/10362/8729. Acesso em: 12 jul. 2022.

MINAMOTO, H.; TERRA, R. M.; CARDOSO, P. F. G. Estenoses benignas da via aérea: tratamento endoscópico. **Pulmão RJ**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 2, p. 48-53, 2011.

MONTEIRO, K. M. F. P. *et al.*. Reator a plasmas por descarga corona para eliminação de gases poluentes. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** São José dos Campos, v. 15, n. 1-2, p. 19-23,1996.

NASCIMENTO, F.; PETROSKI, K.; KOSTOV, K.G. Effects of O_2 addition on the discharge parameters and production of reactive species of a transferred atmospheric pressure plasma jet. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, p. 6311, 2021.

NASCIMENTO, F. *et al.*. Properties of DBD plasma jets using powered electrode with and without contact with the plasma. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 49, n. 4, p. 1293-1301, 2021.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Atomic spectra database**. Disponível em: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. Acesso em: 25 abr. 2022

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H. K. Atmospheric non-thermal plasma sources. **International Journal of Engineering**, v.2, n.1, p.53-68, feb. 2008.

NISHIME, T. M. C.; WAGNER, R.; KOSTOV, K. G.. Study of modified area of polymer samples exposed to a He atmospheric pressure plasma jet using different treatment conditions. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1028, 2020.

NISHIME, T.M.C. **Development and characterization of extended and flexible plasma jets.** 2019. 129 p. Tese (Doutorado em Física) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

NISHIME, T.M.C. **Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização.** 2015. 112 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2015.

PAIVA, F. *et al.*. **Introdução a python com aplicações de sistemas operacionais.** Natal: editora IFRN, 2020. 242 p. Disponível em: http://memoria.ifrn.edu.br/handle/1044/2090. Acesso em: 04 mar. 2022.

PEARSE, R.W.B.; GAYDON, A. G. **Identification of molecular spectra.** Londres: Chapman and Hall, 1976. 280 p.

SERWAY, R. A.; JEWETT JR., J.W. **Física para cientistas e engenheiros:** Volume 4: Luz, óptica e física moderna. 2.e. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2019. 480 p.

SCHOPP, C. *et al.*. Thermal and optical study on the frequency dependence of an atmospheric microwave argon plasma jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 47, n. 7, p. 3176-3181, 2019.

SOUZA, J. H. C. **Estudos de esterilização por plasma a pressão atmosférica.** 2012. 110 p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2012. Disponível em: https://repositorio.unb.br/handle/10482/12977. Acesso em: 10 fev. 2022.

TABARES, F. L.; JUNKAR, I. Cold plasma systems and their application in surface treatments for medicine. **Molecules**, v. 26, n. 7, p. 1903, 2021.

TENDERO, C. *et al.*. Atmospheric pressure plasmas: a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.61, n.1, p.2-30, 2006.

VORÁČ, J. Creating a MeasuredSpectra instance from your data. *In:* MassiveOES Wiki, 2019. Disponível em: https://bitbucket.org/OES_muni/massiveoes/wiki/Creating%20a%20MeasuredSpectra%20instance%20from%20your%20data. Acesso em: 08 jul. 2022.

VORÁČ, J., KUSÝN, L., SYNEK, P. Deducing rotational quantum-state distributions from overlapping molecular spectra. **Review of Scientific Instruments** v. 90, n.12, p.123102, 2019.

WINTER, J. *et al.*. On the development of a deployable cold plasma endoscope. **Contributions to Plasma Physics**, v. 58, n. 5, p. 404-414, 2018.

WU, F. J. *et al.*. Efficacy and safety profile of Montgomery T-tube implantation in patients with tracheal stenosis. **Canadian Respiratory Journal**, v. 2020, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2020/2379814. Acesso em: 26 ago. 2022.

XIONG, Q. *et al.*. Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 8, p. 083302, 2009.

YAN, D. *et al.*. Improving seed germination by cold atmospheric plasma. **Plasma**, v. 5, n. 1, p. 98-110, 2022.

YUBERO, C. *et al.*. Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different optical emission spectroscopy techniques. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 90, p. 61-67, 2013.

APÊNDICE A – Código Fonte

```
import csv
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import massiveOES
import os
import numpy
from massiveOES import SpecDB
from massiveOES import MeasuredSpectra
from collections import OrderedDict

#Abrindo o arquivo gerado pelo espectrômetro

arquivo=r'D://Tubo T 10 - reator novo//Ar//Ar_2L0_1610169U1.TXT'

x,y = [],[]

with open(arquivo) as arq:
        reader=csv.reader(arq,delimiter=';',skipinitialspace=True)
        for row in reader:
                try:
                        if len(row)>1:
                                lx=float(row[0].replace(',','.'))
                                ly=float(row[1].replace(',','.'))
                                lb=float(row[2].replace(',','.'))
                                x.append(lx)
                                y.append(ly-lb)

                except ValueError:
                        pass

x,y = np.array(x),np.array(y)


OHx,OHy = [],[]

#Para OH:
#li =305.0
#lf = 312.99
#Para N2:
li = 360.0
lf = 383.0

n =0

while n<len(x):
        ll = x[n]
        if (ll>li and ll<lf):
                OHx.append(ll)
                OHy.append(y[n])
        n = n+1

OHx,OHy = np.array(OHx),np.array(OHy)

OHy = OHy - np.average(OHy[0:3])

OHy = OHy/max(OHy)


### montar o arquivo csv

with open('medido.csv','w',newline='') as file:

   writer = csv.writer(file,delimiter=',', lineterminator='\n')
   count = 0
   for i in OHx:
       j=OHy[count]
       writer.writerow([i,j])
       count=count+1


#Gráficos

figl,axl = plt.subplots(1,1,sharex=True,figsize=(6.4,4.8))
figl.subplots_adjust(hspace=0)
```

```
ax1.plot(x,y)
ax1.set_xlabel(u'Wavelength(nm)',fontsize = 14)
ax1.set_ylabel(u'Intensity (a.u.)',fontsize = 14)
ax1.annotate(u'$N_2$ $OH$ $He$',xy = (0.7,0.8), xycoords = 'figure fraction')
ax1.set_ylim(min(y),max(y)*1.2)
plt.savefig('plots/' + 'Espectro_Todo.png',dpi = 150)

plt.close()

fig2,ax2 = plt.subplots(1,1,sharex=True,figsize=(6.4,4.8))
fig1.subplots_adjust(hspace=0)

ax2.plot(OHx,OHy)
ax2.set_xlabel(u'Comprimento de onda(nm)',fontsize = 14)
ax2.set_ylabel(u'Intensidade (u.a.)',fontsize = 14)

plt.savefig('plots/' + 'Espectro_Faixa_Desejada.png',dpi = 150)
plt.close()

# MassiveOES

#utilizando o massiveOES

os.chdir('C:\\Users\\Ana Carla\\Documents\\massiveoes_automation')

#Para moléculas de N2:

sim = SpecDB('N2CB.db')

#Para moléculas de OH
#sim = SpecDB('OHAX.db')

simulated = [sim]

filename = './medido.csv'
dataarray = numpy.genfromtxt(filename, delimiter = ',')
wavs = [dataarray[0,0], dataarray[1,0] - dataarray[0,0],0]
spec = OrderedDict()
for i in range(1, dataarray.shape[1]):
    spec[i] = {'spectrum':dataarray[:,i]}

m = MeasuredSpectra(filename = filename, spectra = spec, wavelengths = wavs, simulated_spectra=simulated, slitf_gauss=0.384)


m.spectra[1]['params'].prms['slitf_gauss'].vary = False


m.fit(list(m.spectra.keys())[0])


fig, ax = plt.subplots(1,1)

save_simulated_spectra_as_csv = True

for specname in m.spectra:

    sim_spec = massiveOES.puke_spectrum(m.spectra[specname]['params'], sims = m.simulations)

    if save_simulated_spectra_as_csv:
        numpy.savetxt('plots/' + str(specname) + '.csv',
                      numpy.array([sim_spec.x, sim_spec.y]).T, delimiter=',')

    meas_spec = m.get_measured_spectrum(specname)

    ax.plot(meas_spec.x, meas_spec.y, lw=3, color='c')
    ax.plot(sim_spec.x, sim_spec.y, color='b')

    sim_spec_matched, meas_spec = massiveOES.spectrum.match_spectra(sim_spec, meas_spec)
    residuals = sim_spec_matched.y - meas_spec.y
    offset = max(meas_spec.y) / 10
    ax.plot(sim_spec_matched.x, residuals-offset, color='k') #shift the residuals line by offset for clarity

    ax.set_xlabel('wavelength [nm]')
    ax.set_ylabel('Intensity [CCD counts]')

    fig.savefig('plots/' + str(specname) + '.png')
    ax.clear()
plt.close(fig)

m.export_results('results.csv')
```