

Estudo da temperatura de plasma de álcool
através de espectroscopia de emissão
natural do radical C_2^*

Ana Paula Lasmar Guimarães

ANA PAULA LASMAR GUIMARÃES

ESTUDO DA TEMPERATURA DE PLASMA DE ÁLCOOL ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NATURAL DO RADICAL C_2^*

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do diploma de Graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Dermeval Carinhana Jr.
Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti

Guaratinguetá
2011

Guimarães, Ana Paula Lasmar
G963e Estudo de temperatura de plasma de álcool através de
espectroscopia de emissão natural radical C_2^* / Ana Paula
Lasmar Guimarães. – Guaratinguetá : [s.n.], 2011
33 f.: il.
Bibliografia: f. 31

Trabalho de Graduação - Licenciatura em Física –
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de
Guaratinguetá, 2011
Orientador: Prof. Dr. Dermeval Carinhana Junior
Co orientador: Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti

1. Espectroscopia 2. Físico química I. Título

CDU 543.42

ESTUDO DA TEMPERATURA DE PLASMA DE ÁLCOOL ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NATURAL DO RADICAL C_2^*

ANA PAULA LASMAR GUIMARÃES


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUADO EM FÍSICA LICENCIATURA


APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Prof.^ª. Dr.^ª. Isabel Cristina de Castro Nogueira
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. DERMEVAL CARINHANA JR.
Orientador/IEAv-DCTA


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
Co-orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
UNESP/FEG

DADOS CURRICULARES

ANA PAULA LASMAR GUIMARÃES

NASCIMENTO 18.01.1989 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO João Tadeu Bianco Guimarães
Maria Elizabeth de Almeida Nogueira Lasmar Guimarães

2007/2011 Curso de Graduação em Licenciatura em Física – Universidade Estadual Paulista

Artigo completo publicado em periódico

2011 PASSARO, A. ; CARINHANA JUNIOR, D. ; GONCALVEZ, E. A. ; SILVA, M. M. ; GUIMARÃES, A. P. L. ; ABE, N. M. ; SANTOS, A. M. . The use of molecular spectra simulation for diagnostics of reactive flows. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 3 No 1, p. 13-20, 2011.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

2011 GUIMARÃES, A. P. L. ; MACHADO, D. A. ; SILVA, M. M. ; ABE, N. M. ; PASSARO, A. ; CARINHANA JR, D. . Investigação do uso dos perfis de curva de Gauss e de Lorentz na determinação de temperatura de plasma de álcool. In: V Seminário de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv, 2011, São José dos Campos. Anais do Seminário Anual de Iniciação Científica e Pós-Graduação do IEAv, 2011. v. 3. p. 36-41.

2011 MACHADO, D. A. ; GUIMARÃES, A. P. L. ; CARINHANA JR, D. . Determinação de temperatura de chama pela emissão de atômica de sódio. In: V Seminário de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv, 2011, São José dos Campos. Anais do Seminário Anual de Iniciação Científica e Pós-Graduação do IEAv, 2011. v. 3. p. 31-35.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

2011 GUIMARÃES, A. P. L. ; SILVA, M. M. ; ABE, N. M. ; PASSARO, A. ; CARINHANA JR, D. . Determinação de temperatura de plasma de álcool através de espectroscopia de emissão do radical C_2^* . XI Workshop Anual de Pesquisa e Desenvolvimento do IEAv, 2011.

- 2011 MACHADO, D. A. ; GUIMARÃES, A. P. L. ; BORGES, M. M. ; CARINHANA JR, D. . Determinação de temperatura de chama pré-misturada usando o método de linha reversa de sódio. XI Workshop Anual de Pesquisa e Desenvolvimento do IEAv, 2011.
- 2010 GUIMARÃES, A. P. L. ; MACHADO, D. A. ; CARINHANA JR, D. . Determinação de temperatura por meio da comparação de espectros teóricos e experimentais. In: IV Seminário de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv, 2010, São José dos Campos. Anais do Seminário Anual de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv. São José dos Campos: Instituto de Estudos Avançados, 2010. v. 1. p. 57-58.
- 2010 MACHADO, D. A. ; GUIMARÃES, A. P. L. ; CARINHANA JR, D. . Determinação de temperatura de chama e mapeamento do radical CH^* . In: IV Seminário de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv, 2010, São José dos Campos. Anais do Seminário Anual de Iniciação Científica e Pós Graduação do IEAv. São José dos Campos: Instituto de Estudos Avançados, 2010. v. 1. p. 63-64.

Resumos publicados em anais de congressos e apresentação de pôster

- 2011 CARINHANA JR, D. ; PASSARO, A. ; SILVA, M. M. ; ABE, N. M. ; GUIMARÃES, A. P. L. . Spectral limits of the use of molecular spectra simulation for plasma diagnostic. In: Encontro de Física 2011 (Encontro Brasileiro de Física dos Plasmas), Foz do Iguaçu, 2011.

Apresentação de pôster

- 2010 GUIMARÃES, A. P. L. ; MACHADO, D. A. ; CARINHANA JR, D. Desenvolvimento de termômetro óptico para túneis de choque hipersônicos. XXXIII Congresso Paulo Leal Ferreira (IFT-UNESP), 2010.

Prêmio

- 2011 Melhor pôster apresentado no V Seminário de Iniciação Científica e Pós-Graduação do Instituto de Estudos Avançados (IEAv). *“Investigação do uso dos perfis de curva de Gauss e de Lorentz na determinação de temperatura de plasma de álcool.”*

Dedico a meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, João Tadeu e Maria Elizabeth por estarem sempre ao meu lado e me apoiarem, a meus irmãos Maria Gabriela e João Rafael e a toda minha família pelo constante apoio.

Agradeço meu orientador Dermeval Carinhana Jr. pela oportunidade de fazer iniciação científica, por me orientar neste trabalho de graduação, pela dedicação e conhecimento transmitido.

Agradeço a meus amigos Fábio Lúcio e Felipe Gabriel que estiveram sempre presentes nos momentos da faculdade, e por muito me ajudarem durante todo o curso. Agradeço também a todos outros amigos e colegas de faculdade.

Agradeço ao Instituto de Estudos Avançados pela oportunidade e espaço, agradeço aos que neste trabalham: Angelo Passaro, Nancy Mieko e Márcio Moreira pelo fornecimento do programa computacional utilizado neste trabalho; Antonio Carlos pelo plasma e ajuda no laboratório; Orlando Roberto pela bolsa de iniciação científica e ao Sandro Fonseca pelas discussões. Agradeço também ao Danilo Almeida, colega de faculdade e companheiro de iniciação científica, pelas discussões.

Agradeço a meus excelentes professores da faculdade: Isabel, Honda, Rodrigo, Juliano, Conceição, Cindra, Marisa, Amorim, Alberto Gaspar, Marcelo Hott, Fernando, Valéria, Álvaro e Maurício Algatti.

Agradeço a meu namorado Robinson Ciorla pelos conselhos, opiniões, apoio e motivação durante todo o tempo comigo.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação.

Este trabalho contou com o apoio do CNPq através do processo nº 507457/2010-2

GUIMARÃES, A. P. L., Estudo da temperatura de plasma de álcool através de espectroscopia de emissão natural do radical C_2^* , 2011. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

Resumo

Métodos não-intrusivos de diagnóstico, como a análise espectral da radiação emitida pelo sistema, têm sido empregados como uma alternativa viável para determinação de temperatura de sistemas de combustão. Dentre eles, a determinação de temperatura por espectroscopia de emissão natural possui a vantagem de requerer dispositivos experimentais relativamente simples. Uma vez que as espécies quimioluminescentes são formadas diretamente no estado excitado, basta a coleta de radiação e o registro do espectro de emissão para a determinação da temperatura (CARINHANA, 2008). Neste trabalho foi utilizado o processo que consiste na comparação direta entre os espectros experimentais obtidos no laboratório com o plasma de álcool, e os espectros teóricos construídos a partir de um programa computacional desenvolvido no próprio IEAv. O objetivo foi estabelecer um método rápido e confiável para se medir a temperatura rotacional do radical C_2^* . Os resultados mostraram que a temperatura do plasma, que por sua vez, pode ser tomada como a temperatura rotacional do radical, é proporcional à pressão. Os valores da temperatura variaram desde *ca.* 2300 ~ 2500 K para uma pressão de 19 mmHg até 3100 ~ 3500 K para a pressão de 46 mmHg. Os valores de temperatura são um pouco menores quando consideramos o espectro teórico como uma curva lorentziana. A sobreposição dos espectros foi melhor quando utilizamos este perfil de curva, mas ainda não ficaram exatamente sobrepostos. A solução para melhorar a sobreposição do espectro teórico com o experimental consiste no uso de uma curva que tenha a convolução dos dois perfis analisados: lorentziana e gaussiana. Esta curva é chamada de perfil de Voigt, que será ainda implementada pelos programadores e estudada num próximo trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Temperatura rotacional. Espectros de emissão. Perfil de curva. Simulação de Espectros. Boltzmann.

GUIMARÃES, A. P. L., Study of temperature plasma alcohol through natural emission spectroscopy of the radical C_2^* , 2011. 33 f. End of Course Work (Graduate Degree in Physics) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

Abstract

Non-intrusive methods of diagnosis, such as spectral analysis of the radiation emitted by the system, have been used as a viable alternative for determining the temperature of combustion systems. Among them, the determination of temperature by natural emission spectroscopy has the advantage of requiring relatively simple experimental devices. Once Chemiluminescent species are formed directly in the excited state, the collection and recording of radiation emission spectrum is enough to determine the temperature (CARINHANA, 2008). In this study we used the process of making direct comparisons between the experimental spectra obtained in the laboratory from the plasma of alcohol, and the theoretical spectra plotted from a computer program developed at the IEAv. The objective was to establish a fast and reliable method to measure the rotational temperature of the radical C_2^* . The results showed that the temperature of the plasma, which in turn can be taken as the rotational temperature of the system, is proportional to the pressure. The temperature values ranged from *ca.* 2300 ~ 2500 K at a pressure of 19 mmHg to 3100 ~ 3500 K for the pressure of 46 mmHg. The temperature values are somewhat smaller when we consider the theoretical spectrum as a Lorentzian curve. The overlap of the spectra was better when using the profile curve, but still were not exactly superimposed. The solution to improve the overlap of the theoretical with the experimental spectra is the use of a curve that has the convolution of two profiles analyzed: Lorentzian and Gaussian. This curve is called the Voigt profile, which will also be implemented by programmers and studied in a next work.

KEYWORDS: Rotational temperature. Emission spectra. Curve profile. Simulation of Spectra. Boltzmann.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Arranjo experimental para aquisição dos espectros.....20
- FIGURA 2 – Esquema dos perfis de linhas de Gauss, Lorentz e Voigt (resultante da convolução dos dois primeiros perfis).....23
- FIGURA 3 – Tela de saída do programa representando o gráfico do χ^2 vs. temperatura de simulação para análise de um espectro à pressão de 46 mmHg. Cada linha representa uma resolução espectral ($\Delta\lambda_{\text{espc}}$) e cada ponto representa a temperatura simulada.....24
- FIGURA 4 – Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha teórico gaussiano; temperatura de 2474 K.....25
- FIGURA 5 – Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 46 mmHg; perfil de linha teórico gaussiano; temperatura de 3316 K.....25
- FIGURA 6 – Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha gaussiano; detalhe da base do pico teórico mais fechada.....26
- FIGURA 7 – Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha lorentziano; detalhe da base do pico teórico mais aberta.....26
- FIGURA 8 – Tela de saída do programa representando o espectro teórico (curva lorentziana) e espectro experimental sobrepostos, pressão de 46 mmHg.....27

FIGURA 9 – Valores de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg), e as respectivas incertezas na temperatura, considerando a curva com ajuste gaussiano.....28

FIGURA 10 – Valores de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg), e as respectivas incertezas na temperatura, considerando a curva com ajuste lorentziano.....28

FIGURA 11 – Gráfico do chi-quadrado (χ^2) pela pressão do sistema para as curvas de Gauss e de Lorentz.....29

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores médios de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg) considerando a curva com ajuste gaussiano.....27

TABELA 2 – Valores médios de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg) considerando a curva com ajuste lorentziano.....28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- IEAv - Instituto de Estudos Avançados
- FWHM - *Full Width at Half Maximum* (largura total à meia altura)
- GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

LISTA DE SÍMBOLOS

C_2^*	radical diatômico de carbono no estado excitado
K	Kelvin
T	temperatura (em Kelvin)
I	intensidade dos picos
$S_{J,J''}$	fator de Hönl-London
J'	nível rotacional superior
J''	nível rotacional inferior
C	constante de proporcionalidade
E_J	energia do nível rotacional superior
λ	comprimento de onda associado a uma transição
kHz	freqüência em quilo-hertz
mm	milímetro
nm	nanômetro
$\Delta\lambda_{\text{espc}}$	resolução espectral (FWHM)
χ^2	chi-quadrado
mmHg	pressão em milímetros de Mercúrio

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
2. Metodologia.....	20
2.1. Aquisição dos espectros experimentais.....	20
2.2. Determinação de temperatura do radical C_2^* através do programa computacional.....	21
3. Resultados e discussões.....	23
4. Conclusão.....	30
Referências.....	31
Apêndice 1 - Valores encontrados para temperatura, resolução experimental e chi- quadrado para todos os espectros obtidos.....	32

1. Introdução

Os métodos convencionais de determinação de temperaturas, como o uso de termopares, são limitados para temperaturas até cerca de 2000 K. Acima desse valor, os materiais atualmente disponíveis sofrem processos de oxidação que impedem a obtenção de medições confiáveis. Nessas situações, métodos não-intrusivos, como a análise espectral da radiação emitida pelo sistema, têm sido empregados como uma alternativa viável para determinação de temperatura. Dentre eles, a espectroscopia de emissão natural possui a vantagem de requerer dispositivos experimentais relativamente simples. Uma vez que as espécies quimioluminescentes são formadas diretamente no estado excitado, basta a coleta de radiação e o registro do espectro de emissão para a determinação da temperatura (CARINHANA, 2008).

Em geral, a temperatura rotacional dos radicais quimioluminescentes consiste em um bom indicativo da temperatura cinética do sistema, devido a elevadas taxas de transferências entre a energia rotacional e a translacional (CARINHANA, 2008). Pode-se determinar a temperatura rotacional a partir da distribuição dos estados rotacionais de qualquer espécie presente no sistema. Isso é comumente feito através do método conhecido por “Gráficos de Boltzmann” (PELLERIN, 1996), que consiste em determinar o parâmetro temperatura (T) a partir das medições da intensidade dos picos (I) do espectro de emissão da espécie. A relação entre ambas as grandezas pode ser descrita segundo uma equação do tipo Boltzmann, Equação 1,

$$\ln\left(\frac{I\lambda^4}{S_{J'J''}}\right) = \frac{-E_{J'}}{kT} + \ln C \quad (1)$$

na qual $S_{J'J''}$ é o fator de Hönl-London correspondente à transição entre o nível rotacional superior (J') e o inferior (J''), que diz respeito às forças relativas de linha dentro de um mesmo ramo; C uma constante de proporcionalidade de mesmo valor para todas as transições de um mesmo ramo; $E_{J'}$ a energia do nível rotacional superior e λ o comprimento de onda associado à transição. Segundo a Equação 1, o gráfico do logaritmo neperiano do termo de intensidade em função do termo de energia é uma reta com coeficiente angular cujo inverso é a temperatura rotacional da espécie. Portanto, para se determinar a temperatura segundo esse método, basta a aquisição de

um espectro cuja resolução espectral permita a identificação das linhas rotacionais pertencentes a uma determinada transição vibracional.

Outro método para determinar a temperatura rotacional consiste na comparação de espectros experimentais com teóricos. Este último pode ser calculado aplicando a Equação 1 para cada transição rotacional pertencente a uma banda de emissão natural. O perfil final do espectro teórico é obtido pela convolução de cada linha espectral utilizando, por exemplo, uma função do tipo Gaussiana. A maioria das emissões quimioluminescentes é devido a radicais intermediários, geralmente moléculas diatômicas. Para estas espécies, os cálculos são relativamente simples, já que os parâmetros espectroscópicos são muito bem conhecidos experimentalmente (PASSARO, 2011).

O C_2^* é um radical formado por dois átomos de carbono. É uma molécula de interesse de muitas disciplinas por ser encontrada nos espectros de vários sistemas como o Sol, cometas, estrelas de carbono, chamas e plasmas de compostos orgânicos (CHAN, 2004).

O objetivo deste trabalho é estabelecer um método rápido e confiável para se medir a temperatura rotacional do radical C_2^* - que por sua vez, pode ser tomada como a temperatura do plasma - através da espectroscopia de emissão natural e analisar o perfil da curva dos espectros.

2. Metodologia

2.1. Aquisição dos espectros experimentais

O plasma de álcool foi obtido por meio de uma descarga de elétrons pulsada de aproximadamente 5 kHz de frequência a baixa pressão. Foi utilizada uma célula de aço-inox com uma janela de quartzo e válvulas agulhas para controlar a saída de ar pela bomba de vácuo e a entrada de álcool no sistema, a fim de estabilizar a pressão escolhida. A lente de distância focal de 120 mm foi utilizada para focar a emissão de luz na fibra ótica ligada ao espectrômetro HR4000 da Ocean Optics na região de 459 a 541 nm. O tempo de integração foi de um segundo e foram obtidos cinco espectros para cada pressão. A Figura 1 mostra o esquema experimental para aquisição dos espectros.

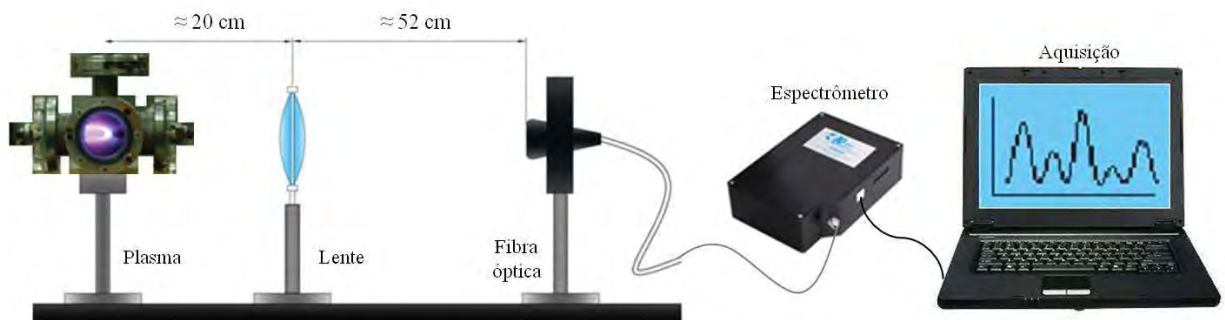


Figura 1. Arranjo experimental para aquisição dos espectros.

2.2. Determinação de temperatura do radical C_2^* através do programa computacional

A temperatura rotacional do radical C_2^* foi determinada a partir da comparação entre o espectro experimental e as curvas teóricas produzidas com o uso de um programa computacional desenvolvido no Instituto de Estudos Avançados (IEAv). Nesse programa, os espectros teóricos são calculados a partir de resolução espectral ($\Delta\lambda_{\text{espc}}$), correspondente à largura inteira localizada a altura média do pico (*Full Width at Half Maximum* (FWHM)), e da Temperatura do sistema como dados de entrada. Em todas as simulações, o valor adotado para a $\Delta\lambda_{\text{espc}}$ foi de 0,067 nm, resultado obtido a partir do espectro de uma lâmpada de mercúrio obtido nas mesmas condições do espectro dos plasmas. O valor de T foi de 3000 K, obtido a partir de trabalhos anteriores envolvendo chamas de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) (CARINHANA, 2008; PASSARO, 2011).

Outro dado de entrada consiste no perfil de curva utilizado para o alargamento das linhas espectrais. Inicialmente, o programa só dispunha da simulação do perfil de curva de Gauss. Com o andamento do trabalho, foi também implementado o perfil de curva de Lorentz para escolha do usuário.

O início da simulação é feito com a importação do espectro experimental do plasma pelo programa. Com isso, é possível comparação visual entre os espectros teórico e experimental. Em todos os espectros foi necessária a correção da posição espectral do espectro experimental, causada por pequenas diferenças de calibração do espectrômetro utilizado. Esse procedimento foi realizado por meio de uma ferramenta implementada no próprio programa.

Após a simulação inicial, a temperatura final foi calculada a partir de um procedimento do tipo *força bruta*, que consiste basicamente na escolha pelo usuário de um determinado número de espectros simulados dentro de intervalos de resolução espectral e temperatura. A qualidade da sobreposição entre os espectros e, conseqüentemente, o valor de temperatura rotacional, é avaliado pelo parâmetro chi-quadrado (χ^2), que corresponde à soma dos quadrados das diferenças entre os espectros teóricos e experimentais. Os resultados são, então, apresentados na forma de um gráfico, permitindo, assim, que o usuário visualize facilmente o par ($\Delta\lambda_{\text{espc}}$, T)

correspondente ao menor valor de χ^2 . Neste trabalho, foram utilizados os intervalos de 1000 a 5000 K para a temperatura e 0,01 a 0,15 nm para a resolução espectral, com vinte pontos distribuídos dentro de cada intervalo, totalizando, assim, 400 simulações/comparações para cada espectro experimental. Além do gráfico, que permite ao usuário uma visão geral do comportamento das simulações, o programa fornece os valores exatos de $\Delta\lambda_{\text{espc}}$ e T calculados para a melhor sobreposição.

Para análise de todos os espectros foi escolhido o intervalo do comprimento de onda de 512,5 a 518 nm. Este intervalo equivale á banda 0-0 inteira e ao pico da banda 1-1 (aproximadamente 513 nm). Este pico foi utilizado para realizar um melhor alinhamento entre os espectros experimental e teórico.

3. Resultados e Discussões

Inicialmente, o perfil de curva adotado para elaboração dos espectros teóricos foi o gaussiano. Esse perfil está associado aos alargamentos de linha originados a partir do efeito Doppler produzido pelas espécies que viajam a diferentes velocidades no plasma excitado. Na Figura 2 (GRIEM, 2005) podemos observar o esquema comparativo entre o alargamento de linha espectral gaussiano e os demais existentes.

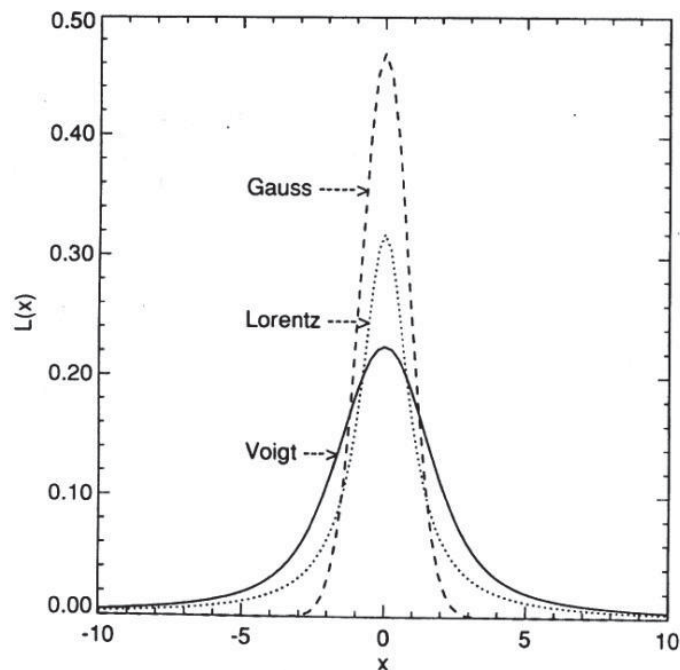


Figura 2. Esquema dos perfis de linhas de Gauss, Lorentz e Voigt (resultante da convolução dos dois primeiros perfis) (GRIEM, 2005).

A Figura 3 mostra uma típica tela de saída do programa para o gráfico do χ^2 vs. temperatura, obtida a partir da comparação com um espectro experimental obtido a uma pressão de 46 mmHg. Nela é possível observar que o mínimo de χ^2 ocorre por volta do valor de 3500 K.

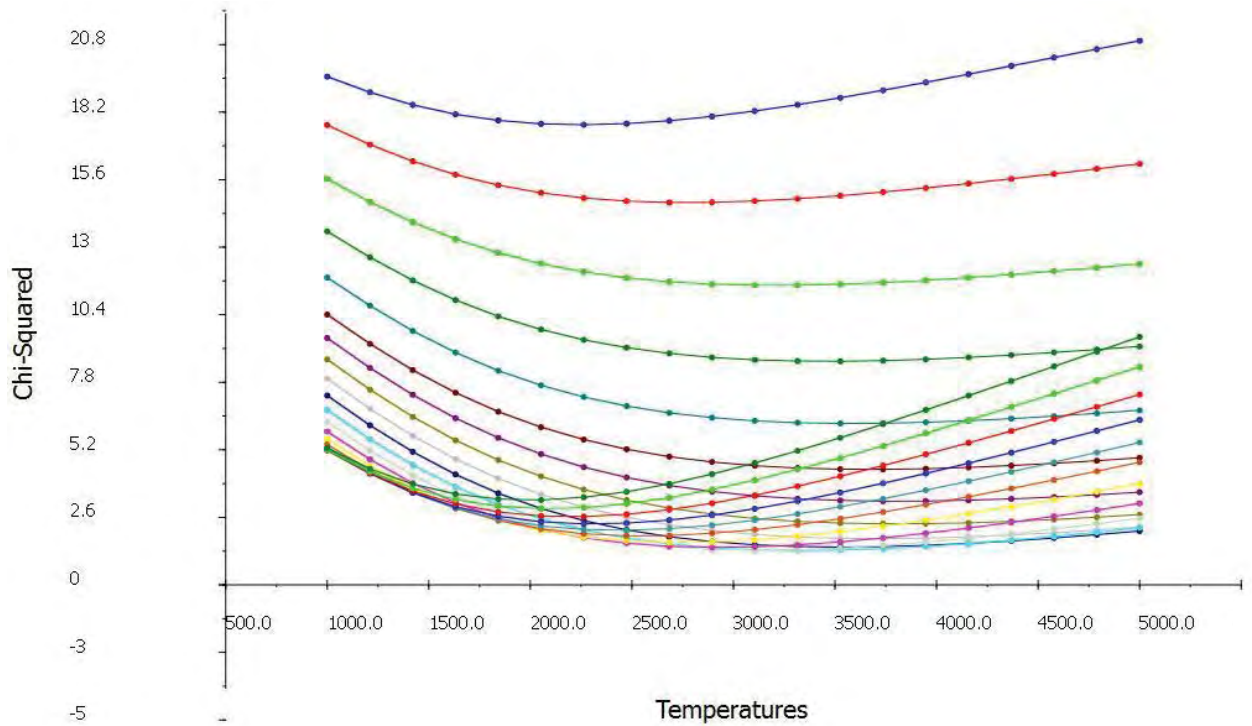


Figura 3 – Tela de saída do programa representando o gráfico do χ^2 vs. temperatura de simulação para análise de um espectro à pressão de 46 mmHg. Cada linha representa uma resolução espectral ($\Delta\lambda_{\text{espc}}$) e cada ponto representa a temperatura simulada.

As Figuras 4 e 5 mostram exemplos de determinação de temperatura em duas pressões, 19 mmHg, cuja temperatura calculada foi de 2474 K, e 46 mmHg, temperatura de 3316 K. Os resultados indicam que a temperatura do plasma é proporcional à sua pressão. Isso ocorre porque há um aumento da densidade de energia depositada no sistema em pressões maiores.

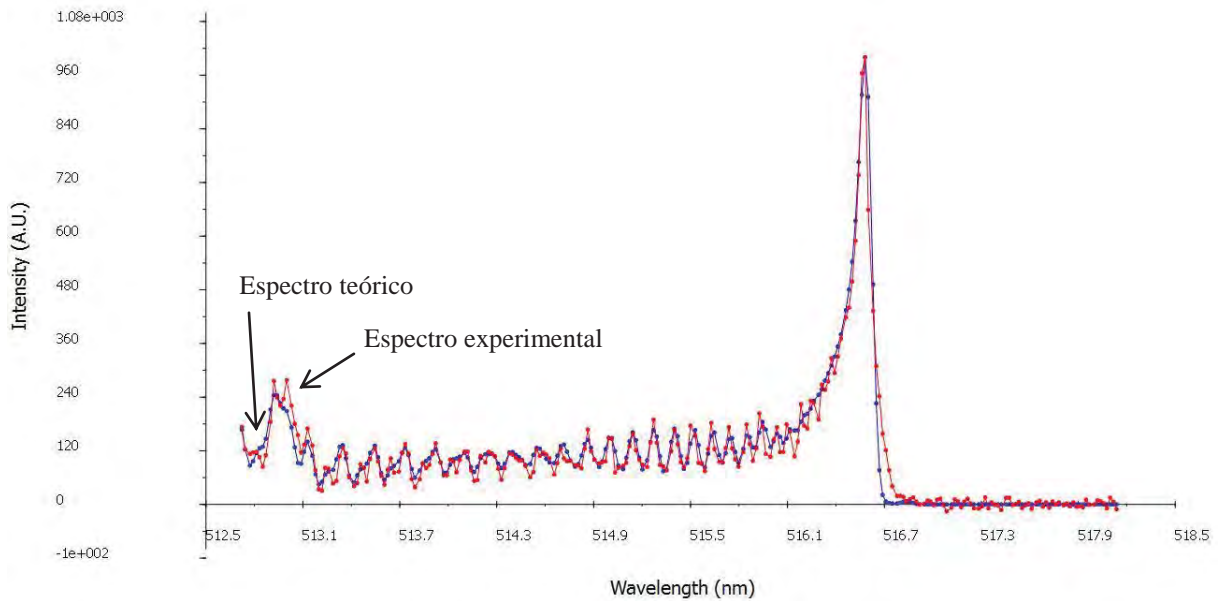


Figura 4. Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha teórico gaussiano; temperatura de 2474 K.

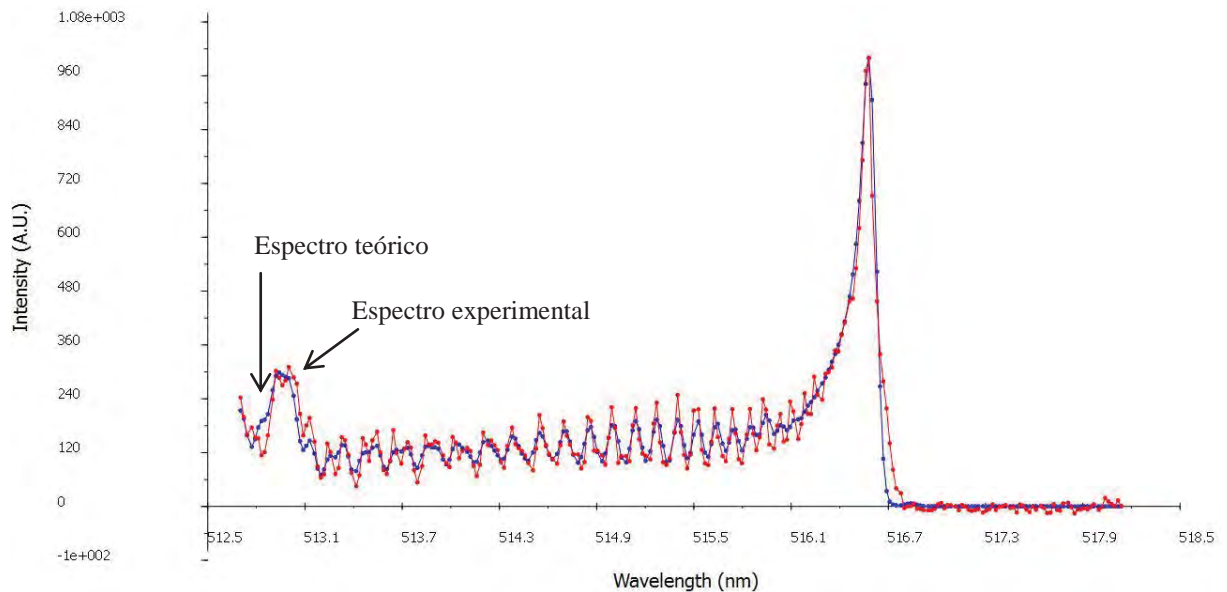


Figura 5. Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 46 mmHg; perfil de linha teórico gaussiano; temperatura de 3316 K.

Uma análise mais cuidadosa revelou que a sobreposição entre os espectros ainda não era satisfatória. O espectro teórico não conseguia reproduzir por completo o experimental, em particular, na região correspondente a base do pico em 516,6 nm (Figura 6). Optou-se, assim, pela utilização do perfil de curva lorentziano. Esse perfil está associado aos fenômenos de alargamento pelo aumento da pressão do plasma (Figura 2). Na figura 7 podemos observar em detalhe a região do pico de 516,6 nm em

um espectro obtido a pressão de 19 mmHg, comparado a um espectro simulado a partir do perfil de Lorentz.

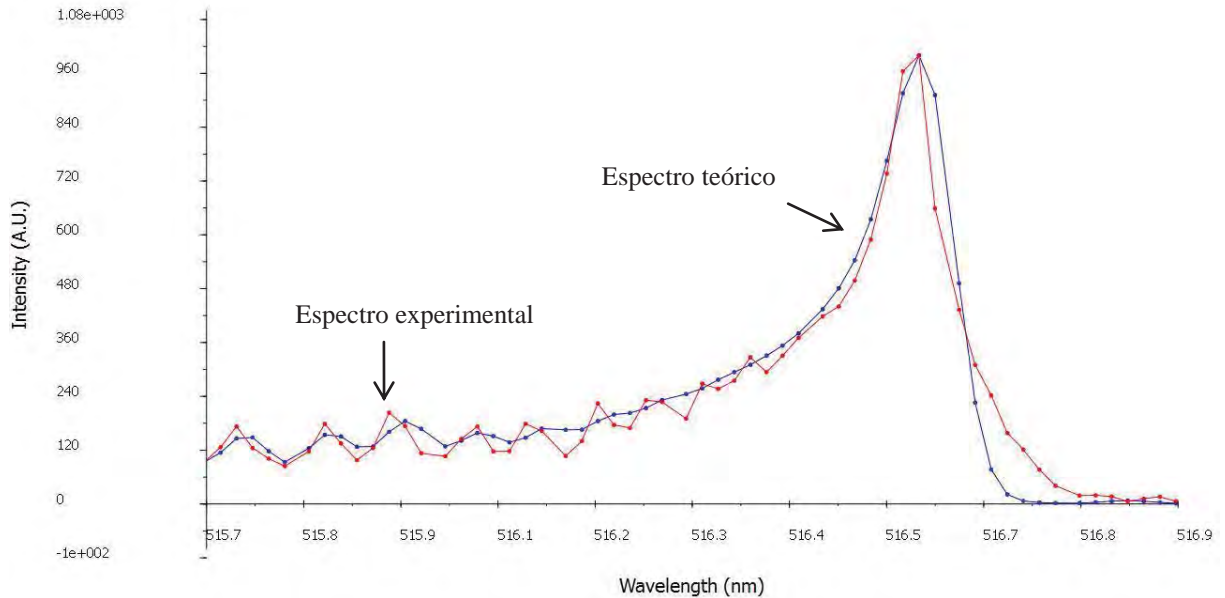


Figura 6. Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha gaussiano; detalhe da base do pico teórico mais fechada.

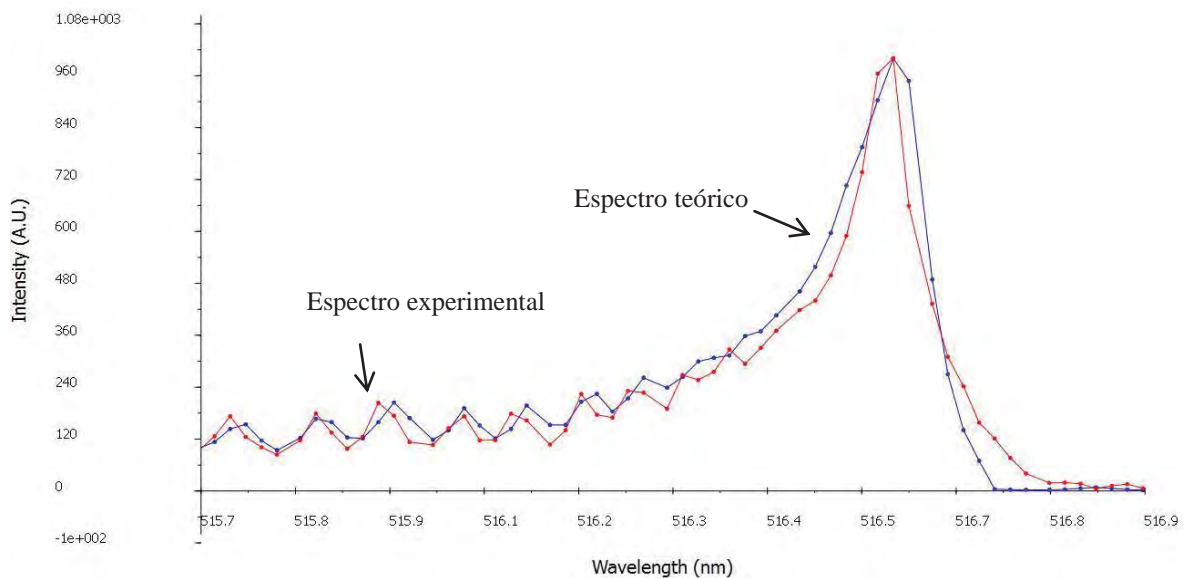


Figura 7. Tela de saída do programa representando o espectro experimental à pressão 19 mmHg; perfil de linha lorentziano; detalhe da base do pico teórico mais aberta.

Na figura 7 ainda podemos observar a presença de picos mais definidos na região entre 516,2 e 516,4 nm. Isso significa que, a uma mesma temperatura, qualitativamente o perfil de Lorentz é capaz de uma representação mais adequada do

espectro teórico. A figura 8 mostra um exemplo de cálculo da temperatura utilizando esse perfil com toda a região do espectro investigada.

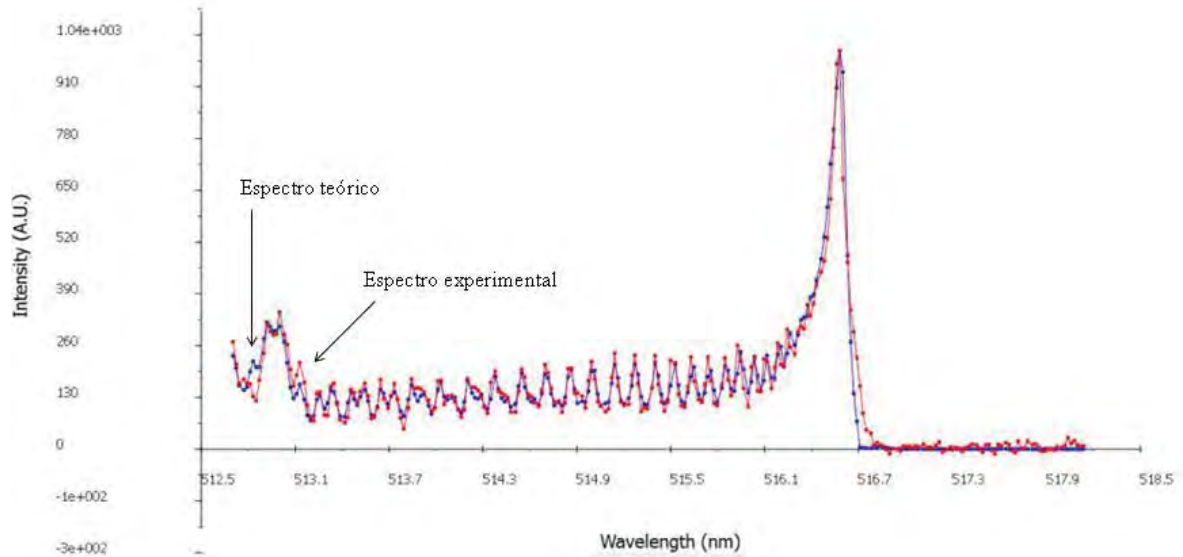


Figura 8. Tela de saída do programa representando o espectro teórico (curva lorentziana) e espectro experimental sobrepostos, pressão de 46 mmHg.

Para efeito de comparação entre ambos os perfis, foram calculados as temperaturas rotacionais para todos os espectros utilizando tanto o perfil de Gauss como o de Lorentz. As tabelas e figuras a seguir mostram os resultados dos valores médios de temperatura encontrados para diferentes pressões quando a curva do espectro teórico seguiu um ajuste do tipo gaussiano (Tabela 1, Figura 9) e um ajuste do tipo lorentziano (Tabela 2, Figura 10). As tabelas completas, com os valores de cada um dos cinco espectros, encontram-se no Apêndice.

Tabela 1. Valores médios de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg) considerando a curva com ajuste gaussiano.

(mmHg)	19	25	29	32	37	40	46
(K)	2432	2474	2979	2979	3189	3274	3491

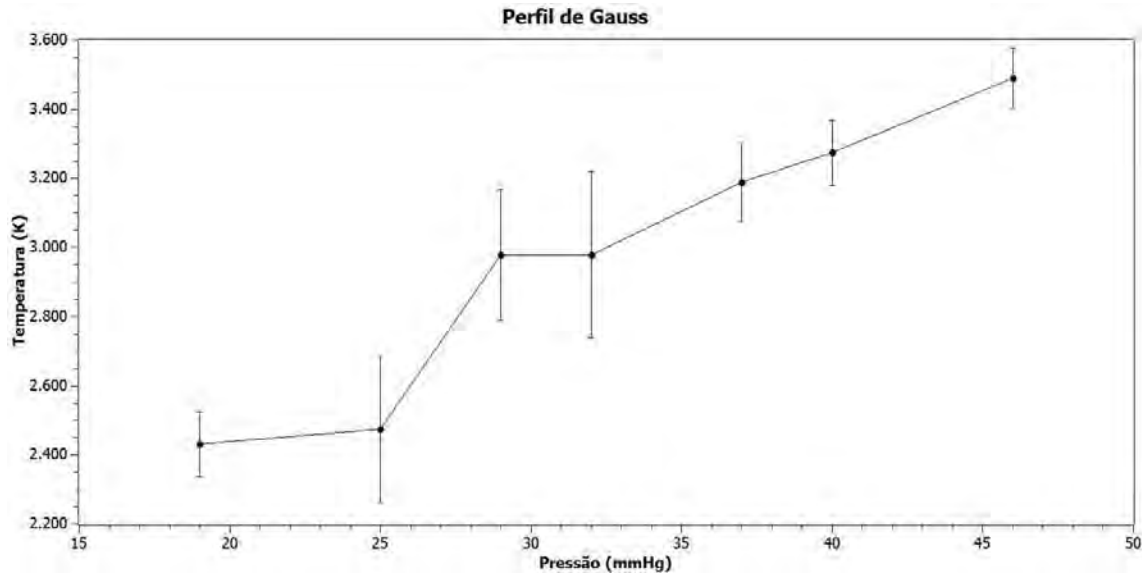


Figura 9. Valores de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg), e as respectivas incertezas na temperatura, considerando a curva com ajuste gaussiano.

Tabela 2. Valores médios de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg) considerando a curva com ajuste lorentziano.

(mmHg)	19	25	29	32	37	40	46
(K)	2305	2432	2895	2895	3105	3189	3316

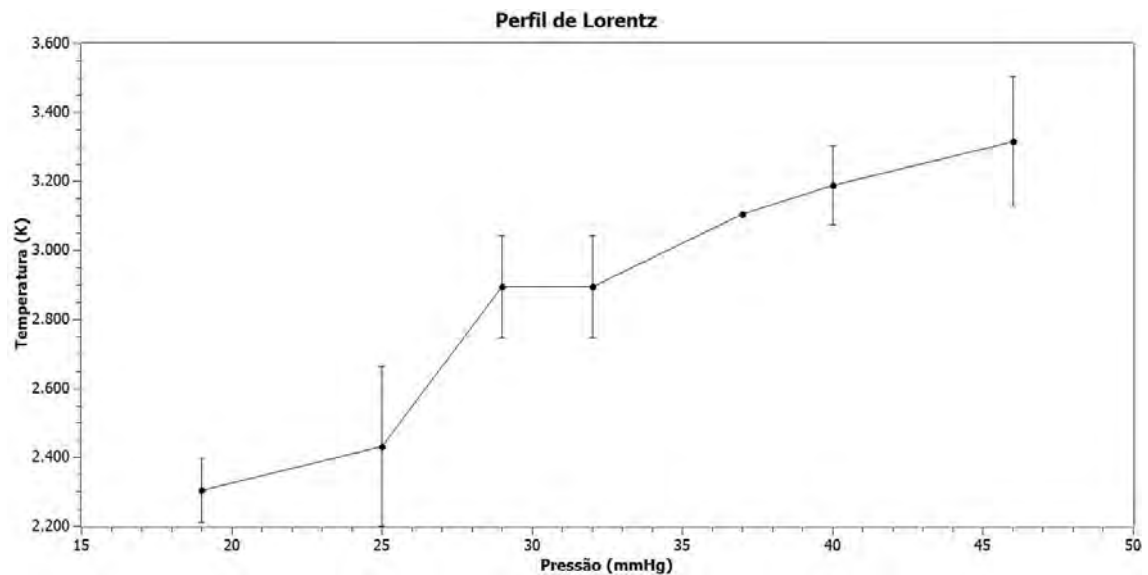


Figura 10. Valores de temperatura (K) encontrados para diferentes pressões (mmHg), e as respectivas incertezas na temperatura, considerando a curva com ajuste lorentziano.

Os resultados confirmaram a relação de aumento da temperatura do plasma com o aumento da pressão do sistema. Os valores de temperatura para curva lorentziana foram ligeiramente menores quando comparados com a curva gaussiana. Contudo,

ainda que visualmente os valores do perfil de Lorentz mostraram uma melhor sobreposição entre os espectros teórico e experimental, a análise dos valores do parâmetro χ^2 mostrou que não há diferença significativa entre a sobreposição dos espectros calculados com ambos os perfis (Figura 11). Os dados utilizados para confecção do gráfico (média do χ^2 e seus respectivos desvios) são apresentados no Apêndice.

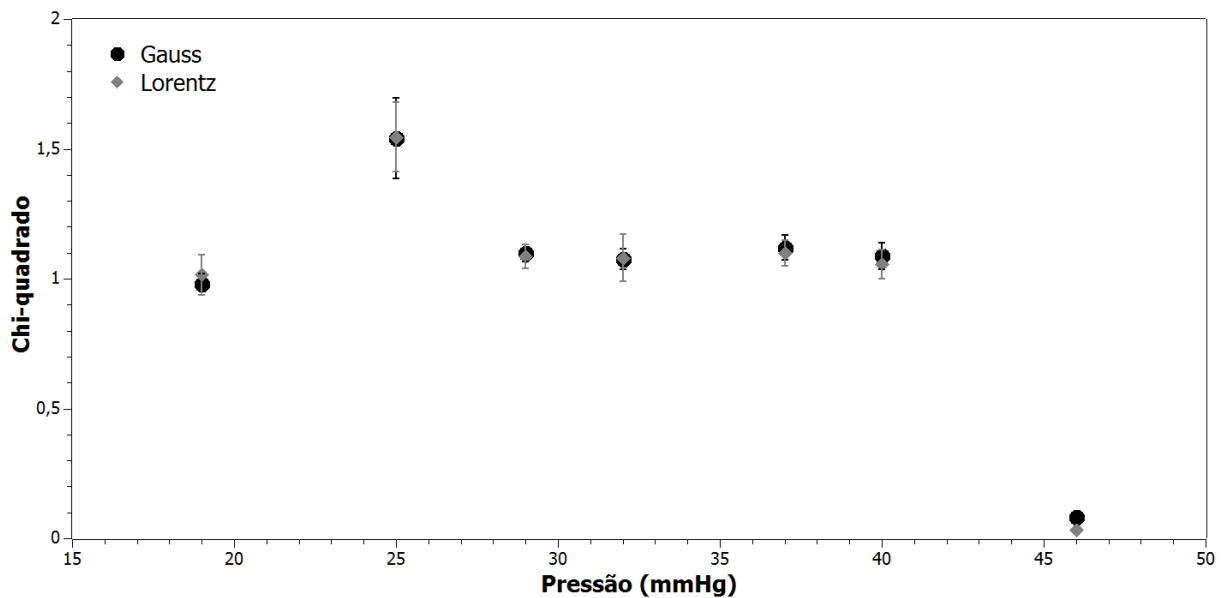


Figura 11 - Gráfico do chi-quadrado (χ^2) pela pressão do sistema para as curvas de Gauss e de Lorentz.

Esse comportamento pode ser explicado pela natureza do perfil dos espectros experimentais, que tanto apresentam contribuição dos alargamentos do tipo Doppler como o de efeito por pressão. Daí resulta que o perfil de curva mais adequado para elaboração de um espectro teórico é o perfil do tipo Voigt, que consiste na convolução dos perfis de Gauss e Lorentz, o qual será analisado numa próxima etapa do estudo.

4. Conclusão

Com a técnica de espectroscopia molecular de emissão natural foi possível determinar a temperatura rotacional do radical C_2^* . Foi observado que quanto maior a pressão do sistema, mais alta é a temperatura do radical, ou seja, do plasma. Os valores da temperatura variaram desde *ca.* 2300 ~ 2500 K para uma pressão de 19 mmHg até 3100 ~ 3500 K para a pressão de 46 mmHg. A utilização dos perfis de Gauss e de Lorentz indicou a necessidade da implementação no programa do perfil do tipo Voigt para simulação dos espectros teóricos, que deverá ser feita em um futuro próximo.

Referências

CARINHANA JR., D. et al. Determination of Liquefied Petroleum Flame Temperatures using Emission Spectroscopy, **J. Braz. Chem. Soc.**, 7 p.1326-1335, 2008.

CHAN, MAN-CHOR et al. Near infrared absorption of CH₄/He plasma: the Phillips band system of C₂*. **Chemical Physics Letters** **390**, p. 340-346, 2004.

GRIEM, H. R. **Principles of Plasma Spectroscopy**. Cambridge: Cambridge monographs on plasma physics, 2005. 366p.

PASSARO, A. et al. The use of molecular spectra simulation for diagnostics of reactive flows, **Journal of Aerospace Technology and Management**, Vol.3, No.1, p.13-20, Jan. – Apr. 2011.

PELLERIN, S. et al. Application of the (0,0) Swan Band Spectrum for Temperature Measurements, **Journal of Physics D-Applied Physics**, Vol. 29, No. 11, p. 2850-2865, 1996.

Apêndice 1 – Valores encontrados para temperatura, resolução experimental e chi-quadrado para todos os espectros obtidos.

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 19 mmHg	0	2474	0,076	0,922	2263	0,064	0,955
	1	2474	0,084	0,951	2474	0,064	0,957
	2	2474	0,076	1,012	2263	0,064	1,131
	3	2474	0,076	0,983	2263	0,064	0,974
	4	2263	0,084	1,025	2263	0,064	1,058
Média		<u>2432</u>	<u>0,079</u>	<u>0,979</u>	<u>2305</u>	<u>0,064</u>	<u>1,015</u>
Desvio padrão		<u>94</u>	<u>0,004</u>	<u>0,042</u>	<u>94</u>	<u>0</u>	<u>0,077</u>

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 25 mmHg	0	2263	0,084	1,489	2263	0,064	1,493
	1	2684	0,084	1,517	2684	0,064	1,509
	2	2474	0,091	1,511	2263	0,078	1,564
	3	2684	0,084	1,804	2684	0,064	1,761
	4	2263	0,084	1,390	2263	0,064	1,401
Média		<u>2474</u>	<u>0,085</u>	<u>1,542</u>	<u>2432</u>	<u>0,067</u>	<u>1,546</u>
Desvio padrão		<u>211</u>	<u>0,003</u>	<u>0,155</u>	<u>230</u>	<u>0,006</u>	<u>0,134</u>

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 29 mmHg	0	2684	0,084	1,137	2684	0,064	1,094
	1	3105	0,084	1,130	2895	0,064	1,149
	2	2895	0,084	1,088	2895	0,064	1,043
	3	3105	0,084	1,077	3105	0,064	1,100
	4	3105	0,076	1,066	2895	0,064	1,038
Média		<u>2979</u>	<u>0,082</u>	<u>1,099</u>	<u>2895</u>	<u>0,064</u>	<u>1,085</u>
Desvio padrão		<u>188</u>	<u>0,004</u>	<u>0,032</u>	<u>149</u>	<u>0</u>	<u>0,046</u>

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 32 mmHg	0	2895	0,084	1,098	2895	0,064	1,091
	1	2684	0,084	1,116	2684	0,064	1,230
	2	2895	0,076	1,011	2895	0,064	0,993
	3	3105	0,084	1,081	2895	0,064	1,055
	4	3316	0,084	1,072	3105	0,064	1,035
Média		<u>2979</u>	0,082	1,076	<u>2895</u>	0,064	1,081
Desvio padrão		240	0,004	0,040	149	0	0,091

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 37 mmHg	0	3316	0,084	1,095	3105	0,064	1,079
	1	3105	0,084	1,118	3105	0,064	1,098
	2	3105	0,084	1,118	3105	0,064	1,098
	3	3316	0,084	1,197	3105	0,064	1,176
	4	3105	0,084	1,073	3105	0,064	1,042
Média		<u>3189</u>	0,084	1,120	<u>3105</u>	0,064	1,099
Desvio padrão		115	0	0,047	0	0	0,049

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 40 mmHg	0	3316	0,084	1,054	3316	0,064	1,008
	1	3316	0,084	1,126	3105	0,064	1,082
	2	3316	0,084	1,157	3316	0,064	1,141
	3	3316	0,084	1,053	3105	0,064	1,022
	4	3105	0,084	1,049	3105	0,064	1,024
Média		<u>3274</u>	0,084	1,088	<u>3189</u>	0,064	1,055
Desvio padrão		94	0	0,050	115	0	0,056

	Espectro número	<i>Gauss</i>			<i>Lorentz</i>		
		Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)	Temperatura (K)	Resolução experimental (nm)	Chi-quadrado (χ^2)
Pressão de 46 mmHg	0	3316	0,084	1,102	3316	0,064	1,056
	1	3526	0,084	1,238	3526	0,064	1,172
	2	3526	0,084	1,163	3526	0,064	1,115
	3	3526	0,084	1,157	3316	0,064	1,121
	4	3526	0,076	1,177	3105	0,064	1,209
	5	3526	0,076	1,727	3105	0,064	1,559
Média		<u>3491</u>	0,081	1,261	<u>3316</u>	0,064	1,205
Desvio padrão		86	0,004	0,232	188	0	0,181