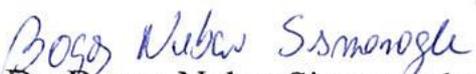


Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no programa de Pós-Graduação em Física, na área de Física de Plasmas.

CARLOS ALBERTO DE OLIVEIRA FILHO

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR DE
DESCARGAS ELÉTRICAS EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS
PARA TRATAMENTO DE BIOMASSA.**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:


Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu
Orientador


Prof. Dra. Lúcia Vieira Santos
Coorientadora

Prof. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão de Informação e Documentação**

De Oliveira Filho, Carlos Alberto
 Construção e caracterização de um reator de descargas elétricas em superfícies líquidas para tratamento de biomassa./ Carlos Alberto de Oliveira Filho
 São José dos Campos, ano 2016.
 88f.

Tese de doutorado – em Ciências no programa de Pós-Graduação em Física, na área de Física de Plasmas. – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ano 2016. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu. Coorientadora: Prof. Dra. Lúcia Vieira Santos

1. Plasmas sobre superfícies Líquidas. 2. Espectroscopia de Emissão. 3. Pré-Tratamento de Biomassa. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR DE DESCARGAS ELÉTRICAS EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS PARA TRATAMENTO DE BIOMASSA.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Oliveira, Carlos. **Construção e caracterização de um reator de descargas elétricas em superfícies líquidas para tratamento de biomassa**. 2016. 88f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Carlos Alberto de Oliveira Filho

TÍTULO DO TRABALHO: Construção e Caracterização de um reator de descargas elétricas em superfícies líquidas para tratamento de biomassa

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).



Carlos Alberto de Oliveira Filho

Rua Peri, 59

CEP: 12211-691, São José dos Campos - SP

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR DE
DESCARGAS ELÉTRICAS EM SUPERFÍCIES LÍQUIDAS
PARA TRATAMENTO DE BIOMASSA.**

CARLOS ALBERTO DE OLIVEIRA FILHO

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Lúcia Vieira Santos	Coorientadora	- ITA/UNIVAP
Prof. Dr. Inácio Malmonge Martin	Membro Interno	- ITA
Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov	Membro Externo	- UNESP
Prof. Dr. Vladimir Jesus TravaAiroldi	Membro Externo	- INPE

ITA

Dedico este trabalho à minha família,
Mariana e Maria Luiza.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha esposa Mariana que compartilhou e me deu suporte em todos os momentos desta caminhada, posso dizer que ela faz parte do trabalho sempre comemorando os bons resultados e me dando força para repetir os experimentos malsucedidos. Agradeço também a minha filha Maria Luiza que chegou há pouco tempo, porém parece que participou de todo o processo para o doutoramento.

Aos meus pais (Carlos e Lindalva) e meu irmão (Eduardo) que sempre me apoiaram e me passaram força nos momentos difíceis desta etapa. Não posso deixar de agradecer minha sogra (Maria Antônia) e meu sogro (Paulo Sérgio) pelo apoio e ajuda.

Aos meus orientadores prof. Bogos Nubar Sismanoglu e prof. Lúcia Vieira dos Santos que me apoiaram e me passaram o conhecimento para execução deste trabalho.

Aos membros da banca prof. Gilberto Petraconi Filho, prof. Konstantin Georgiev Kostov, Vladimir Jesus TravaAiroldi e prof. Prof. Inácio Malmonge Martin pela excelente contribuição para a finalização do trabalho.

Ao prof. Jayr de Amorim Filho pelos ensinamentos que foram de grande valia para a execução deste trabalho.

Agradecimentos aos professores Arnaldo dal Pino Júnior, Gilberto Petraconi Filho, Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Marcos Massi, Rodrigo Sávio Pessoa e Marisa Roberto pelos ensinamentos que farão parte da minha vida pessoal e profissional.

Um agradecimento especial ao meu amigo prof. Marcelo Pego Gomes que me ajudou imensuravelmente em várias situações no decorrer da minha vida acadêmica.

Agradeço à Dra. Karen Marabezi pelos ensinamentos sobre caracterização de biomassa e reações para os processos de deslignificação.

Aos colegas do ITA, Eduardo e Juliano pelos estudos para as disciplinas e experimentos.

Aos amigos do CTBE que sempre viram com bons olhos o esforço para o desenvolvimento profissional.

Agradeço à minha amiga Dra. Celina que sempre me ajudou.

Agradecimento especial aos amigos, Maiko, Alex, André, Edson e Flávio pelo apoio e ajuda.

Agradeço a todos que participaram direta e indiretamente da execução deste trabalho. Dedico um agradecimento especial às instituições CTBE, ITA e UNIVAP que deram o suporte necessário para realização do trabalho.

Resumo

Com a motivação em melhorar a remoção da lignina de materiais lignocelulósicos, foi readequado um reator a plasma que opera sobre superfícies líquidas à pressão atmosférica. A descarga gerada no reator é uma descarga de barreira dielétrica (DBD). A solução base para a descarga gerada é composta por hidróxido de sódio e carbonato de sódio em partes iguais. A descarga gerada foi caracterizada a partir de seus parâmetros físicos e elétricos. Os parâmetros elétricos como corrente, tensão e potência foram obtidos a partir de um osciloscópio de alta resolução. Os parâmetros físicos como, densidade de elétrons e temperatura da descarga foram obtidos com base em técnicas de espectroscopia de emissão. A descarga gerada consome potência de 220 W, considerando a tensão aplicada de 45 *kVpp* e corrente de 21,28 *mA* em uma frequência de 10 *kHz*. Os valores determinados para a temperatura da descarga, temperatura eletrônica de excitação e densidade eletrônica foram: 831 *K*, 0,22 *eV* e $5,59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. O reator foi aplicado em um tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com o intuito de remoção de lignina sem degradar os outros componentes. Os tempos de tratamento foram 15 minutos, 40 minutos, 80 minutos, 120 minutos e 180 minutos. As frações líquidas e sólidas resultantes do tratamento foram caracterizadas a partir de técnicas de espectrofotometria, absorção infravermelho, hidrólise ácida e técnicas de cromatografia líquida. A partir dos resultados da caracterização foi detectado a remoção de até 61,1 % da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar sem a degradação significativa de celulose e hemicelulose.

Abstract

A plasma reactor was improved to operate on liquid surfaces at atmospheric pressure. The discharge generated in the reactor is a dielectric barrier discharge (DBD). This reactor was applied to remove lignin of sugar cane bagasse. The base solution for the generated discharge is composed of sodium hydroxide and sodium carbonate in equal parts. The generated discharge was characterized from its physical and electrical parameters. The electrical parameters such as electric current, voltage and power were obtained from a high-resolution oscilloscope. The physical parameters such as electron density and discharge temperature were obtained based on emission spectroscopy techniques. The generated discharge consumes 220 W of electric power, considering the applied voltage of 45 *kVpp* and electric current of 21.28 *mA* with frequency of 10 *kHz*. The values determined for the discharge temperature, electronic excitation temperature and electronic density were: 831 *K*, 0,22 *eV* and $5,59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ respectively. The reactor was applied in a treatment of sugarcane bagasse with the purpose of removing lignin without degrading the other components. Treatment times were 15 minutes, 40 minutes, 80 minutes, 120 minutes and 180 minutes. The liquid and solid fractions resulting from the treatment were characterized by spectrophotometry, infrared absorption, acid hydrolysis and HPLC techniques. From the results of the characterization, it was detected the removal of up to 61.1% of the lignin present in the sugar cane bagasse without significant degradation of cellulose and hemicellulose.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 DESCARGAS ELÉTRICAS LUMINESCENTES.....	13
2.1 Descargas elétricas em corrente contínua.....	13
2.2 Descargas elétricas em corrente alternada.....	16
2.2.1 Descargas em barreiras dielétricas.....	16
3 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO.....	18
3.1 Espectros Atômicos.....	18
3.1.1 Regras de seleção para transições atômicas e energia das transições.....	18
3.1.2 Equilíbrios termodinâmicos.....	19
3.1.3 Intensidades de linhas espectrais em transições atômicas.....	20
3.2 Transições em moléculas diatômicas.....	21
3.2.1 Casos de Hund.....	22
3.2.1.1 Caso de Hund “a”.....	23
3.2.1.2 Caso de Hund “b”.....	24
3.2.1.3 Regras de seleção para os casos de Hund “a” e “b”.....	24
3.2.1.4 Duplicidade Λ	25
3.2.2 Intensidades de linhas espectrais em transições moleculares.....	25
3.3 Alargamentos de linhas espectrais.....	26
3.3.1 Alargamento Stark.....	28
3.3.2 Alargamento ressonante.....	29
3.3.3 Alargamento van der Waals.....	31
3.3.4 Alargamento natural.....	32
3.3.5 Alargamento Doppler.....	33

4 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	35
4.1 Celulose.....	36
4.2 Hemicelulose.....	36
4.3 Lignina.....	37
4.3.1. Processos de deslignificação.....	38
4.4 Pré-Tratamento de bagaço de cana-de-açúcar.....	40
5 APARATO EXPERIMENTAL.....	42
5.1 Monocromador.....	45
6 METODOLOGIA EMPREGADA.....	53
6.1 Temperatura rotacional do radical OH.....	53
6.2 Temperatura eletrônica de excitação.....	60
6.3 Densidade eletrônica.....	61
6.4 Caracterização do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	64
6.4.1 Teor de Extrativos.....	64
6.4.2 Teor de Cinzas.....	64
6.4.3 Teor de lignina insolúvel, teor de lignina solúvel, teor de celulose e teor de hemicelulose.....	65
6.4.3.1 Hidrólise ácida concentrada.....	65
6.4.3.2 Teor de lignina insolúvel.....	65
6.4.3.3 Teor de lignina solúvel.....	65
6.4.3.4 Teores de celulose e hemicelulose.....	66
6.5 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.....	66
6.5.1 Caracterização dos produtos do pré-tratamento.....	68
6.6 Potência consumida pela descarga.....	68

7 RESULTADOS.....	70
7.1 Caracterização das propriedades elétricas.....	70
7.2 Caracterização por espectroscopia de emissão.....	72
7.2.1 Temperatura da Descarga.....	72
7.2.4.1 Temperatura da Descarga – Verificação com espectro sintético.....	74
7.2.2 Temperatura de excitação.....	74
7.2.2 Densidade eletrônica.....	76
7.3 Resultados do Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar.....	77
7.3.1 Determinação da concentração de lignina presente na fração líquida.....	77
7.3.2 Caracterização completa dos produtos do pré-tratamento.....	79
8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS.....	84

1 Introdução

A aplicação de descargas elétrica e plasmas à pressão atmosférica em processamento de materiais desperta grande interesse na comunidade científica, visto que estas descargas produzem espécies reativas que podem ser empregadas em processos como: desenvolvimento de novos materiais, esterilização de superfícies (BRANDENBURG et al, 2007; WINTENBERG et al, 1998; LAROUSSE et al, 1996) tratamento de biomateriais (STOFFELS et al, 2002; HONG et al, 2006; AMORIM et al, 2013), deposição de filmes finos (SEKINE et al, 2004; BENEDIKT et al, 2006) processos de modificação de superfícies (CHUNG et al, 2004; MOON et al, 2004), processos de soldagem e de cortes precisos (NEMCHINSKY et al, 2009), hidrólise e tratamento de biomassa (SCHULTZ-JENSEN et al, 2011; CUOMO et al, 2007; SOUZA-CORRÊA et al, 2013; AMORIM et al, 2013; CORRÊA et al, 2013).

Plasmas podem ser gerados a partir de fontes de corrente contínua ou corrente alternada desde baixas frequências (ordem de kHz) até frequências mais elevadas (ordem de GHz). Plasmas podem ser gerados em pressões baixas (milésimos de Torr) até pressões mais altas (milhares de Torr). Ao se operar plasmas em pressão atmosférica dispensa-se o uso de sistemas de vácuo. Esta vantagem desperta um grande interesse no setor industrial, pois reduz o custo da implantação do processo.

Considerando o cenário mundial onde a demanda de energia aumenta a cada ano, novas rotas de geração de energia são necessárias. Neste contexto, o uso de descargas elétricas e plasmas para auxiliar em processos de conversão de energia aumentou consideravelmente. No Brasil, o principal biocombustível é o etanol de cana-de-açúcar obtido a partir da extração do caldo da planta (etanol de primeira geração). No entanto, o resíduo do processo de extração (bagaço) é um material fibroso com alto teor de açúcares fermentescíveis. Assim, é possível utilizar esta biomassa para conversão em etanol (etanol de segunda geração). Neste contexto, se faz necessário processos eficientes de decomposição seletiva dos constituintes do bagaço.

Neste trabalho, foi aperfeiçoado um reator que gera descargas elétricas sobre superfícies líquidas. O reator desenvolvido foi aplicado em um processo de tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com o objetivo da remoção da lignina presente no material sem que exista degradação nos outros componentes como celulose e hemicelulose. O reator utilizado neste trabalho foi um aperfeiçoamento do reator construído no trabalho de mestrado de Felipe Miranda (MIRANDA, 2013). O reator utilizado no trabalho de mestrado de Felipe Miranda (MIRANDA, 2013) foi

patenteado (INPI, Br10 2012 031364-2). As alterações desenvolvidas em relação ao reator utilizado no trabalho de MIRANDA foram basicamente a tensão e a frequência de operação e o encapsulamento do eletrodo que recebe a alta tensão.

Com base na literatura, a maioria dos trabalhos de descargas elétricas em superfícies líquidas visam produzir radicais reativos a partir de uma solução com o intuito de processar algum material neste meio líquido ou o próprio meio líquido, citando os trabalhos: (BABA-EVA, 2014; NORBERG, 2014).

O objetivo deste trabalho é de estudar as características da descarga nesta superfície líquida e avaliar os principais radicais reativos que são formados. A descarga gerada no reator é do tipo DBD (descarga por barreira dielétrica). A descarga gerada foi caracterizada através de suas principais propriedades físicas como densidade de elétrons, temperatura da descarga e temperatura de excitação bem como os parâmetros elétricos (tensão, corrente e potência).

2 Descargas elétricas luminescentes e plasma

Define-se plasma como um meio que contém espécies neutras e espécies eletricamente carregadas tais como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (ROSSNAGEL et al, 1989; BITTENCOURT, 2004), onde a densidade de íons positivos deve ser neutralizada pelo conjunto formado pelas densidades de elétrons e íons negativos, garantindo assim a neutralidade macroscópica de carga. Em laboratório, plasmas podem ser gerados a partir de descargas elétricas em gás, que são excitadas por fontes de corrente contínua (CC) ou corrente alternada (CA). As seções a seguir detalharão os mecanismos para obtenção de plasmas a partir de descargas elétricas de corrente contínua e corrente alternada.

2.1 Descargas elétricas em corrente contínua

A descarga elétrica em corrente contínua é aquela gerada a partir de campos elétricos constantes. Geralmente, para este tipo de descarga, é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos diametralmente opostos imersos em um gás (Figura 2.1). O eletrodo positivo recebe o nome de anodo e o eletrodo negativo recebe o nome de catodo. Uma pequena quantidade de elétrons livres está presente no gás, devido às ionizações que são produzidas a partir da radiação de fundo (ENGEL,1983). Com a presença de um campo elétrico estes elétrons livres serão acelerados em direção ao anodo. Com este movimento, os elétrons iniciam a transferência de energia através de colisões com átomos e moléculas presentes no gás. Os elétrons continuam a ganhar energia entre as colisões até atingirem a energia necessária para ionização das partículas neutras através de colisões inelásticas. Os novos elétrons produzidos a partir destas ionizações também são acelerados e colidem com outras partículas neutras, produzindo mais elétrons e mais íons. No momento em que a formação de íons e a sua recombinação com elétrons e perdas por difusão entram em equilíbrio a descarga torna-se autossustentada e neste momento ocorre uma ruptura do gás (“*breakdown*”), que apresenta uma luminescência cuja coloração é característica de cada tipo de gás. No momento da avalanche os íons acelerados pelo campo elétrico colidem com o catodo e caso eles possuam energia suficiente provocam a emissão de elétrons secundários, que formam mais íons através de colisões com átomos neutros do gás.

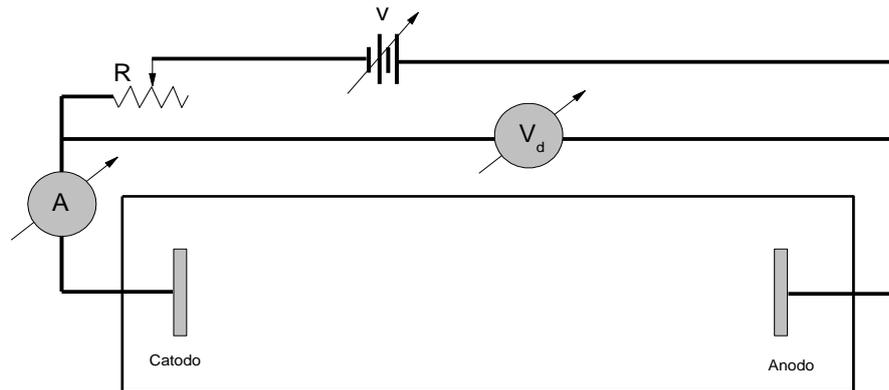


Figura 2.1 – Aparato experimental para gerar descargas elétricas em corrente contínua.

As mudanças que ocorrem em uma descarga elétrica são descritas através da tensão aplicada e da corrente elétrica que circula através da descarga. A curva de tensão em função da corrente de uma descarga elétrica é chamada de curva característica. A Figura 2.2 ilustra uma curva característica de descargas elétricas em corrente contínua discriminando as diversas fases de uma descarga.

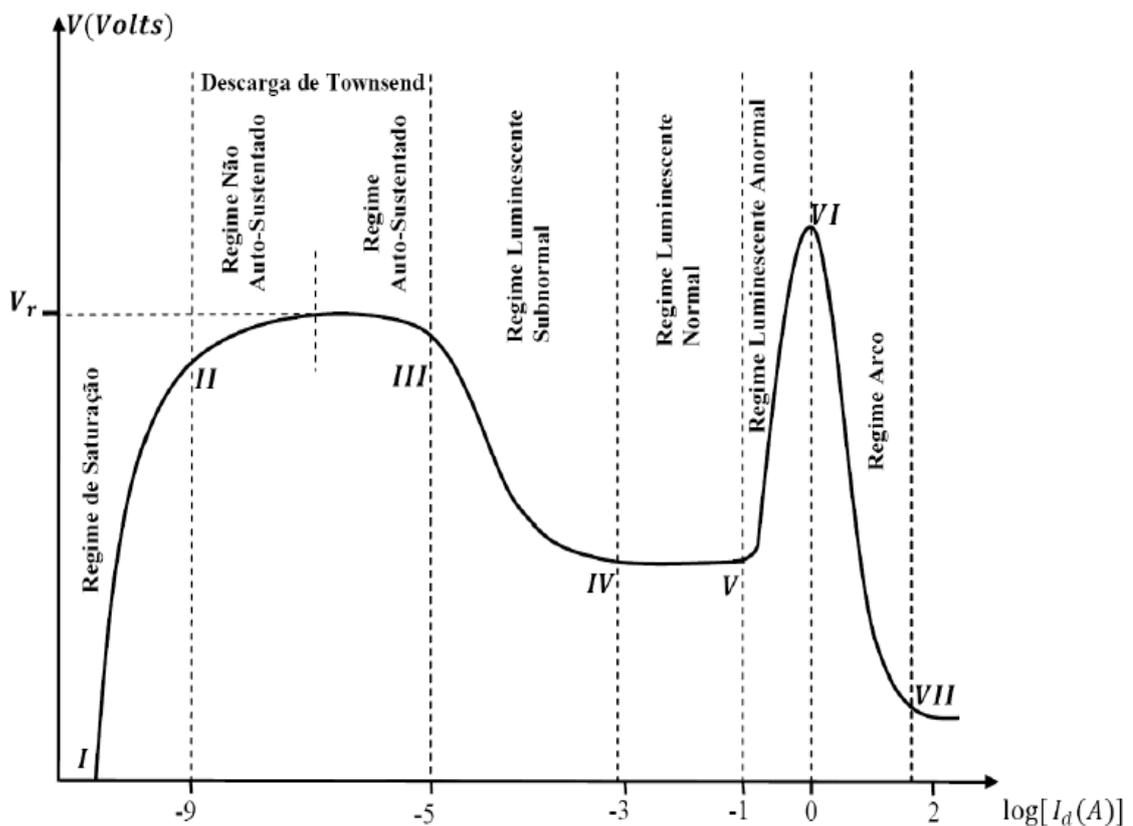


Figura 2.2 – Curva característica de uma descarga elétrica em corrente contínua. (SOUZA CORREA, 2009).

Em uma descarga elétrica nem todas as regiões estão em “estado de plasma”. A Figura 2.3 mostra as regiões de uma descarga elétrica CC. Observa-se, próximo ao catodo, a existência de uma fina região escura (região escura de Aston) seguida de uma região brilhante (luminescência catódica), estas duas regiões são bem visíveis somente em descargas em baixa pressão. Justaposta a estas regiões está a região escura catódica (Crookes), região luminescente negativa e a região escura de Faraday. Devido à queda de tensão catódica os íons são acelerados com altas energias e produzem elétrons secundários pelo impacto com o catodo. Na região escura de Faraday estes elétrons perdem grande parte de sua energia devido às colisões. Após a região de Faraday, observa-se a região de coluna positiva. Esta região brilhante é extensa (nas pressões baixas), apresenta campo elétrico longitudinal relativamente constante e geralmente emite luz uniformemente. Uma bainha de estrutura fina existe também próxima ao anodo (região escura do anodo e região luminescente do anodo). A única região que pode ser considerada um plasma em uma descarga elétrica é a coluna positiva, pois apresenta neutralidade macroscópica de carga e comportamento coletivo.

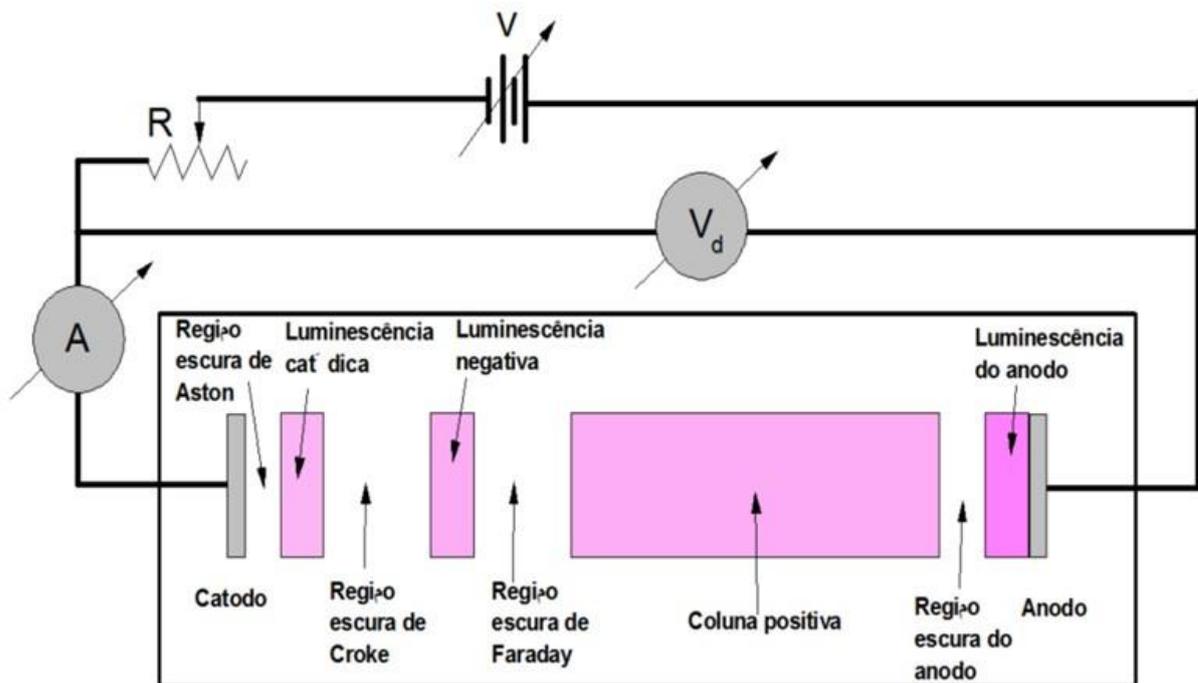


Figura 2.3 – Regiões de uma descarga elétrica C.C.

2.2 Descargas elétricas em corrente alternada

Uma descarga elétrica alternada é aquela gerada a partir de campos eletromagnéticos oscilatórios (rádio frequência (RF) ou micro-ondas (MO)). O processo para formação do plasma em uma descarga elétrica CA é semelhante ao da descarga elétrica CC, porém após o processo de ruptura, a interação do plasma com campos de radiação oscilantes depende da frequência de oscilação da onda incidente, da frequência de plasma e da frequência de colisão eletrônica do plasma (SOUZA CORREA, 2009).

A radiação da onda incidente pode ser acoplada ao plasma ou por um modo indutivo (através de um campo magnético oscilante) ou por um modo capacitivo (através de um campo elétrico oscilante) ou por um modo MO/quase-óptico (campos eletromagnéticos oscilantes).

Plasmas gerados por descargas de acoplamento indutivo estão associados com correntes elétricas induzidas na superfície do plasma pela ação de campos magnéticos criados por bobinas externas ao meio de formação do plasma. Desta maneira não existe impurezas provenientes dos eletrodos.

Plasmas gerados por descargas de acoplamento quase-óptico (modo MO) são excitados por lançadores de ondas de superfícies (*surfatron* e/ou *surfaguide*) pela ação de campos elétricos e magnéticos de micro-ondas.

Por fim, plasmas gerados por descargas de acoplamento capacitivo (tema deste trabalho) são excitados principalmente por campos elétricos oscilantes criados entre eletrodos paralelos ou coaxiais que sustentam o plasma. A descarga elétrica gerada no reator construído neste trabalho é classificada como descarga de barreira dielétrica (DBD).

2.2.1 Descargas em barreiras dielétricas

A principal ideia das descargas de barreira dielétrica é inserir um material isolante entre os eletrodos que serão conectados na fonte de tensão (Figura 2.4). Ao inserir o material isolante, evita-se o aumento abrupto da corrente elétrica pelos filamentos formados. Uma importante vantagem das descargas DBD's é sua facilidade de operação, operando facilmente em ambientes atmosféricos sem a necessidade de sistemas complexos de fontes de tensão pulsadas. As descargas DBD são largamente utilizadas para geração de ozônio. O trabalho de Kogelschatz (KOGELSCHATZ, 2003) detalha a história, técnicas e aplicações de descargas DBD's.

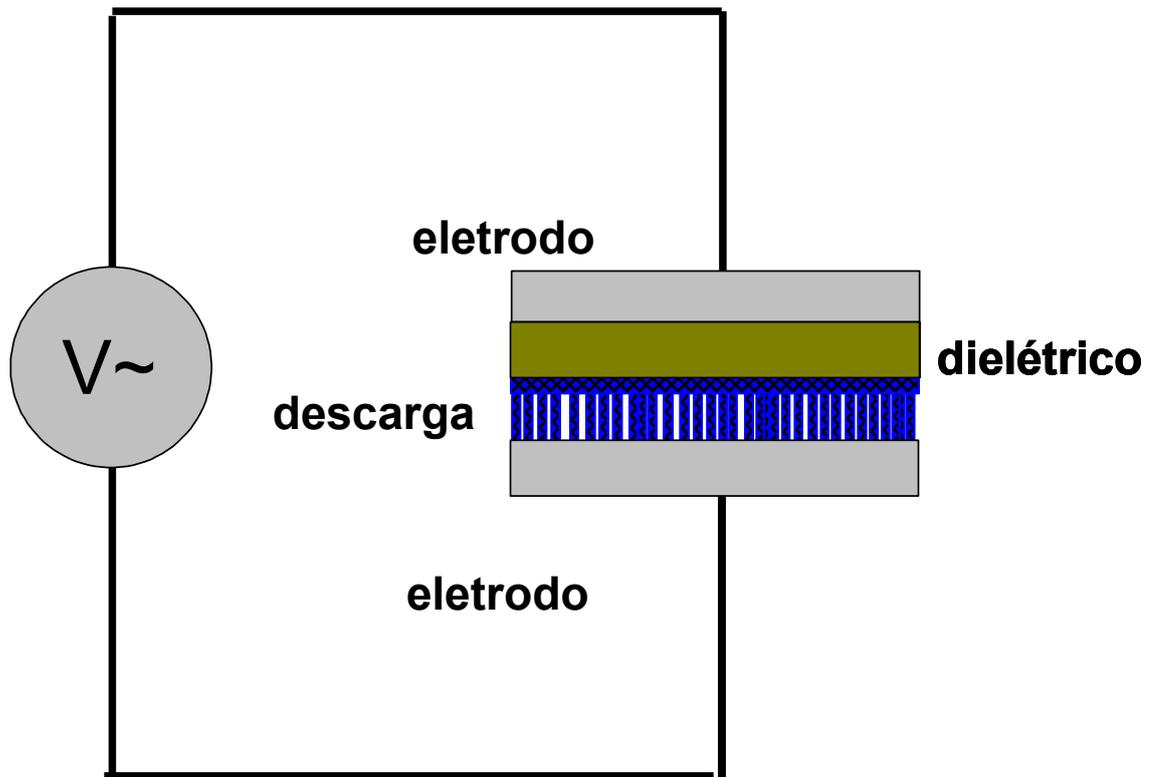


Figura 2.4 – Esquema de uma descarga por barreira dielétrica.

Em descargas tipo DBD o “*breakdown*” ocorre através de várias micro descargas individuais (filamentos). Uma micro descarga é iniciada quando a tensão aplicada entre os eletrodos excede a tensão de ruptura para do gás ambiente (MORGAN, 2009) Desta maneira os elétrons são acelerados pelo campo elétrico e ganhando energia para dissociação e ionização das moléculas e átomos presentes no meio. A alta mobilidade dos elétrons comparada com a dos íons permite que os elétrons atravessem todo o comprimento da descarga que possui duração de centenas de nano segundos (MORGAN, 2009). Mesmo as descargas DBD’s sendo aplicadas a décadas, seu estudo fundamental ainda são objetivos de pesquisa recente (YEHIA, 2016; MUS-SARD, 2015; N. HAMMADI, 2012; KOSTOV, 2009).

3 Espectroscopia de Emissão

Diagnósticos que utilizam técnicas de espectroscopia de emissão são diagnósticos não perturbativos, pois a grandeza a ser analisada é a radiação emitida pelo meio que se quer analisar. Tratando-se de plasmas de pequeno volume, as técnicas de espectroscopia de emissão tornam-se, na maioria das vezes, uma das únicas alternativas para certos diagnósticos, uma vez que, os métodos que utilizam sondas imersas podem perturbar a descarga devida suas dimensões. Este capítulo descreve algumas propriedades de espectros de emissão atômicos, de moléculas diatômicas bem como o alargamento de linhas espectrais.

3.1 Espectros Atômicos

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

- Nível principal de energia do átomo ($n = 1, 2, 3, \dots$);
- Momento angular do elétron em torno do núcleo atômico ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - l$); em espectroscopia a notação utilizada é: $l = s, p, d, f, \dots$;
- Número quântico orbital magnético ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$);
- Número quântico de spin eletrônico ($s = \pm 1/2$);
- Número quântico de spin magnético ($m_s = \pm 1/2$).

As subcamadas atômicas são representadas por nl . Cada subcamada possui um número máximo de população de elétrons dado por $2(2l + 1)$ (EISBERG e RESNICK, 1979).

Caso exista um acoplamento spin-orbita, define-se o momento angular total como a soma entre o spin eletrônico total (\vec{S}) e o momento orbital eletrônico total (\vec{L}). Com $L = 1, 2, 3, \dots$ (em espectroscopia S, P, D, \dots) ocorre uma multiplicidade, pois para cada valor de \vec{L} existem $2(S+1)$ valores de \vec{J} . Um estado eletrônico de um átomo é representado da seguinte maneira: $^{2S+1}L_J$.

3.1.1 Regras de seleção para transições atômicas e energia das transições

As transições atômicas obedecem às seguintes regras de seleção:

- $\Delta L = \pm 1$, (para qualquer Δn);

- $\Delta S = 0$;
- $\Delta J = 0, \pm 1$.

A energia total de uma transição se dá pela diferença de energia do nível superior e a energia do nível inferior. A energia total de um nível atômico n de um átomo hidrogenóide é dada pela expressão (EISBERG e RESNICK, 1979):

$$E_n \cong 13,6 \frac{Z_n^2}{n^2} \quad (3.1)$$

Em que Z_n representa o número atômico do elemento químico analisado.

3.1.2 Equilíbrios termodinâmicos

O equilíbrio termodinâmico de um sistema é descrito a partir de quatro mecanismos básicos, considerando-se que a probabilidade de ocorrer qualquer processo físico seja igual à probabilidade de ocorrer o processo inverso (SOUZA CORREA, 2009; CALZADA et al, 1996):

- **Equilíbrio de Maxwell:** O processo de colisão binário entre as partículas deve ser contrabalanceado pelo processo de colisão inverso, garantindo o equilíbrio entre as energias cinéticas das partículas do sistema, por exemplo, a temperatura dos elétrons (T_e) e a temperatura do íon (T_{ion}). Estas temperaturas são descritas pela função de distribuição de Maxwell.
- **Equilíbrio de Boltzmann:** As reações dos processos de formação de espécies excitadas devem ser contrabalanceadas por reações de espécies no nível fundamental. Desta forma é caracterizada a temperatura de excitação (T_{exc}) do sistema, sendo descrita pela função de distribuição de Boltzmann.
- **Equilíbrio de Saha:** As reações dos processos de formação de espécies ionizadas devem ser contrabalanceadas por reações de recombinação. Este tipo de equilíbrio fornece a temperatura de ionização (T_i) do meio, sendo relacionada com a função de distribuição de Saha.
- **Equilíbrio de Plank:** Os processos de emissão de radiação devem ser contrabalanceados pelo número de processos inversos de absorção. Este equilíbrio descreve as interações da radiação do sistema, representado pela temperatura de radiação (T_r) que é descrita pela função de distribuição de Plank.

Um sistema é considerado em equilíbrio termodinâmico completo (ETC) quando as temperaturas do sistema ($T_e, T_{ion}, T_{exc}, T_i, T_r$) são iguais.

Caso a radiação escape do meio, como ocorre em descargas elétricas luminescentes, o equilíbrio de Plank é perdido. Nestas condições o sistema passa a ser considerado em equilíbrio termodinâmico local (ETL). Caso o sistema perca o equilíbrio de Plank e mais o equilíbrio de Saha ou Boltzmann, o sistema está em equilíbrio termodinâmico local-parcial (ETLP).

3.1.3 Intensidades de linhas espectrais em transições atômicas

Quando um átomo excitado em um nível de energia n decai para um nível inferior m , uma radiação é emitida com comprimento de onda λ e intensidade I . A intensidade da radiação emitida na transição $n \rightarrow m$ é dada por (BALCON, 2007):

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (3.2)$$

Sendo:

N_n – população de átomos do estado superior (n);

A_{nm} – probabilidade de transição entre os níveis n e m (coeficiente de Einstein);

h – constante de Plank;

ν_{nm} – frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis n e m .

Para um meio em equilíbrio termodinâmico completo, local ou local-parcial, é possível expressar a razão entre a população de átomos do estado inferior e a população do estado superior pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{\frac{(E_m - E_n)}{k_B T_{exc}}} \quad (3.3)$$

Sendo:

g_n – peso estatístico do estado superior (n);

g_m – peso estatístico do estado inferior (m);

E_n – Energia do nível superior (n);

E_m – Energia do nível inferior (m);

k_B – Constante de Boltzmann.

Substituindo a Equação 3.3 na Equação 3.2 é possível descrever a intensidade da linha em função da temperatura de excitação:

$$I_{nm} = N_m A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{g_m} e^{\frac{(E_m - E_n)}{k_B T_{exc}}} \quad (3.4)$$

3.2 Transições em moléculas diatômicas

Um espectro de emissão molecular é resultado de transições entre os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais da molécula estudada. Estas transições obedecem às regras de seleção decorrentes da mecânica quântica (HERZBERG, 1950; DUNFORD, 1968).

Em moléculas diatômicas existe somente a simetria axial (eixo internuclear); entretanto, momento angular total não se conserva devido à precessão entorno do eixo internuclear (Figura 3.1); porém sua componente ao longo do eixo internuclear (Λ) possui um autovalor dado por $\hbar M_L$ que permanece constante, M_L pode assumir os valores de $L, L - 1, L - 2 \dots -L$, representando o número quântico orbital molecular. Portanto o módulo de Λ é dado por (HERZBERG, 1950):

$$\Lambda = 0, 1, 2 \dots L. \quad (3.5)$$

A letra grega Λ representa o estado eletrônico da molécula. Analogamente à nomenclatura utilizada para descrever os estados atômicos (S, P, D, F...), para os estados eletrônicos de uma molécula são atribuídos letras gregas correspondentes, ou seja, para $\Lambda = 0$ utiliza-se a letra Σ , para $\Lambda = 1$ a letra Π e assim por diante.

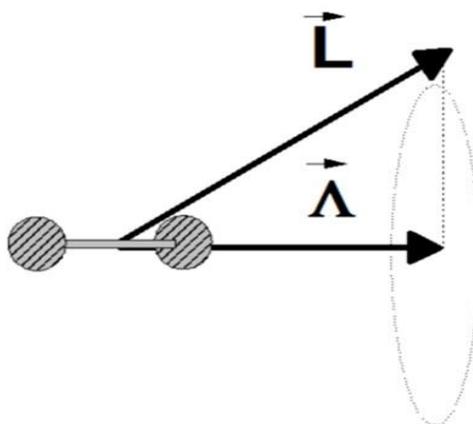


Figura 3.1 – Precessão do momento angular L em torno do eixo intranuclear.

Considerando um caso onde o momento de spin eletrônico (S) se acople no momento orbital L . Caso Λ não seja nulo e a molécula possuir baixa rotação, irá existir um acoplamento spin-orbita eletrônico que gera um campo magnético interno fazendo que S sofra uma precessão em torno do eixo intranuclear (Γ) possuindo um autovalor $\hbar M_L$, podendo M_S assumir valores de $S, S - 1, S - 2 \dots -S$, representando o número quântico de spin. A componente do momento angular total projetada no eixo intranuclear (Ω) é obtida pela adição simples entre Λ e Γ (Figura 3.2).

Quando $\Lambda \neq 0$, existem $2S + 1$ valores diferentes de Ω para um dado valor de Λ , este fenômeno recebe o nome de multiplicidade. Em espectroscopia costuma-se indicar a multiplicidade no canto superior esquerdo enquanto o momento angular total no canto inferior direito, (exemplo: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$). Em moléculas diatômicas qualquer plano que corta o eixo intranuclear é um plano de simetria, portanto um estado Σ pode aparecer inalterado (Σ^+) ou alterado (Σ^-) em relação ao plano de simetria.

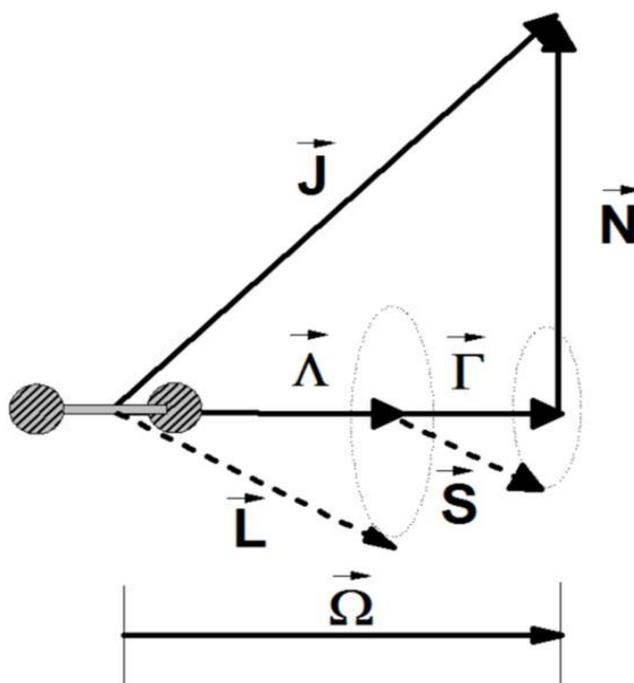


Figura 3.2 – Diagrama de vetores para molécula diatômica.

3.2.1 Casos de Hund

O momento angular total de uma molécula (J) é a soma vetorial de todos os momentos angulares do sistema. Caso $S = 0$ e $\Lambda = 0$ ($^1\Sigma$), o momento de rotação nuclear (N) é igual ao momento angular total J . Em outros casos, quando o momento angular de spin e Λ são diferentes

de zero, é possível distinguir os diferentes modos de acoplamento rotacional molecular. Este estudo foi realizado por Hund, que prevê cinco tipos de acoplamentos (casos “a”, “b”, “c”, “d”, “e”), dos quais os casos “a” e “b” são os mais comumente observados. A seguir serão descritos os casos de Hund “a” e “b”.

3.2.1.1 Caso de Hund “a”

No caso de Hund “a”, considera-se que a interação entre N , L e S é muito fraca, portanto o movimento eletrônico está fortemente acoplado ao eixo intranuclear. Desta forma o momento angular total é a soma entre os vetores Ω e N (Figura 3.3). A energia de rotação (F) para o caso de Hund “a” é dada por (DUNFORD, 1968):

$$F(J) = B_v[J(J + 1) - \Omega^2] \quad (3.6)$$

em que $B_v = h^2/2I$, em que I representa o momento de inércia do sistema.

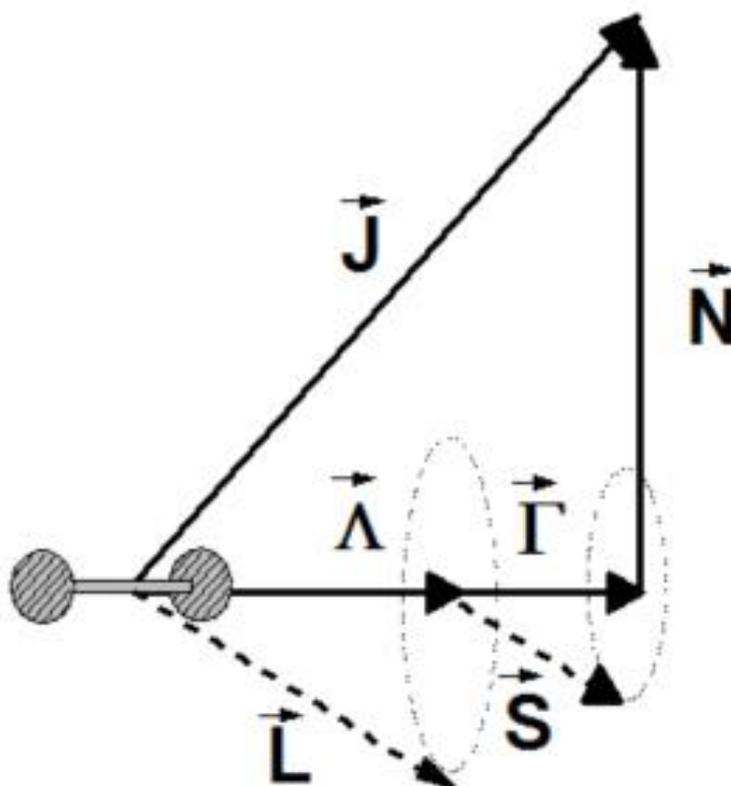


Figura 3.3 – Diagrama de vetores para o caso de Hund “a”.

3.2.1.2 Caso de Hund “b”

Quando as interações de rotação da nuclear com o spin tanto quanto com o momento orbital eletrônico sejam desprezíveis, o acoplamento do spin com o eixo intranuclear da molécula é muito fraco. Assim apenas L sofre precessão (Figura 3.4). Desta forma a soma vetorial entre Λ e N resulta no momento angular total sem a contribuição do spin (K).

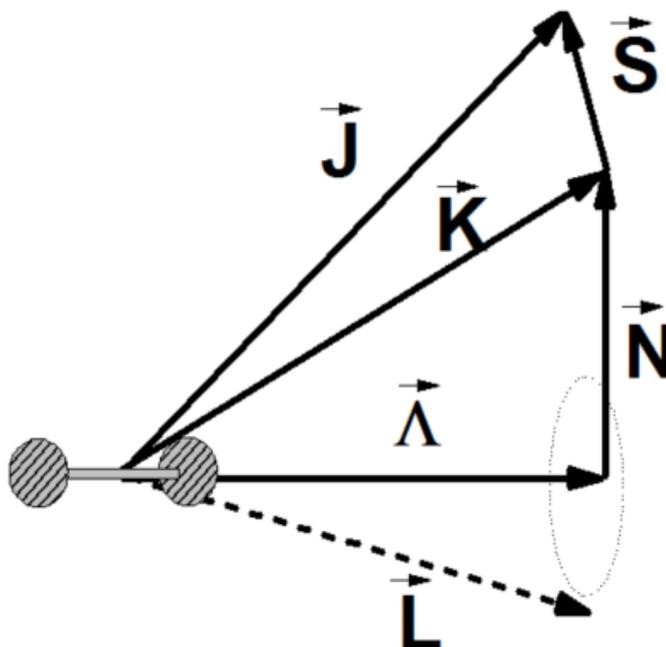


Figura 3.4 – Diagrama de vetores para o caso de Hund “b”.

A energia de rotação da molécula para o caso de Hund “b” se dá por (DIEKE e CROSSWHITE, 1961):

$$F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 \quad (3.7)$$

O termo D_v representa a distorção centrífuga.

3.2.1.3 Regras de seleção para os casos de Hund “a” e “b”

Para cada caso de acoplamento existem regras de seleção para as transições específicas que são aplicadas quando os estados das transições pertencem ao mesmo tipo de acoplamento.

Para o caso de Hund “a” as seguintes regras são válidas:

- $\Delta \Gamma = 0$
- $\Delta \Omega = 0, \pm 1$

Considerando apenas o caso de Hund “b” a regra de seleção é:

- $\Delta K = 0, \pm 1$, em que $\Delta K = 0$ é proibido para transições entre estados $\Sigma - \Sigma$.

Quando os estados não pertencem ao mesmo tipo de acoplamento as seguintes regras comuns podem ser aplicadas:

- $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$.
- Não é permitido que estados Σ^+ realizem transições para estados Σ^- , e vice-versa.
- Transições do tipo $\Delta S = 0$ ocorrem somente para estados da mesma multiplicidade.

Em geral considera-se caso de Hund “a” para moléculas de baixa rotação (forte acoplamento spin-orbita) e caso de Hund “b” para moléculas de alta rotação (interação do spin fraca).

3.2.1.4 Duplicidade Λ

Em moléculas em que exista um regime de alta velocidade de rotação, as rotações nucleares e eletrônicas devem ser consideradas. A consequência disto é que em moléculas com $\Lambda \neq 0$ ocorre quebra de degenerescência dos níveis de energia de rotação J em duas componentes.

3.2.2 Intensidades de linhas espectrais em transições moleculares

De forma semelhante ao tratamento dado as intensidades das linhas de transições atômicas, a intensidade de uma linha de uma transição $n \rightarrow m$ em espectros de emissão moleculares é dada por (DIEKE e CROSSWHITE, 1961):

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (3.8)$$

Sendo:

N_n – população de átomos do estado superior (n);

A_{nm} – probabilidade de transição entre os níveis n e m (coeficiente de Einstein);

h – constante de Plank;

ν_{nm} – frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis n e m .

Considerando que o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico completo, local ou local-parcial, N_n pode ser expresso como:

$$N_n = N_0 e^{\frac{-E_n}{k_B T_g}} \quad (3.9)$$

Sendo:

N_0 – constante;

E_n – energia do nível superior (b);

T_g – temperatura do gás;

Substituindo a Equação 3.9 na Equação 3.8 é possível descrever a intensidade da linha em função da temperatura do gás:

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} N_0 e^{\frac{-E_n}{k_B T_g}} \quad (3.10)$$

3.3 Alargamentos de linhas espectrais

Quando um átomo excitado em um nível de energia n decai para um nível inferior m , uma radiação é emitida com comprimento de onda λ e intensidade I . Entretanto, esta linha de emissão pode sofrer processos de alargamento devido a mecanismos físicos. Estes processos de alargamento podem ser homogêneos ou não-homogêneos. Um alargamento é considerado homogêneo quando toda a população de uma determinada espécie responde de forma igual a algum fenômeno físico, por exemplo, o alargamento devido ao princípio da incerteza de Heisenberg. O alargamento homogêneo é descrito por uma distribuição lorentziana (Figura 3.5).

Um processo físico é considerado não homogêneo quando nem toda população responde da mesma forma, por exemplo, o alargamento devido à agitação térmica das partículas. O alargamento não homogêneo é descrito por uma distribuição gaussiana (Figura 3.5).

Geralmente uma mesma linha espectral sofre processos de alargamento homogêneos e não-homogêneos. Assim o perfil resultante é a convolução entre um perfil lorentziano e um perfil gaussiano. Esta convolução é conhecida como perfil de Voigt (Figura 3.5).

Os alargamentos de linhas espectrais fornecem informações sobre os processos físicos que estão ocorrendo no meio. O alargamento de uma linha espectral é quantificado pela largura total à meia altura do perfil observado (FWHM – do inglês *Full Width at Half Maximum*) (Figura 3.6).

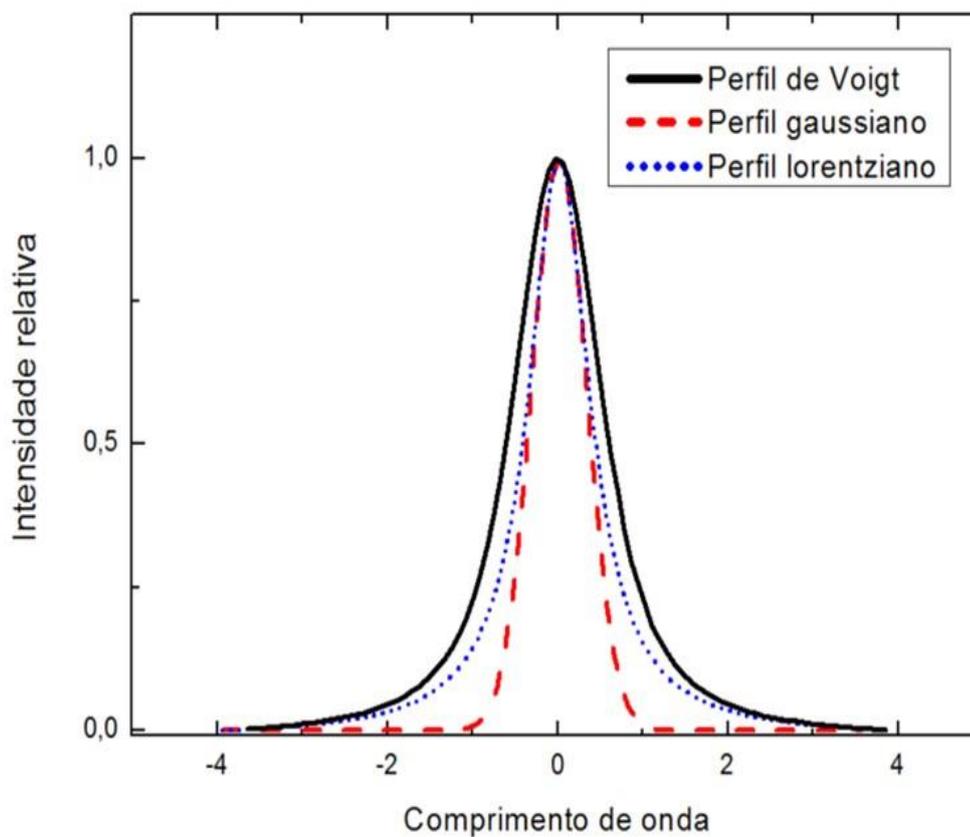


Figura 3.5 – Perfil de Voigt, perfil gaussiano e perfil lorentziano.

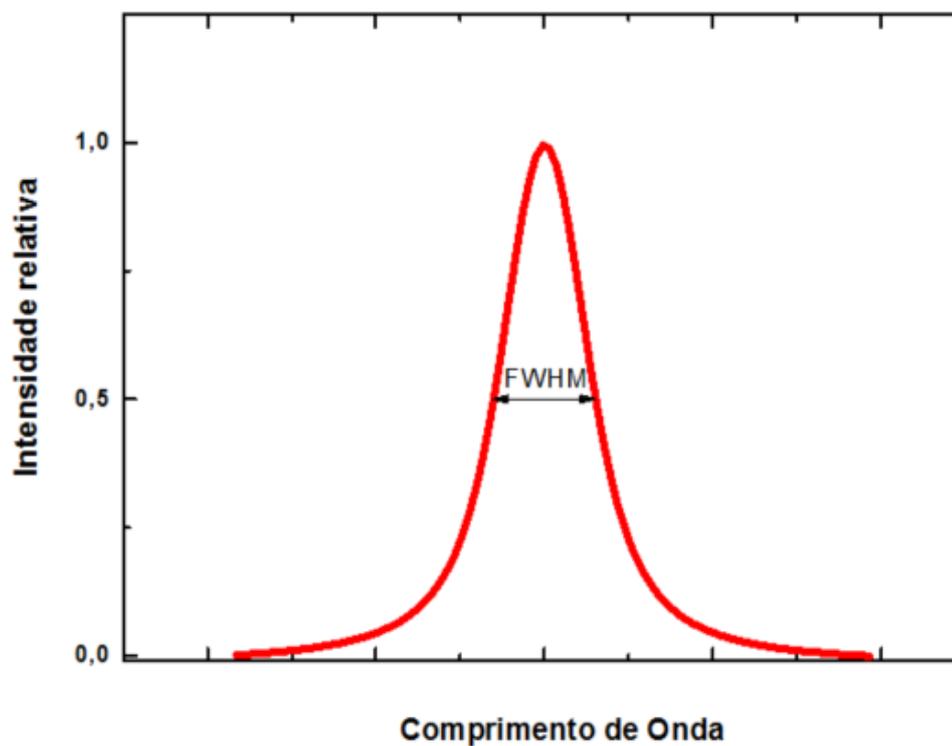


Figura 3.6 – Largura à meia altura de uma linha espectral (FWHM).

Basicamente existem cinco mecanismos que contribuem para o alargamento de uma linha espectral (Stark, Van der Waals, Ressonante, Natural e Doppler). Quatro deles são lorentzianos (Stark, Van der Waals, Ressonante, Natural) e um gaussiano (Doppler). Tratando-se de linhas espectrais obtidas experimentalmente, deve-se considerar o alargamento instrumental, que na maioria das vezes é gaussiano. As seções seguintes descreverão os princípios físicos de cada tipo de alargamento.

3.3.1 Alargamento Stark

O alargamento Stark é resultante de interações coulombianas entre o átomo e as partículas carregadas presentes no meio. Num plasma com densidade alta de partículas carregadas, o campo elétrico nas proximidades do átomo emissor é relativamente elevado, e aliado à colisão com as partículas carregadas, leva ao alargamento da linha por efeito Stark. Este fenômeno ocorre devido à modificação dos níveis de energia do átomo emissor (degenerescência). Em um plasma, elétrons e íons podem induzir o alargamento Stark. Elétrons induzem o alargamento Stark devido ao seu impacto no átomo emissor (teoria de impacto), já os íons induzem o alargamento Stark devido à interação com o seu campo elétrico. O perfil do alargamento por efeito Stark pode ser aproximado a um perfil lorentziano.

As linhas da série de Balmer do átomo de hidrogênio (transições do nível n para o nível dois, em que $n = 3, 4, 5, \dots$) são bastante sensíveis ao efeito Stark. Desta maneira a densidade eletrônica de um plasma pode ser obtida por estas emissões.

Para calcular o alargamento das linhas da série de Balmer devido ao efeito Stark várias teorias foram desenvolvidas. A descrição e evolução destas teorias podem ser encontradas em (SISMANOGLU, 2009; SOUZA CORREA, 2009). Gigos e colaboradores (GIGOSOS et al, 2003), propuseram um modelo computacional que considera a dinâmica dos íons. Este trabalho fornece tabelas que relacionam este tipo de alargamento para as linhas da série Balmer: a densidade de elétrons (10^{14} a $10^{18,67} \text{ cm}^{-3}$), a temperatura de elétrons (2245 a 224856 K) e a massa reduzida do par emissor-perturbador (μ (g/mol)) = 0,5; 0,6; 0,8; 0,9; 1,0; 1,25; 1,75 e 2,0). Estas tabelas se mostraram bastante eficazes, pois apresentam resultados satisfatórios para o alargamento Stark, concordando com vários trabalhos na literatura.

As expressões para o alargamento Stark referente às emissões das linhas $H\alpha$ em um plasma de ar (80% nitrogênio + 20% oxigênio) ($\mu \approx 0,96 \text{ g/mol}$) foram obtidas a partir

da interpolação dos valores de alargamento listados por (GIGOSOS et al, 2003) (Figura 3.7). Assim determina-se uma expressão para o alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a linha $H\alpha$, considerando a temperatura eletrônica do meio entre 5000 K e 10000 K.

$$\Delta\lambda_{Stark_{H\alpha}} = 10^{-11}n_e^{0,646} \quad (3.11)$$

Sendo:

$\Delta\lambda_{Stark}$ – largura total à meia altura do perfil lorentziano (FWHM) em nanômetros;

n_e – densidade eletrônica cm^{-3} .

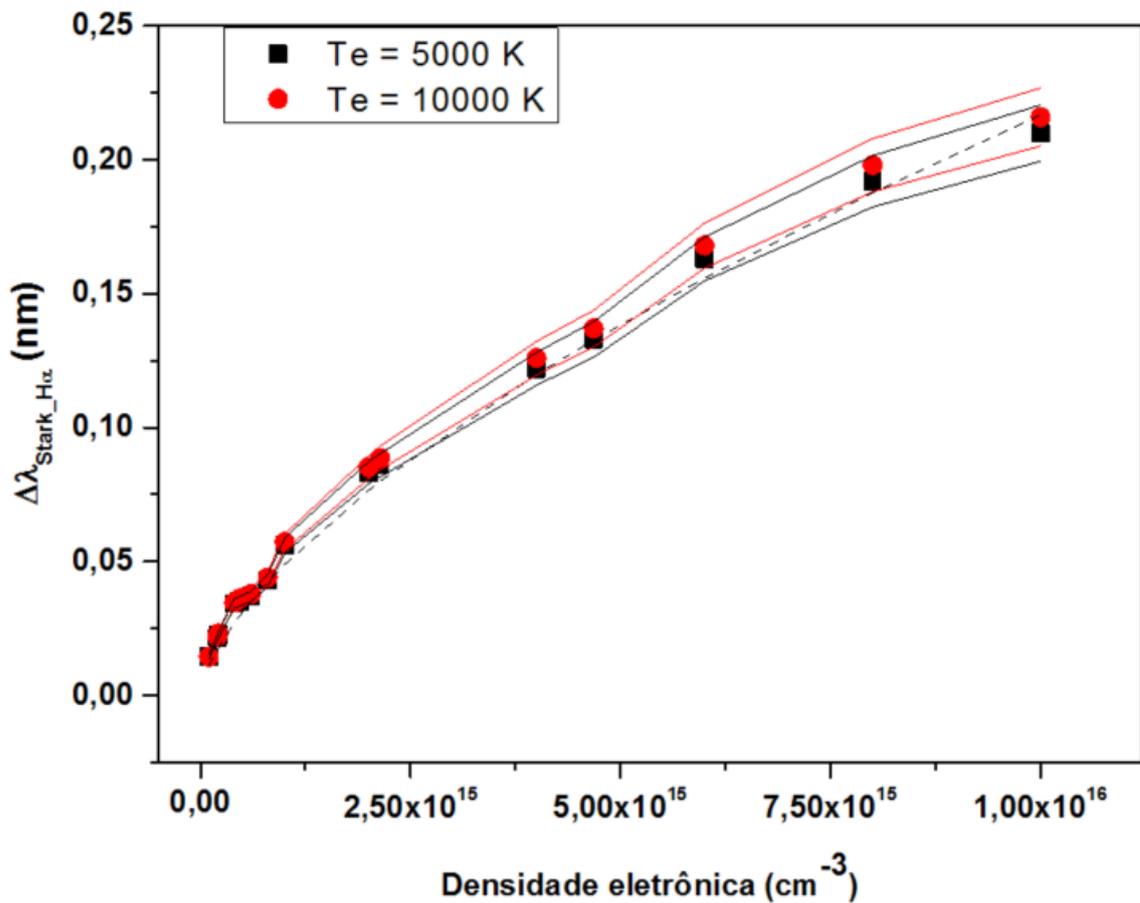


Figura 3.7 – Alargamento Stark em função da densidade eletrônica para a raia $H\alpha$.

3.3.2 Alargamento ressonante

O alargamento ressonante é causado por colisões entre dois átomos de mesma espécie onde o estado final ou inicial do átomo emissor esteja conectado (ressonância) com o estado

fundamental do átomo perturbador. Desta maneira as três transições perturbadoras que devem ser consideradas são (GRIEM, 1964) (Figura 3.8):

- Estado fundamental \rightarrow estado inferior da transição;
- Estado fundamental \rightarrow estado superior da transição;
- Estado superior da transição \rightarrow estado inferior da transição.

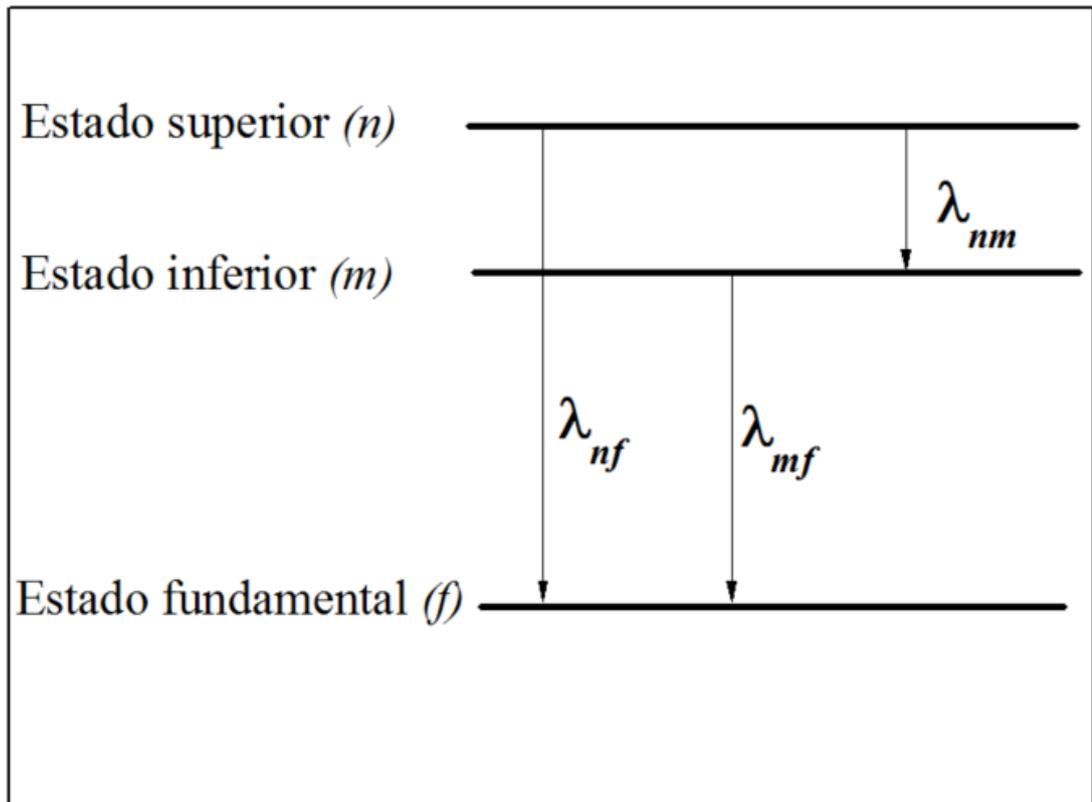


Figura 3.8 – Transições consideradas para o alargamento ressonante.

O alargamento ressonante pode ser obtido pela expressão (LAUX et al, 2003), (GRIEM, 1964):

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{3e^2}{16\pi^2\epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{nm}^2 \left[\lambda_{mf} f_{fm} \sqrt{\frac{g_f}{g_m} n_f} + \lambda_{nf} f_{fn} \sqrt{\frac{g_f}{g_n} n_f} + \lambda_{nm} f_{mn} \sqrt{\frac{g_m}{g_n} n_m} \right] \quad (3.12)$$

Sendo:

e – carga do elétron;

ϵ_0 – permissividade do vácuo;

m_e – massa do elétron;

c – velocidade da luz no vácuo;

λ_{nm} – comprimento de onda transição entre o estado superior e inferior;

λ_{mf} – comprimento de onda transição entre o estado e inferior e fundamental;

λ_{nf} – comprimento de onda transição entre o estado e superior e fundamental;

f_{fm} – constante de absorção oscilador para transição entre o estado e inferior e fundamental;

f_{fn} – constante de absorção oscilador para transição entre o estado e superior e fundamental;

f_{mn} – constante de absorção oscilador para transição entre o estado e superior e inferior;

g_f – peso estatístico do estado fundamental;

g_m – peso estatístico do estado inferior;

g_n – peso estatístico do estado superior;

3.3.3 Alargamento van der Waals

O alargamento van der Waals ocorre devido à interação de longo-alcance entre a partícula emissora e partículas neutras perturbadoras (GRIEM, 1997). Por considerações estatísticas, os fenômenos de alargamento e deslocamento de linhas espectrais em gases são dominados por interações de longo-alcance. Estas interações são descritas através de expansões da função energia potencial em termos de potências negativas da distância entre o átomo irradiador e o perturbador (GRIEM, 1997). Este pode ser um átomo neutro da mesma espécie ou não, geralmente no estado fundamental (SISMANOGLU, 2009). A expressão que determina o alargamento de van der Waals é (SISMANOGLU, 2009):

$$\Delta\lambda_{van_der_Waals} \approx 81,8\lambda^2\alpha^{\frac{2}{5}}(\langle R_n^{-2} \rangle - \langle R_m^{-2} \rangle)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{T_g}{\mu}\right)^{\frac{3}{10}} \frac{P}{kT_g} \quad (3.13)$$

Sendo,

$\Delta\lambda_{van_der_Waals}$ – largura total à meia altura do perfil lorentziano em nanômetros;

P – pressão em atmosferas;

T_g – temperatura do gás em Kelvin;

k – constante de Boltzmann;

α – polarizabilidade;

λ – comprimento de onda transição;

μ – massa reduzida do par emissor-perturbador.

R_n – valores médios da distância entre os átomos para o nível superior da transição do átomo emissor na presença do perturbador.

R_m – valores médios da distância entre os átomos para o nível inferior da transição do átomo emissor na presença do perturbador.

A polarizabilidade média do átomo representa o momento de dipolo induzido em um campo elétrico, em virtude da deformação da distribuição de carga eletrônica (SISMANOGLU, 2009). A polarizabilidade pode ser obtida por (SISMANOGLU, 2009):

$$\alpha = 2,53 \left(\frac{\hbar^6}{m_e^3 e^6} \right) \left(\frac{2,18 \times 10^{-11}}{E_{p_0}} \right)^2 \quad (3.14)$$

Sendo:

E_{p_0} – energia do primeiro nível excitado do átomo perturbador;

3.3.4 Alargamento natural

O alargamento natural é uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg aplicado nas energias dos estados iniciais e finais de uma transição. Caso o átomo emissor gaste um tempo Δt em um determinado nível, então a incerteza associada à energia é dada por (EISBERG e RESNICK, 1979):

$$\Delta E = \frac{h}{4\pi\Delta t} \quad (3.15)$$

Considerando que incerteza associada ao nível de energia superior de uma transição seja:

$$\Delta E_n = \frac{hc\Delta\lambda_n}{\lambda_n^2} \quad (3.16)$$

e que o tempo Δt_{mn} gasto na transição seja τ_{mn} . Desta forma, tendo como base a Equação 3.16, se expressa $\Delta\lambda_s$ como:

$$\Delta\lambda_s = \frac{\lambda_n^2}{4\pi c \tau_n} \quad (3.17)$$

O inverso do tempo de vida de uma transição é chamado de coeficiente de probabilidade de transição de Einstein (A_{nm}). Considerando uma transição entre dois níveis excitados (superior (n) \rightarrow inferior (m)), o alargamento da linha devido ao mecanismo natural é relacionado com a soma dos coeficientes de Einstein considerando as seguintes transições:

$$\Delta\lambda_{natural} = \frac{\lambda_{nm}^2}{4\pi c} \left(\sum_{i < n} A_{ni} + \sum_{k < m} A_{mk} \right) \quad (3.18)$$

3.3.5 Alargamento Doppler

O alargamento Doppler se dá pelo movimento térmico da partícula emissora em relação ao detector. Considerando que V é a velocidade do átomo emissor e θ é o ângulo entre V e a direção do detector, a frequência emitida (ν) sofrerá uma variação de $\Delta\nu$, dada pela expressão clássica (SISMANOGLU, 2009):

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0 V \cos \theta}{c} \quad (3.19)$$

ν_0 – frequência emitida para $V = 0$;

c – velocidade da luz no vácuo;

Considerando uma distribuição maxwelliana de velocidades, a intensidade relativa da radiação emitida (I) em função da frequência, é dada por (SISMANOGLU, 2010):

$$I(\nu) = I_0 e^{\left(-\frac{Mc^2}{2RT\nu^2} (\nu - \nu_0)^2 \right)} \quad (3.20)$$

M – peso atômico;

R – constante universal dos gases

T – temperatura absoluta.

Calculando a largura à meia altura ($\Delta\nu_{Doppler}$) do perfil gerado pela Equação 3.20 obtém-se:

$$\Delta\nu_{Doppler} = 2 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M} \ln(2)} = 7,17 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T_h [K]}{M_h [g \cdot mol^{-1}]}} \quad (3.21)$$

Como $\nu_0 \lambda_0 = c$, portanto $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$, desta maneira o alargamento espectral por efeito Doppler é:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 7,17 \times 10^{-7} \lambda_{si} \sqrt{\frac{T_h [K]}{M_h [g \cdot mol^{-1}]}} \quad (3.22)$$

Em que λ_{si} representa o comprimento de onda da transição estudada.

4. Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é o material fibroso gerado pelo processo de extração do caldo de cana-de-açúcar (Figura 4.1). É a principal biomassa em países tropicais, principalmente por ser um material de grande disponibilidade em usinas de açúcar e álcool. Considerado como uma fonte de açúcares, o bagaço pode ser utilizado para gerar etanol combustível e outros produtos.

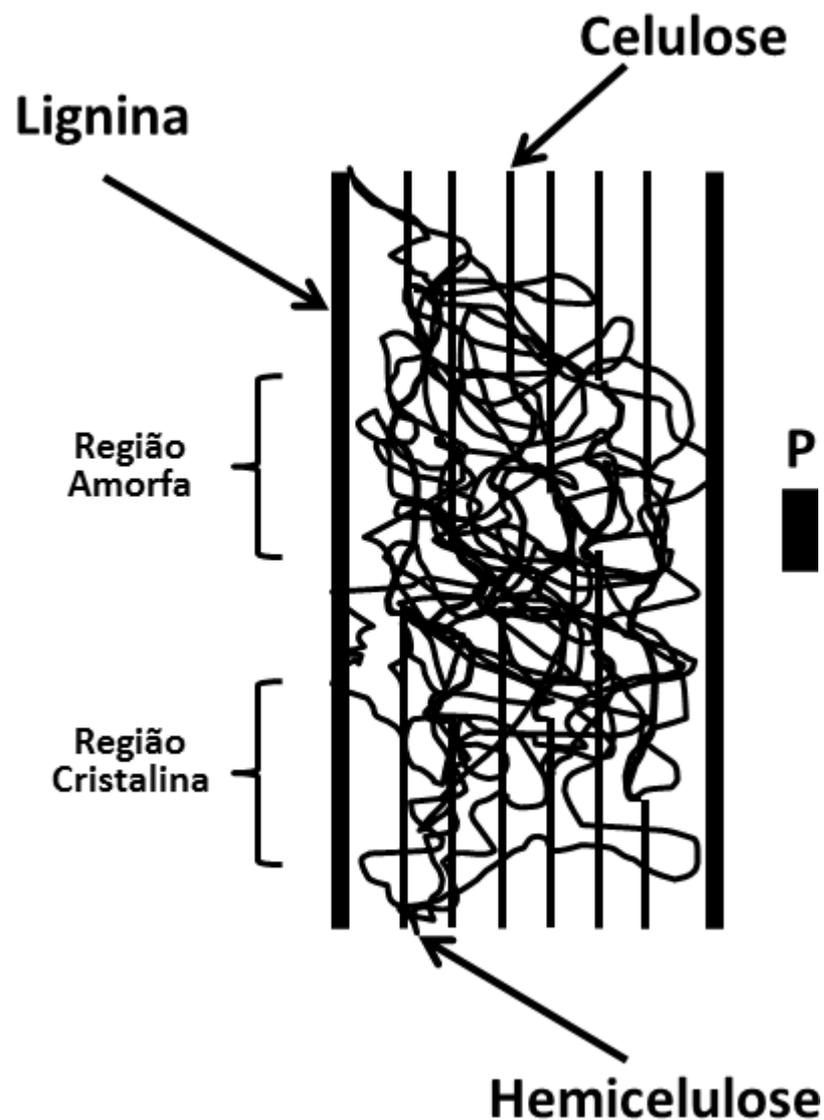


Figura 4.1 – Imagem e estrutura do bagaço de cana-de-açúcar (LADISCH et al, 1980).

O bagaço é um material fibroso bastante heterogêneo, obtido após o processo de moagem da cana-de-açúcar, constituído por celulose, hemiceluloses e lignina. Sua composição é

basicamente formada por celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. Sua composição e estrutura morfológica variam de acordo com a espécie da cana, procedimentos empregados no campo de cultivo como tipo de solo, variedade da cana, técnica de colheita e manuseio. A ideia em usar o bagaço como matéria prima para geração de combustíveis, está na transformação da celulose e hemicelulose em licores de açúcares fermentescíveis. Assim se faz necessários processos que extraem lignina sem danificar os outros componentes.

4.1 Celulose

A celulose é o principal componente dos materiais lignocelulósicos. Sua composição é simples e formada por anéis de β -D-glicopirranose unidas por ligações de tipo β -1,4-glicosídicas. Sua fórmula geral é $C_6H_{10}O_5$. A Figura 4.2 ilustra a estrutura molecular da celulose e sua unidade (celobiose).

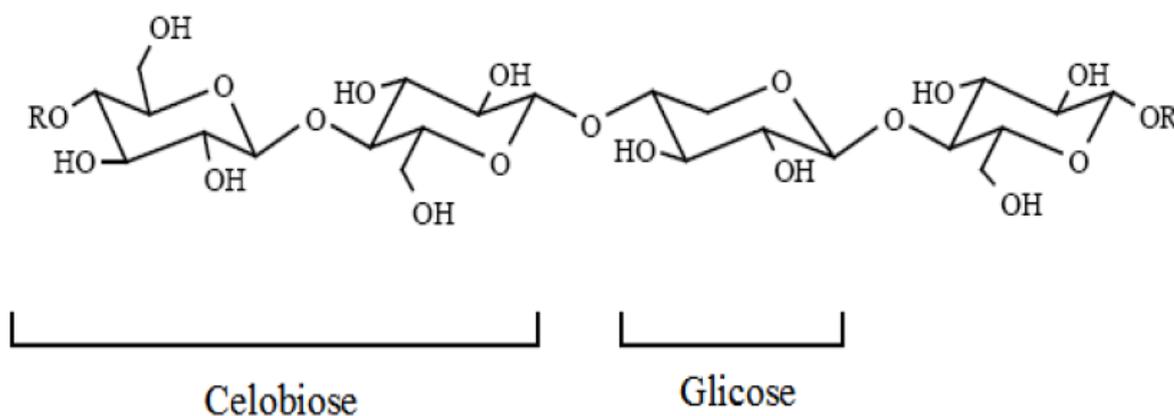


Figura 4.1 – Estrutura da celulose (FENGEL e WEGNER, 1989)

A partir da hidrólise da celulose, obtém-se polímeros menores com cadeias terminais redutoras e não redutoras, que submetidas à processos de hidrólises mais extensos decompõem-se resultando em glicose e celobiose (RABELO, 2010).

4.2 Hemiceluloses

Presentes em todas camadas da parede celular, as hemiceluloses estão associadas a lignina e celulose. Os açúcares que formam a hemiceluloses podem ser divididos em pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e desoxi-hexoses (Figura 4.2).

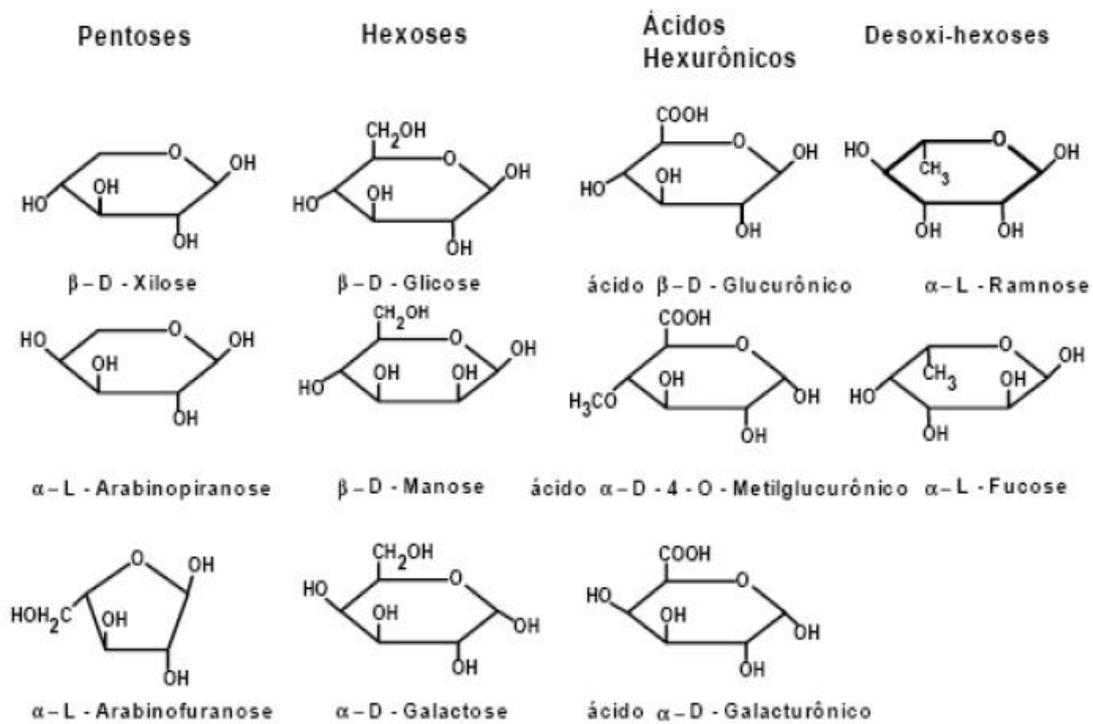


Figura 4.2 – Monossacarídeos que formam a hemicelulose (FENGEL e WEGNER, 1989).

A principal diferença entre celulose e hemiceluloses está no fato que as hemiceluloses são formadas por cadeias moleculares mais curtas e ramificadas (RABELO, 2010).

4.3 Lignina

A lignina confere rigidez a parede celular sendo composta basicamente por unidades de fenilpropano que formam uma macromolécula tridimensional e amorfa. A lignina é uma macromolécula formada pela síntese biológica de três precursores apresentados na Figura 4.3 (MARABEZI, 2014).

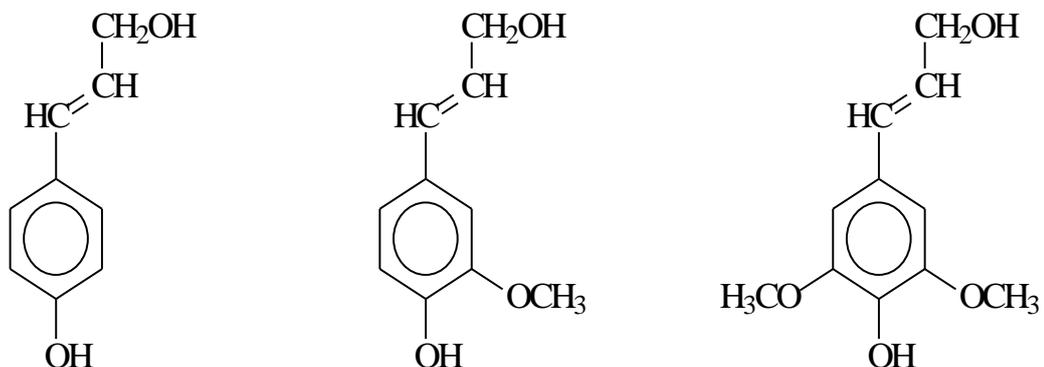


Figura 4.3 – Precursores de formação da lignina (FENGEL e WEGNER, 1989).

4.3.1. Processos de deslignificação

Processos que visam a remoção seletiva de lignina e, conseqüentemente, facilitar o acesso à celulose são chamados processos de deslignificação. Três processos são largamente aplicados na indústria que são: Kraft, Soda e Sulfito. As ligninas recuperadas destes processos são chamadas de ligninas Kraft, Soda e Lignosulfonatos respectivamente (MARABEZI, 2014).

O processo Kraft envolve o tratamento com altas temperaturas de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O processo geralmente resulta por volta de 95% de degradação ou dissolução da lignina inicial da biomassa. O mecanismo de deslignificação envolve a formação de intermediários metileno-quinona. Como ilustrado na Figura 4.4 o carbono α pode reagir com íons de hidroxila, hidrosulfeto e sulfetos presentes no meio reacional. Com estas reações estruturas de benziltiol são preferencialmente formadas, pois íons de sulfeto e hidrosulfetos são nucleófilos mais fortes que o íon hidroxila (MARABEZI, 2014). Esta espécie fortemente nucleofílica desloca o radical ligado ao carbono β resultando na despolimerização da molécula de lignina (MARABEZI, 2014).

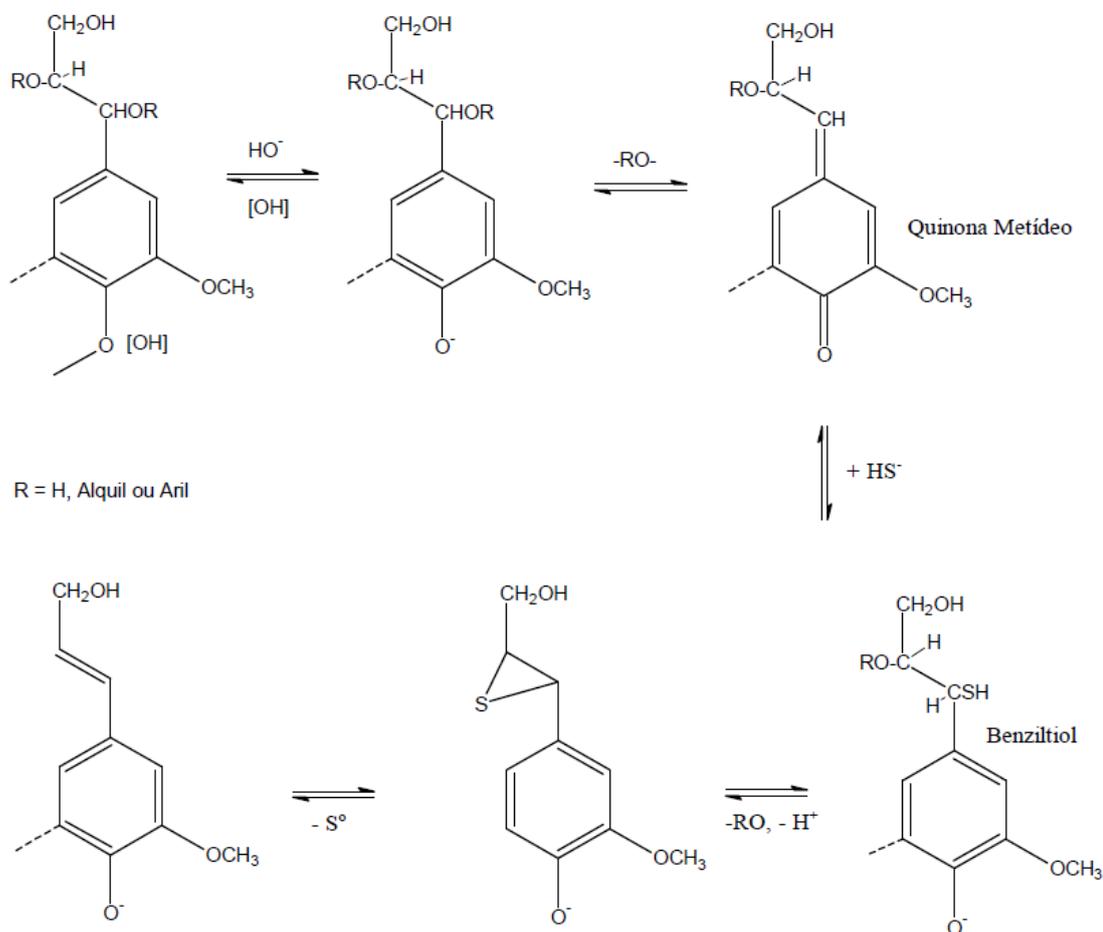
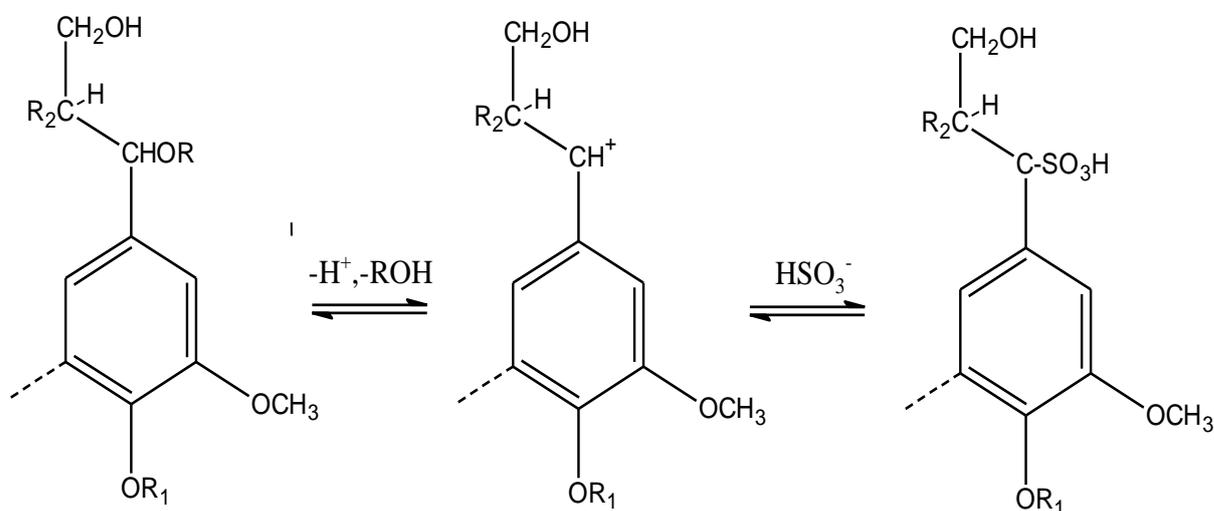


Figura 4.4 – Reações de formação da lignina KRAFT. (LIN e DENCE, 1992)

No processo de deslignificação sulfito a biomassa é tratada em temperaturas entre 140 –170 °C com uma solução aquosa de um sulfito ou bissulfito, onde são empregados diferentes contra íons tais como sódio, amônio, magnésio e cálcio.

Durante o processo ocorrem reações de clivagem da ligação carbono-oxigênio, que interconectam as unidades de lignina, e sulfonação da cadeia alifática da lignina. Estas reações são o resultado do ataque dos íons sulfito ou bissulfito à lignina. O ataque nucleofílico depende do pH, assim, em pH ácido, íons benzílicos em unidades fenólicas ou não-fenólicas são sulfonados na posição α (Figura 4.5), enquanto em pH elevado estruturas metileno-quinonas de unidades fenólicas são os alvos preferenciais (MARABEZI, 2014).



R= H, Aril, Alquil

R₁= H, unidade de lignina

R₂= unidade de lignina

Figura 4.5 – Reações de formação de lignossulfonatos em pH ácido (GANDINI e BELGACEM, 2008).

No processo de polpação soda a biomassa é submetida à uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperaturas que podem chegar até 160 °C. A remoção da lignina durante a polpação soda também ocorre pela clivagem de ligações éter, em primeiro lugar em unidades fenólicas e, em uma fase posterior da deslignificação, nas unidades fenólicas eterificadas. A geração de grupos fenólicos livres nessas reações resulta em fragmentos de lignina que são solúveis em meio alcalino.

Na polpação soda a despolimerização da lignina ocorre principalmente em unidades β -aryl éter fenol-eterificadas (Figura 4.6). Desta maneira, a formação das estruturas metileno-quinona não é possível, ao invés disso, grupos hidroxila nos carbonos α e auxiliam a eliminação do grupo arilóxico, com a formação de um epóxido intermediário, que em condições alcalinas abre-se para formar um glicol (MARABEZI, 2014).

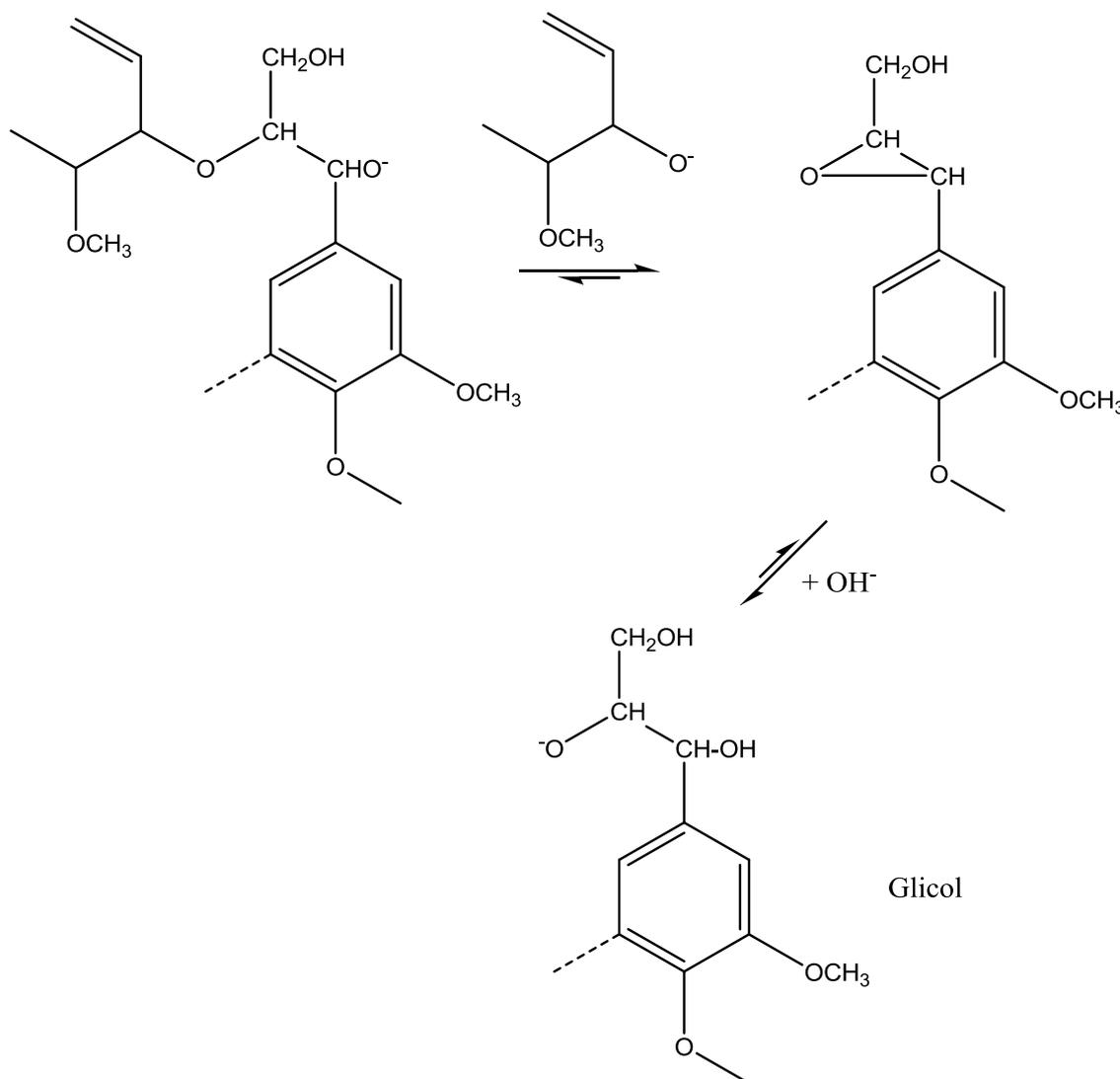


Figura 4.6 – Reações na polpação soda (GANDINI e BELGACEM, 2008).

4.4 Pré-Tratamento de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar é composto basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. O principal objetivo de um pré-tratamento é de fracionar a biomassa seletivamente sem degradar os seus componentes, como mostra a Figura 4.1.

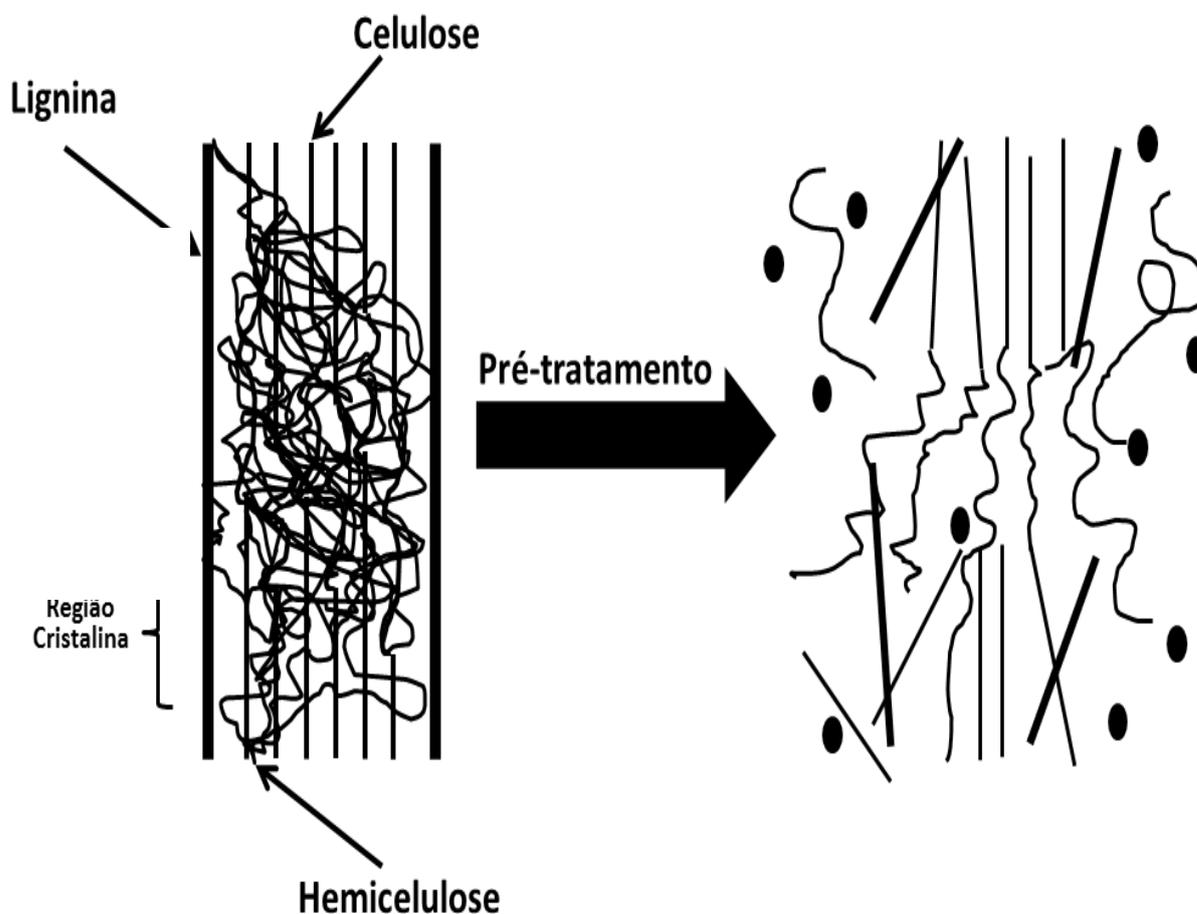


Figura 4.1 – Esquema da atuação do pré-tratamento em materiais lignocelulósico (LADISCH et al, 1980).

Um pré-tratamento eficaz para produção de biocombustíveis deve produzir fibras celulósicas acessíveis para ataque enzimático evitando a destruição das hemiceluloses. É preciso também evitar a formação de possíveis inibidores das enzimas hidrolíticas e microrganismos de fermentação (MIRANDA, 2013).

Os métodos de pré-tratamento podem ser divididos em diferentes categorias: físicos (moagem e trituração), pirólise, físico-químicas (pré-tratamento a vapor / autohidrólise, hidrotermólise), químicos (ácido, álcali diluído, agentes oxidantes, e solventes orgânicos), biológico, elétrico, ou uma combinação destes (MIRANDA, 2013).

O pré-tratamento empregado neste trabalho é um processo híbrido, tendo em vista que o bagaço é imerso em uma solução alcalina onde são aplicadas as descargas elétricas por um determinado tempo.

5. Aparato experimental

O reator utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir do reator utilizado no trabalho de mestrado de Felipe Miranda (MIRANDA, 2013; INPI, Br10 2012 031364-2). O reator foi desenvolvido utilizando um recipiente de borosilicato com tampa removível. Na tampa existem acessos que permitem a imersão do eletrodo e entradas e saídas de gases quando necessários.

Para evitar que a descarga elétrica gerada no reator passe para o regime de arco transferido, se faz necessário isolar os eletrodos. No entanto, realizar esta operação para eletrodos planos não é tão simples, uma vez que não pode existir bolhas de ar entre o eletrodo metálico e o material isolante, pois se formará descargas localizadas que irá danificar o material isolante e conseqüentemente irá criar um caminho preferencial, e assim a descarga irá passar para o regime de arco transferido. Para solucionar este problema, o eletrodo que recebe a alta tensão imerso em um recipiente de vidro com água. Deste modo, não existe bolhas de ar entre o material isolante e o eletrodo. O eletrodo de vidro possui um diâmetro de 4 cm resultando em uma área de $12,56 \text{ cm}^2$.

A descarga é formada entre o vidro do eletrodo e a superfície do líquido (solução base). A distância entre o vidro e o líquido foi ajustada neste processo para 8 mm. Esta distância foi definida experimentalmente avaliando principalmente uma distância onde a descarga é estável e também uma distância onde as ondulações provocadas pelo líquido devido a agitação não tocassem no eletrodo. A Figura 5.1 mostra uma fotografia do reator.



Figura 5.1 – Reator para descargas elétricas em líquidos.

O reator é energizado a partir de uma fonte de alta tensão com frequência de 10 kHz e tensão de 45 kV de pico a pico. Esta fonte é composta por um gerador de sinais MINIPA (MFG-4221), um amplificador de potência (PROFISOM 16.2) e um transformador de alta tensão. Com a fonte desenvolvida é possível variar a frequência desde 5kHz até 25 kHz. A escolha da frequência de 10 kHz se dá pelo melhor acoplamento com o reator.

O eletrodo superior do reator é conectado na saída de alta tensão do transformador. A parte inferior do reator fica em contato com uma placa de inox que é conectada a referência do circuito (terra).

Para analisar o comportamento elétrico da descarga foi utilizado um osciloscópio digital (LECROY wavepro 735Zi), sonda de alta tensão (TEKTRONIX P6015A) e sonda de corrente (TEKTRONIX TCPA312) equipada com amplificador TEKTRONIX TCPA300. O osciloscópio utilizado possui uma largura de banda de 3,5 GHz, tempo de subida de 120 ps e taxa de amostragem de 40 GS/s. A sonda de alta tensão utilizada no trabalho possui um tempo de subida de 4,7 ns. Por fim, a sonda de corrente utilizada é do tipo indutiva que é conectada em um amplificador possuindo um tempo total de subida de 3,5 ns. Com este aparato é possível ter alta definição dos pulsos gerados pelas microdescargas na curva de corrente elétrica.

A luz que é emitida pelo plasma é conduzida a partir de uma lente de quartzo juntamente com uma fibra óptica até a fenda de entrada de um monocromador HORIBA i550 equipado com uma câmera CCD Synapse. Com este aparato é possível adquirir espectros de emissão desde a região ultravioleta (200 nm) até o infravermelho próximo (1200 nm). As Figuras 5.2 e 5.3 mostram o esquema experimental desenvolvido e uma descarga típica respectivamente.

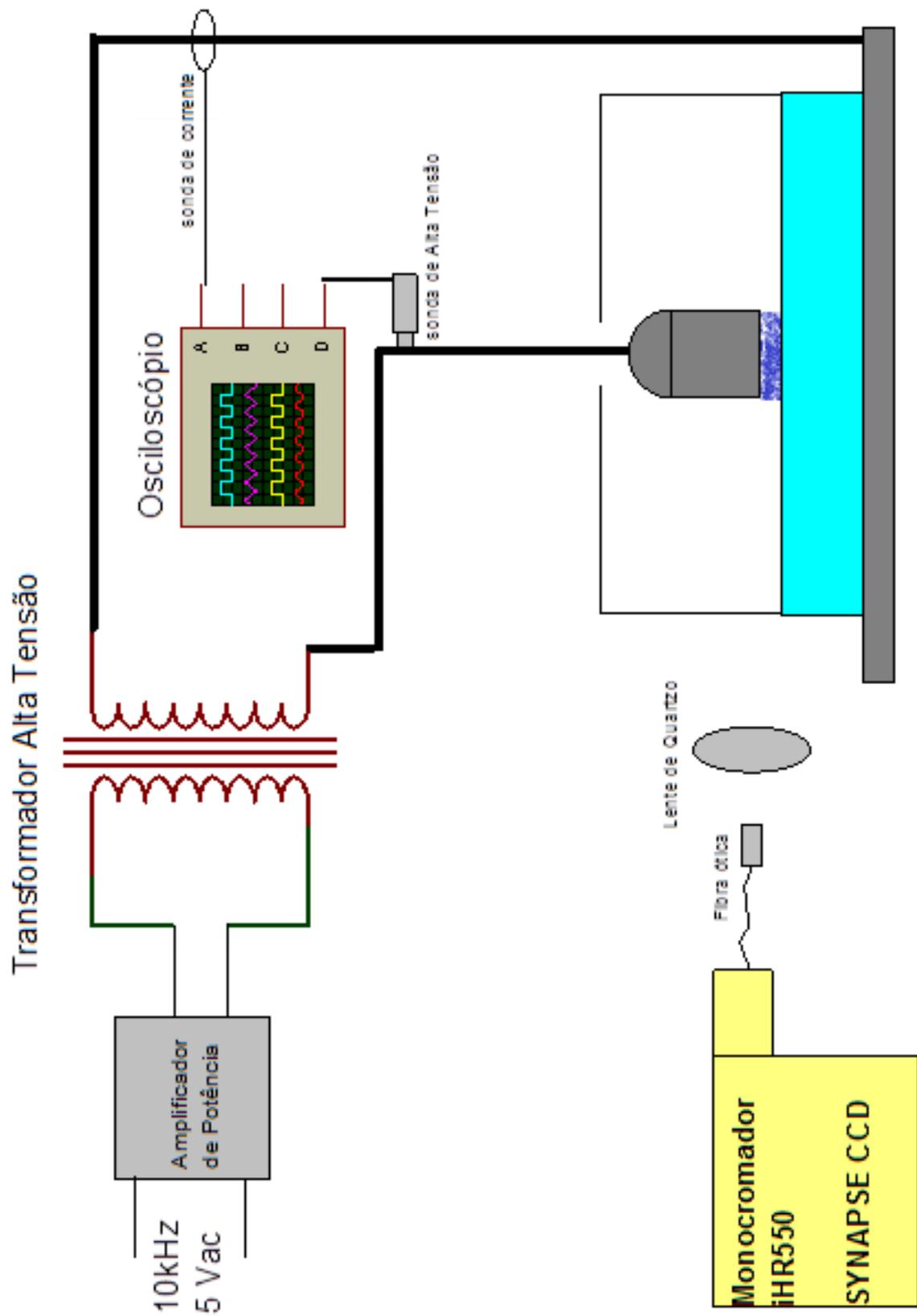


Figura 5.2 – Aparato experimental.

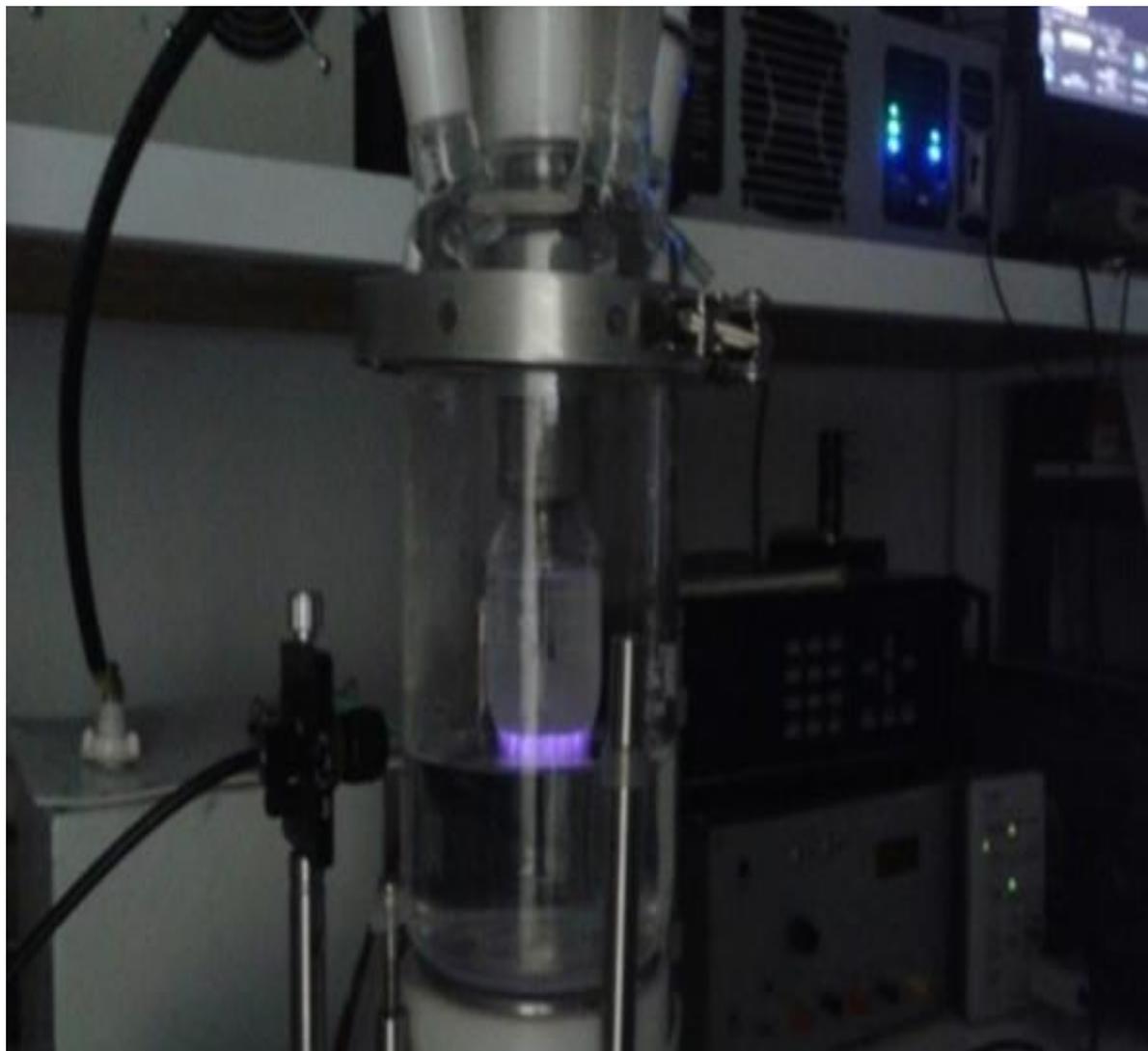


Figura 5.3 – Descarga elétrica típica utilizando o reator projetado neste trabalho.

5.1 Monocromador

O monocromador utilizado é um HORIBA i550 equipado com uma câmera CCD Synapse. Este monocromador possui distância focal de $0,55\text{ m}$. As fendas de entrada e saída podem ser ajustadas horizontalmente através de um software, com precisão micrométrica, de $0,013\text{ mm}$ até 3 mm . Os espectros adquiridos nos experimentos foram com $13\text{ }\mu\text{m}$ de abertura das fendas, de entrada e saída.

O monocromador permite a utilização de três redes de difração: com 1200 linhas/mm , 1800 linhas/mm e 2400 linhas/mm . Na fenda de saída é conectada uma câmera CCD que converte a radiação em pulsos elétricos. O sinal elétrico gerado pela câmera CCD é registrado

por um sistema de aquisição de dados. Para conduzir a radiação a ser analisada até a fenda de entrada é utilizada uma fibra óptica acoplada à um conjunto de lentes.

Para que o sinal obtido pelo sistema de aquisição possa ser analisado e processado é necessário conhecer a interferência que o sistema de aquisição provoca na medida a ser realizada. Assim, são necessárias calibrações de comprimento de onda, intensidade e avaliação do alargamento instrumental.

Para a curva de correção do comprimento de onda foi utilizada duas lâmpadas padrão de gases contendo argônio-neônio e mercúrio a baixa pressão (Princeton, modelo USB-Hg-NeAr). Estas lâmpadas emitem raias espectrais bem destacadas (Figura 5.4 e Figura 5.5). O assinalamento das raias no espectro é fornecido pelo fabricante das lâmpadas. A partir do espectro registrado destas lâmpadas (Figura 5.6) é possível verificar o desvio entre o comprimento de onda real e o medido a partir de uma curva (Figura 5.7). Esta curva pode ser inserida no software de aquisição.

USB Hg Spectra

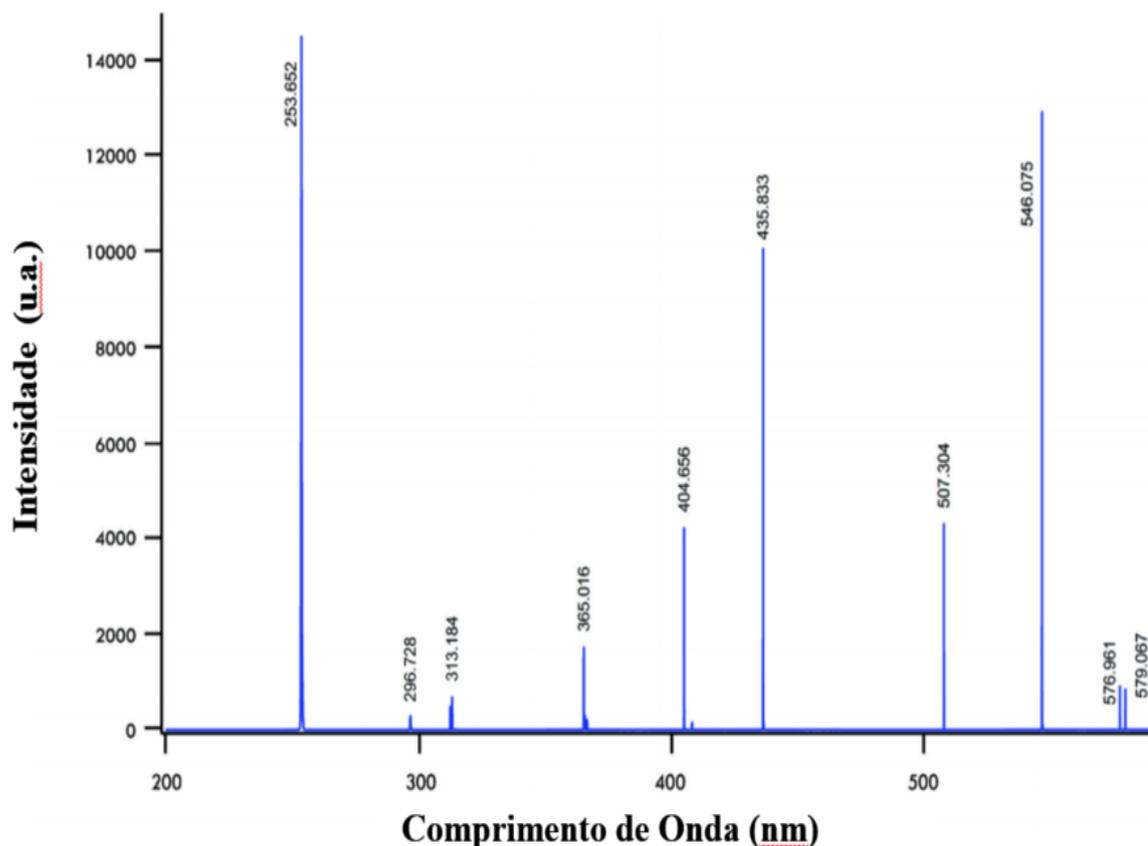


Figura 5.4 – Emissões da lâmpada de mercúrio (Fonte: Princeton USB Dual Light Source User Manual).

USB Neon-Argon Spectra

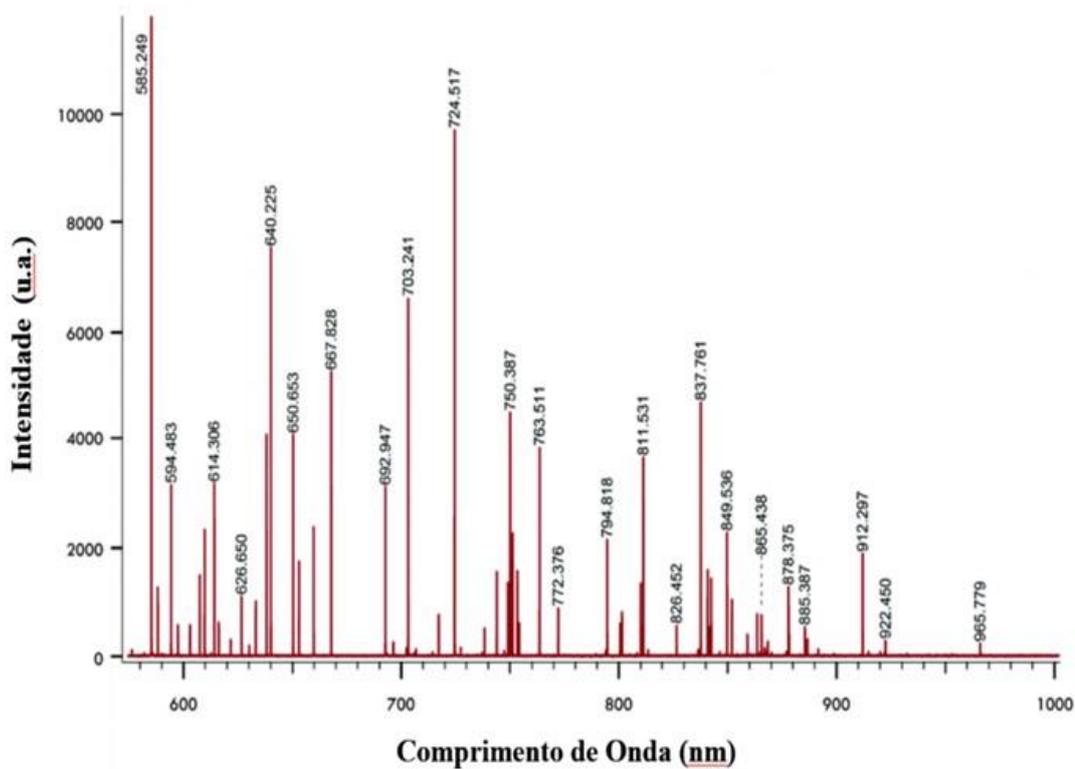


Figura 5.5 – Emissões da lâmpada de argônio-neônio (Fonte: Princeton USB Dual Light Source User Manual).

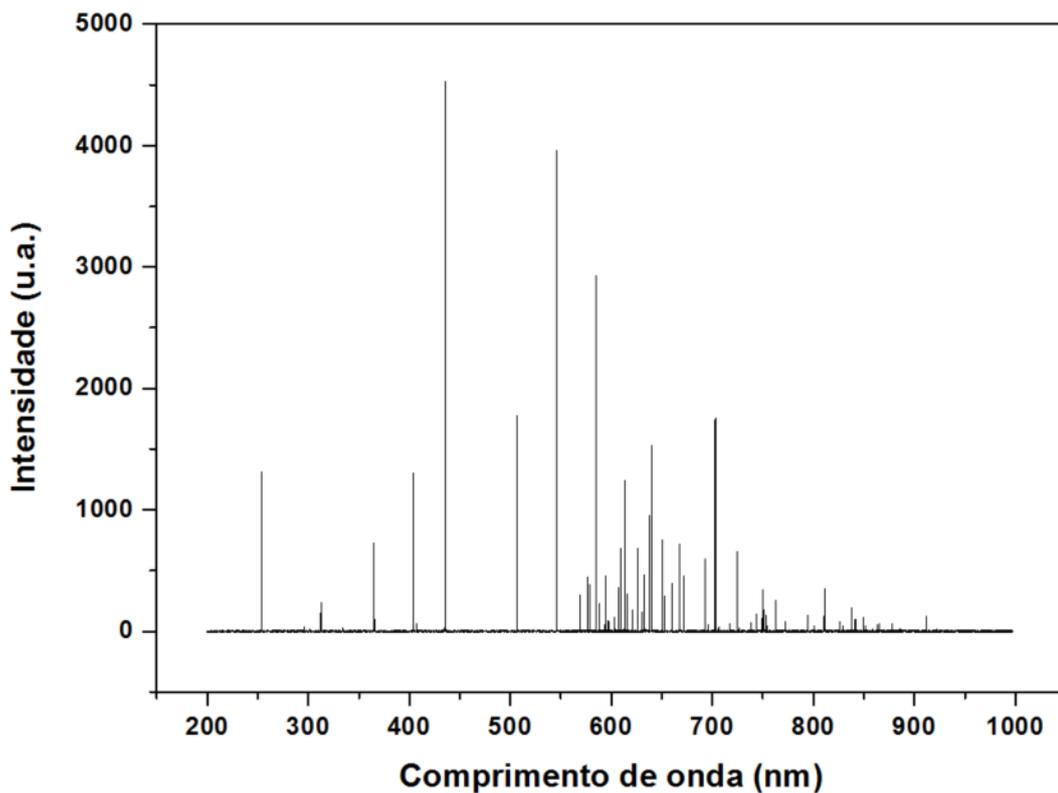


Figura 5.6 – Emissões da lâmpada de argônio-neônio registrada pelo monocromador.

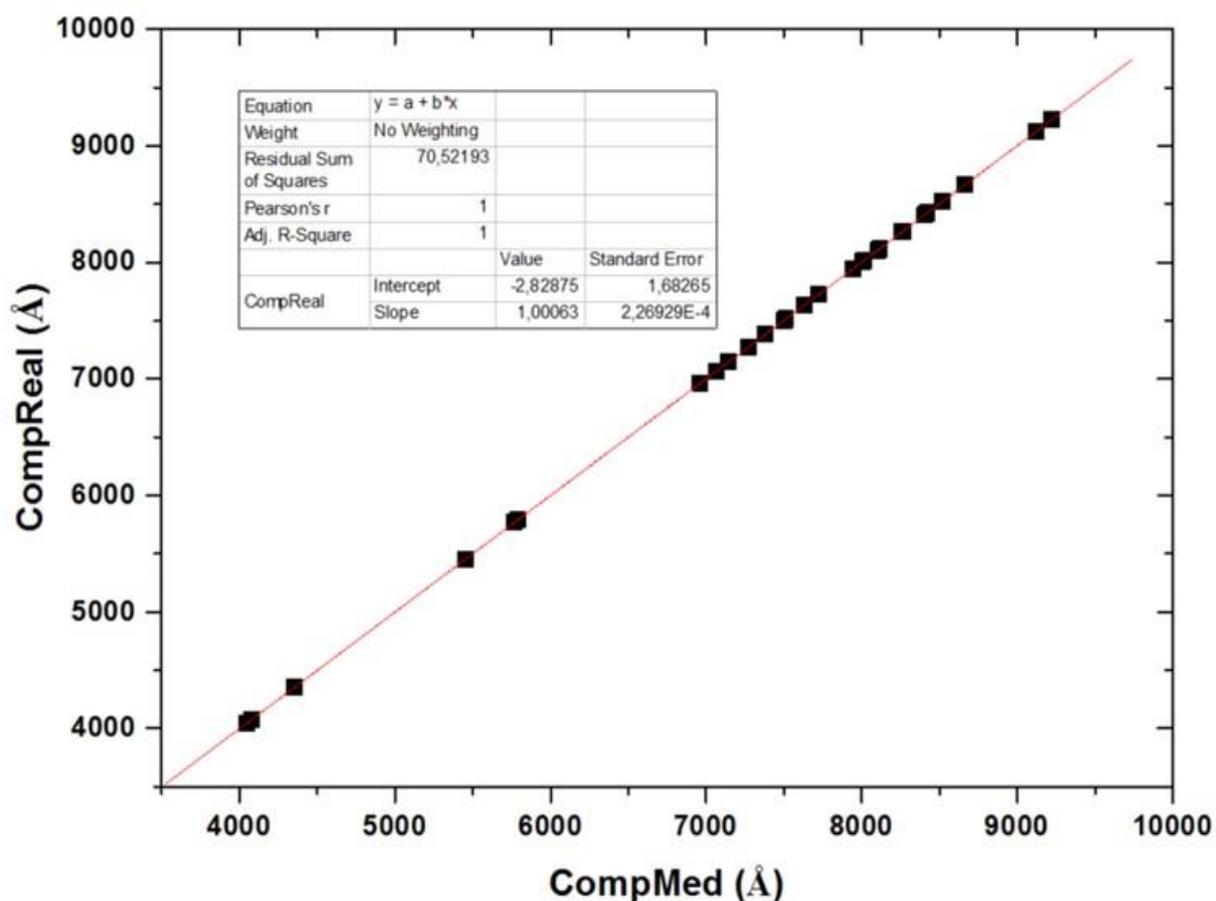


Figura 5.7 – Curva de correção de comprimento de onda.

Para calibração da intensidade em função do comprimento de onda foi empregado uma lâmpada de tungstênio-halogênio bem como uma lâmpada de deutério. Estas lâmpadas emitem uma radiação contínua e sua resposta é fornecida pelo fabricante (Figuras 5.8 e 5.9). Foram registrados espectros tanto para lâmpada de deutério (Figura 5.9) quanto para lâmpada de Tungstênio (Figura 5.10).

Considerando que a intensidade medida pelo monocromador é dada por:

$$I_{\text{med}} = I_{\text{real}} * R_{\text{sis}} \quad (5.1)$$

Sendo: I_{med} – intensidade medida;

R_{sis} – Resposta em intensidade do sistema óptico

I_{real} – intensidade real.

Para determinar a resposta em intensidade de todo o sistema óptico utilizado basta dividir o espectro medido pelo espectro fornecido pelo fabricante da lâmpada.

A curva de resposta em intensidade do monocromador em função do comprimento de onda para a rede de 1800 *linhas/mm* é apresentada na Figura 5.11. Para os experimentos deste trabalho foi aplicada a rede de 1800 *linhas/mm*, pois foram registrados espectros entre 300 nm e 800 nm.

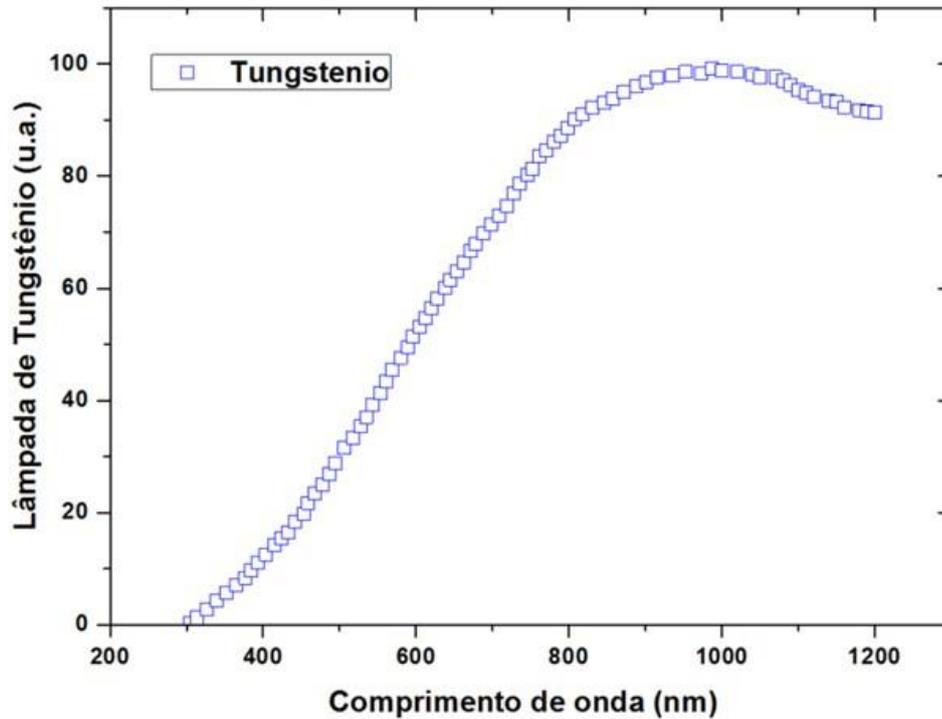


Figura 5.8 – Emissões da lâmpada de Tungstênio.

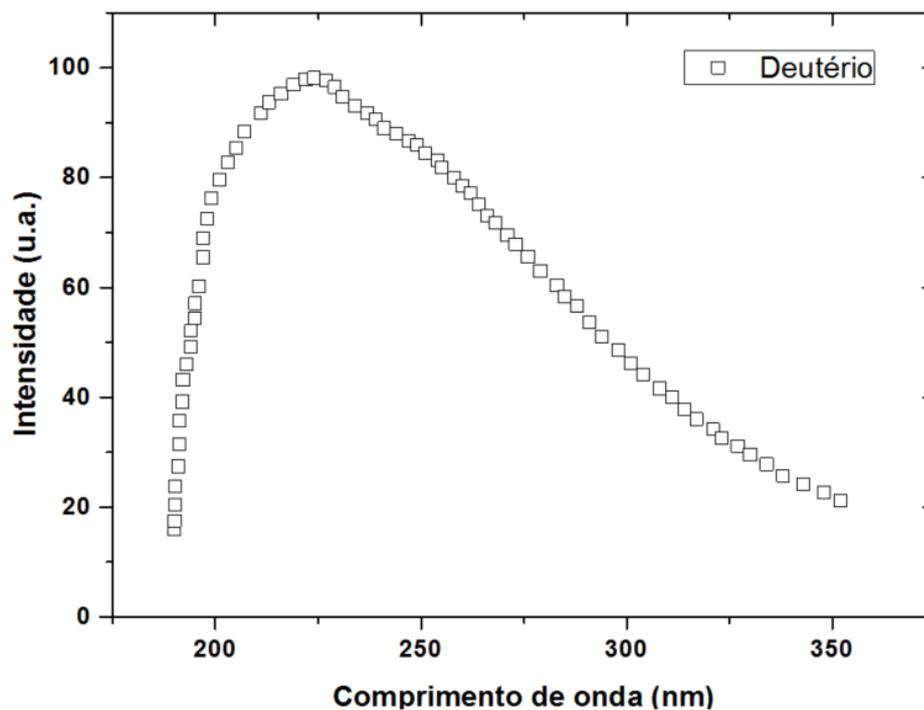


Figura 5.9 – Emissões da lâmpada de deutério.

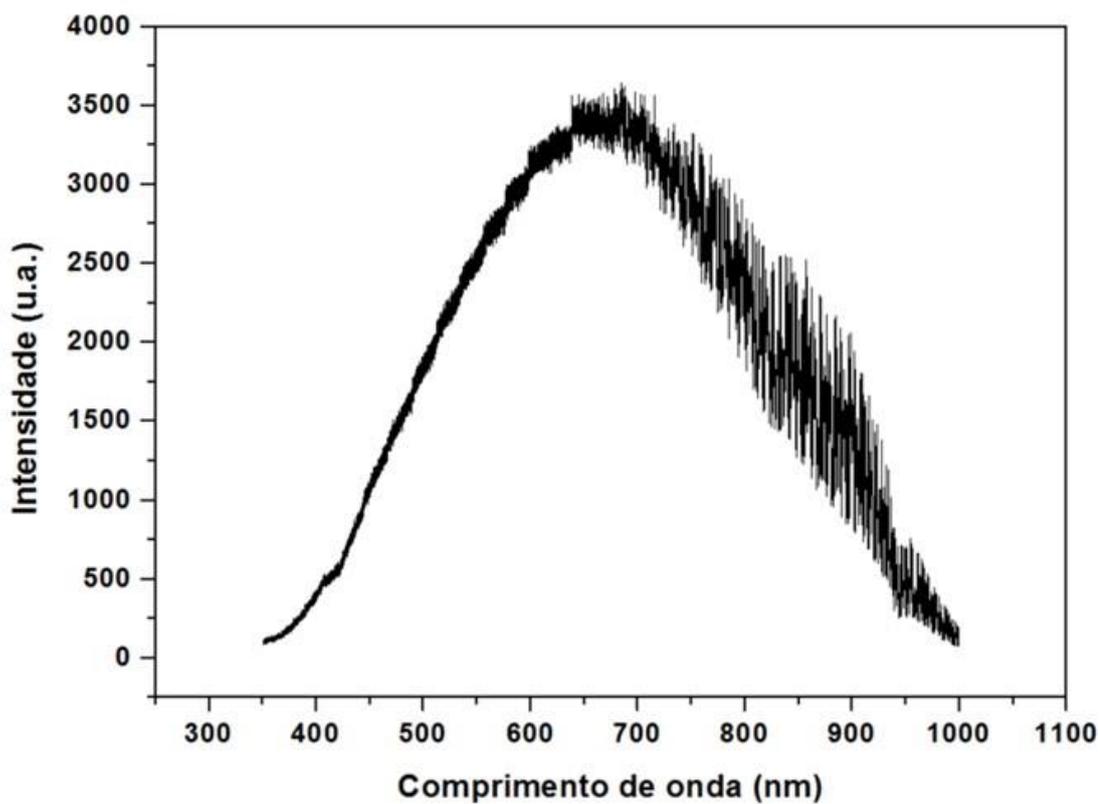


Figura 5.10 – Emissões da lâmpada de Tungstênio registrado pelo monocromador.

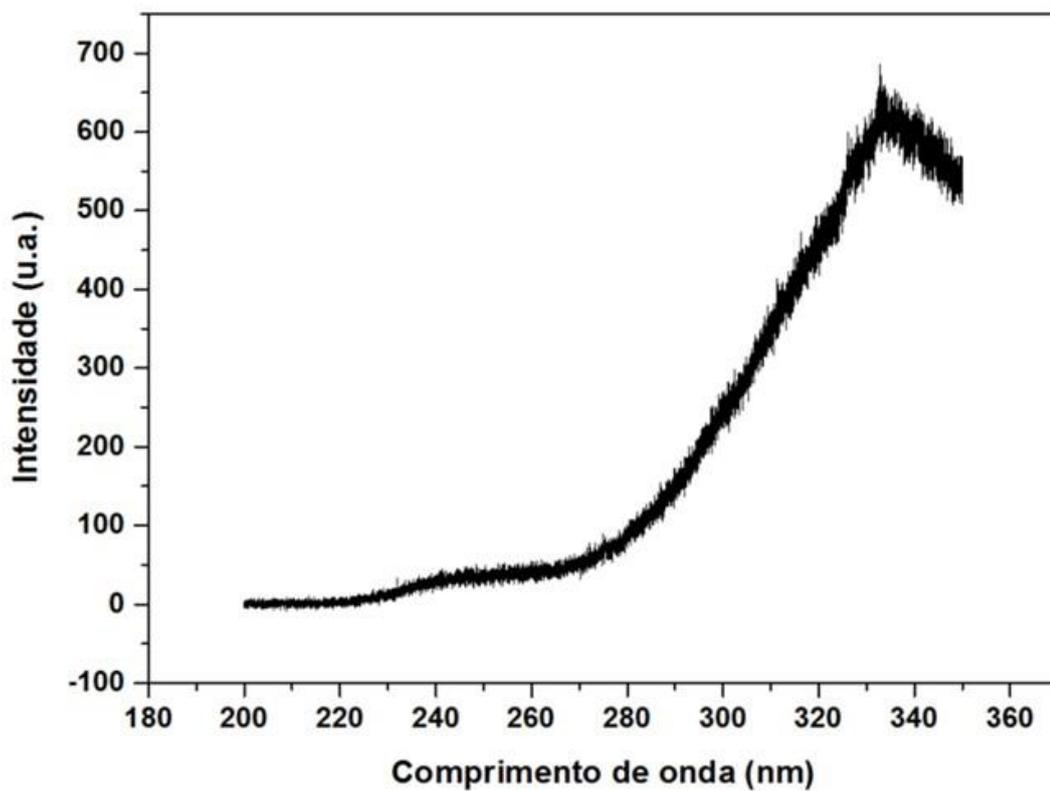


Figura 5.11 – Emissões da lâmpada de deutério registrado pelo monocromador.

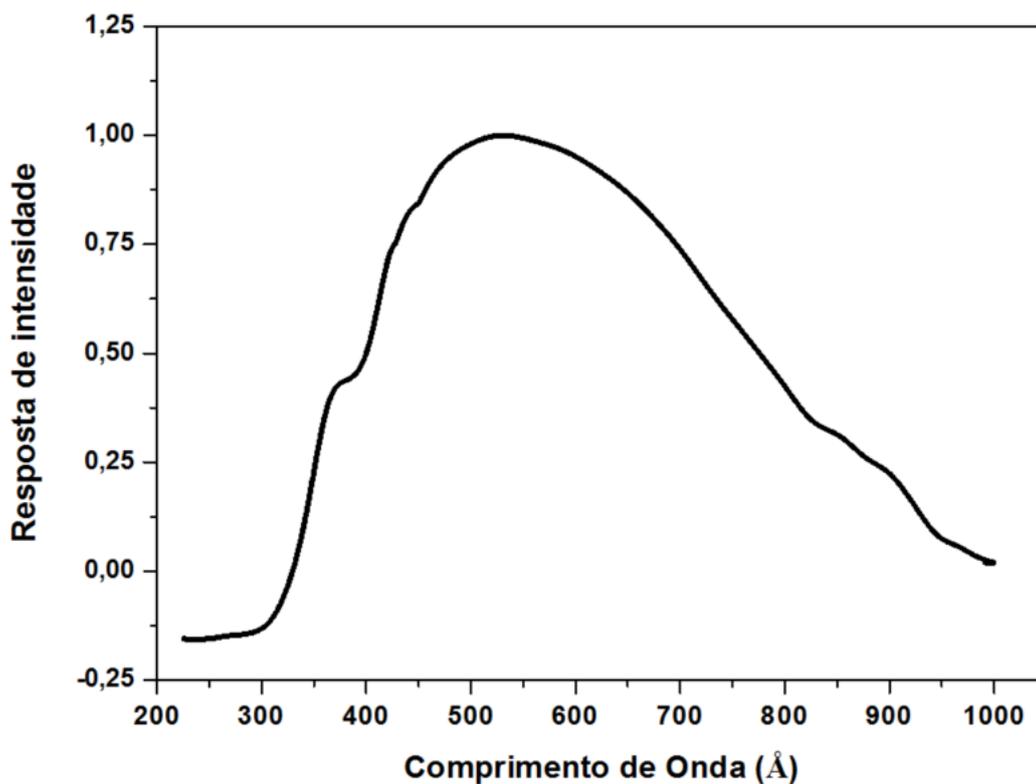


Figura 5.12 – Curva de resposta do monocromador em função do comprimento de onda para a rede de 1800 *linhas/mm*.

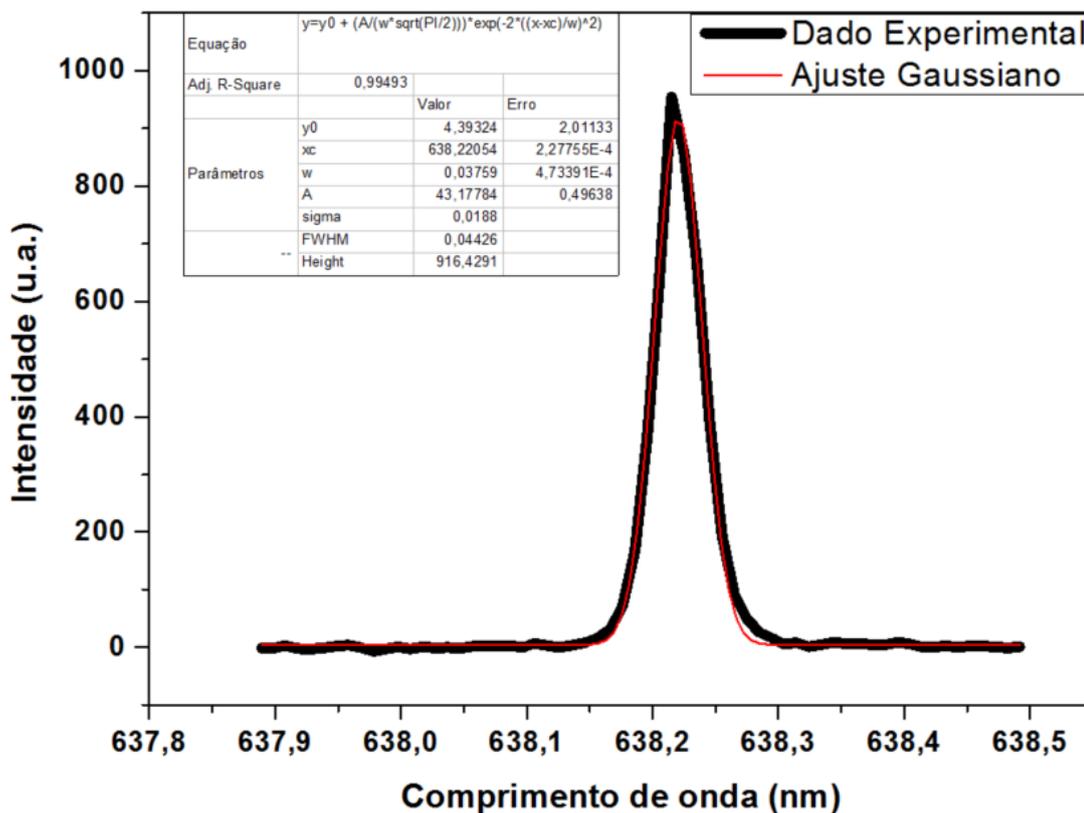


Figura 5.13 – Emissão utilizada para inferir o alargamento instrumental.

Por fim para se determinar a largura à meia altura do perfil instrumental, que decorre da resposta de todo o sistema óptico, foi registrado um espectro da linha de emissão do neônio ($638,299 \text{ nm}$), gerada pela lâmpada de calibração (Figura 5.13). A largura à meia altura desta linha foi $0,044 \text{ nm}$ que representa a largura instrumental que possui um perfil gaussiano.

6 Metodologia Empregada

As seções deste capítulo descrevem detalhadamente os métodos que foram aplicados para a obtenção dos seguintes parâmetros: temperatura rotacional (gás), densidade eletrônica, teor de cinzas, teor de celulose, teor de hemicelulose, teor de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

6.1 Temperatura rotacional do radical OH

Para as medidas da temperatura do gás foi utilizada a banda de emissão da molécula de OH na região ultravioleta. A temperatura rotacional da molécula OH é representativa da temperatura da descarga devido à transferência de energia nas colisões, pois se o meio se encontra em pressão atmosférica as energias rotacionais e translacionais são praticamente iguais, devido ao alto número de colisões por unidade de volume (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961). Esta temperatura pode ser determinada pela transição molecular OH (${}^2\Sigma^+, v = 0 \rightarrow {}^2\Pi, v = 0$). Um espectro típico desta transição é apresentado na Figura 6.1.

A partir da Equação (3.10) que descreve a intensidade de uma linha decorrente de uma transição molecular, pode-se chegar à seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{I_{nm}}{A_{nm}}\right) = \ln(N_0 h \nu_{nm}) - \frac{E_n}{k_B T_g} \quad (6.1)$$

Considerando que $\ln(N_0 h \nu_{nm})$ é uma constante (C):

$$\ln\left(\frac{I_{nm}}{A_{nm}}\right) = C - \frac{E_n}{k_B T_g} \quad (6.2)$$

Ao se traçar um gráfico de $\ln(I_{nm}/A_{nm})$ em função de E_n (Figura 6.2) concluiu-se que o coeficiente angular (*c.a.*) é dado por:

$$c. a. = -\frac{1}{k_B T_g} \quad (6.3)$$

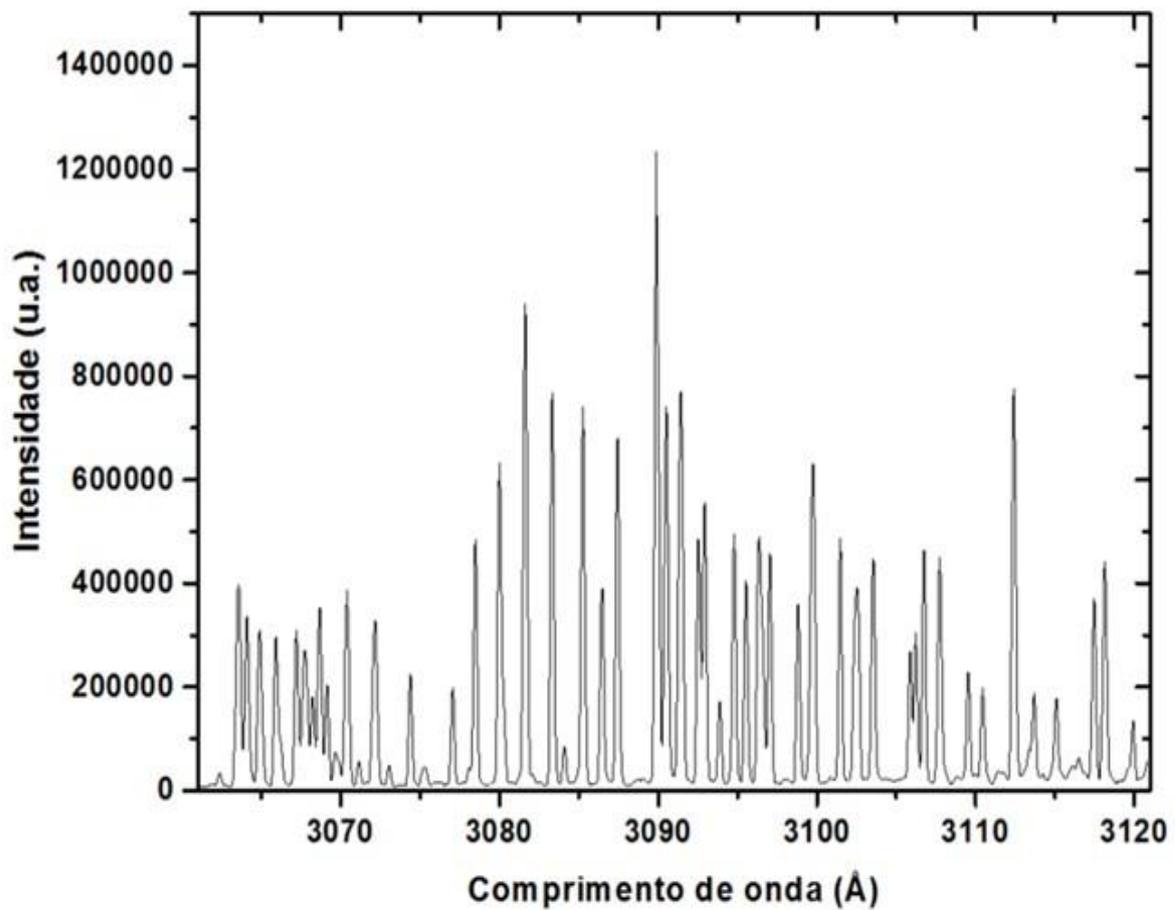


Figura 6.1 – Espectro de emissão típico da transição OH (${}^2\Sigma^+, v = 0 \rightarrow {}^2\Pi, v = 0$).

Para calcular a temperatura rotacional da molécula OH é necessário conhecer os níveis de energia dos estados superiores de cada transição bem como determinar as constantes de probabilidade de cada transição observada da banda OH.

A energia total de uma molécula é dada pela seguinte expressão (HERZBERG, 1950) (DUNFORD, 1968):

$$E = T_e + G + F \quad (6.4)$$

Sendo:

- T_e – energia devido ao estado eletrônico;
- G – energia devido ao estado vibracional;
- F – energia devido ao estado rotacional.

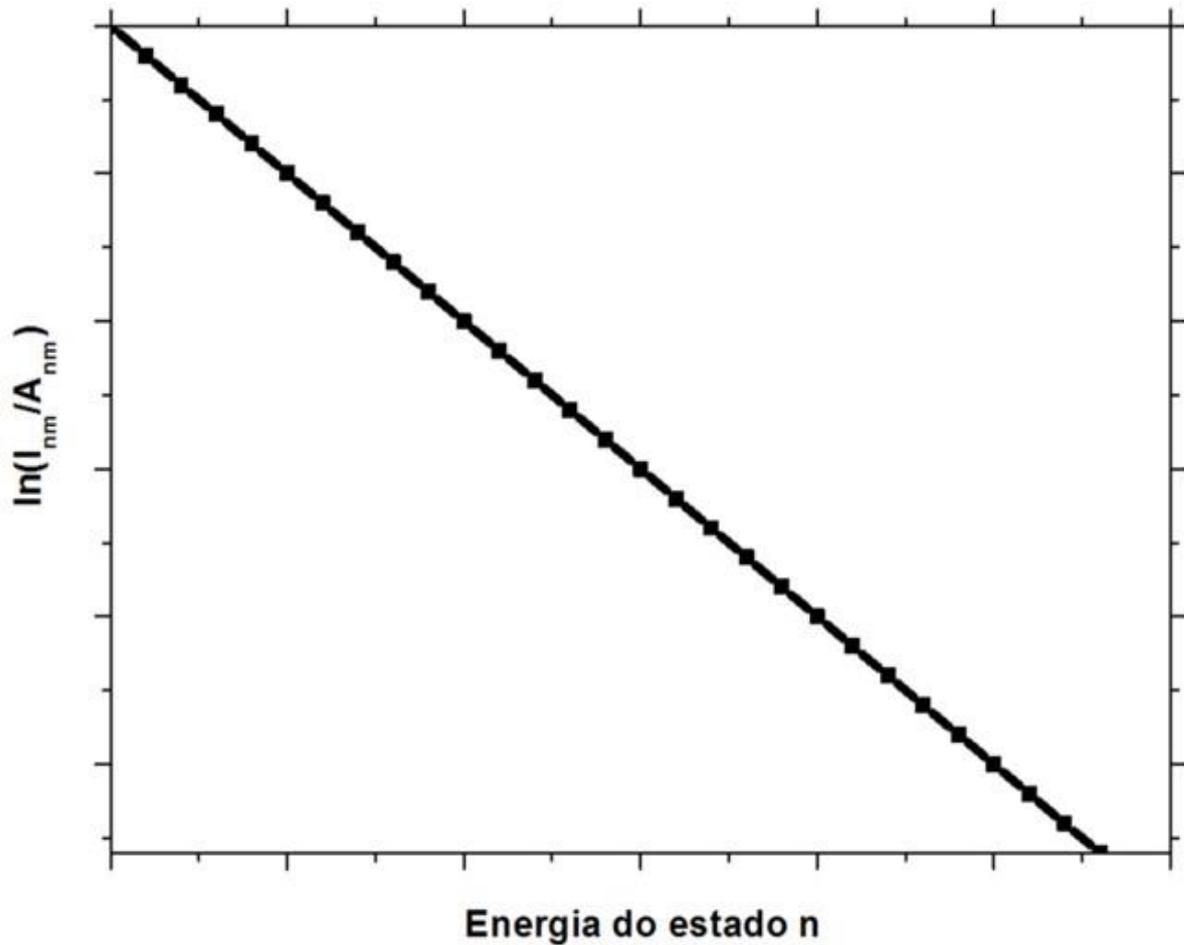


Figura 6.2 – Gráfico de $\ln(I_{nm}/A_{nm})$ em função de E_n .

A energia de uma transição é dada pela diferença de energia entre o nível superior e inferior (HERZBERG, 1950) (DUNFORD, 1968). Esta diferença pode ser determinada em termos de energia do estado eletrônico, vibracional e rotacional dos níveis superior e inferior.

$$\Delta E = E' - E'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (6.5)$$

Os termos com um apóstrofo representam o estado superior da transição e com duplo apóstrofo representa o estado inferior da transição. A transição entre os estados eletrônicos é uma constante, portanto conclui-se que a variação de energia se assemelha a uma transição ro-vibracional acrescido da energia devido à transição dos estados eletrônicos.

Para este caso, J possui duas componentes devido ao spin eletrônico: $J = K + \frac{1}{2}$ e $J = K - \frac{1}{2}$. Assim as energias podem ser escritas em função de K .

$$F_1(K), f_1(K): J = K + \frac{1}{2} \quad (6.6)$$

$$F_2(K), f_2(K): J = K - \frac{1}{2} \quad (6.7)$$

Em que F_1 e F_2 são usados para os estados rotacionais do estado ${}^2\Sigma$, e f_1 e f_2 são usados para os estados rotacionais de ${}^2\Pi$.

No estado ${}^2\Sigma^+$ ($v = 0$) não existe momento angular orbital resultante, ao longo do eixo intranuclear ($\Lambda = 0$), portanto este estado pertence ao caso de Hund (b) (HERZBERG, 1950). O estado ${}^2\Pi$ ($v = 0$) pode pertencer tanto ao caso de Hund “a” quanto ao caso de Hund “b” ou a um caso intermediário entre casos “a” e “b” (HERZBERG, 1950) (DUNFORD, 1968). Souza-Correa em seu trabalho de doutorado (SOUZA CORREA, 2009) apresenta detalhes sobre as energias para o estado ${}^2\Pi$ ($v = 0$) pertencendo aos casos de Hund “a”, “b” e intermediário. Assim as expressões para as energias rotacionais são (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961):

$$F_1(K) = B_{v,\Sigma}K(K+1) - D_{v,\Sigma}K^2(K+1)^2 + R_{v,\Sigma}\left(K + \frac{1}{2}\right) \quad (6.8)$$

$$F_2(K) = B_{v,\Sigma}K(K+1) - D_{v,\Sigma}K^2(K+1)^2 - R_{v,\Sigma}\left(K + \frac{1}{2}\right) \quad (6.9)$$

$$f_1(K) = (K+1)^2(B_{v,\Pi} - D_{v,\Pi}K^2) - B_{v,\Pi} - \frac{B_{v,\Pi}}{2}\sqrt{4(K+1)^2 + a(a-4)} \quad (6.10)$$

$$f_2(K) = B_{v,\Pi}K^2 - B_{v,\Pi} + \frac{B_{v,\Pi}}{2}\sqrt{4K^2 + a(a-4)} - D_{v,\Pi}K^2(K+1)^2 \quad (6.11)$$

Em que as constantes moleculares têm valores de (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961):

- $B_{v,\Sigma} = 16,961$
- $D_{v,\Sigma} = 0,00204$
- $R_{v,\Sigma} = 0,1122$
- $B_{v,\Pi} = 18,515$
- $D_{v,\Pi} = 0,00187$
- $a = -7,547$

Utilizando as regras de seleção comuns para os casos de Hund (seção 3.2.1.3), conclui-se que os ramos possíveis para as transições são (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961):

- Ramo O para $K - 2 \rightarrow K$
- Ramo P para $K - 1 \rightarrow K$
- Ramo Q para $K \rightarrow K$
- Ramo R para $K + 1 \rightarrow K$
- Ramo S para $K + 2 \rightarrow K$

As energias das transições para cada ramo são (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961):

$$O_{12}(K) = F_1(K - 2) - f'_2(K) \quad (6.12)$$

$$P_1(K) = F_1(K - 1) - f_1(K) \quad (6.13)$$

$$P_2(K) = F_2(K - 1) - f_2(K) \quad (6.14)$$

$$P_{12}(K) = F_1(K - 1) - f_2(K) \quad (6.15)$$

$$Q_1(K) = F_1(K) - f'_1(K) \quad (6.16)$$

$$Q_{21}(K) = F_2(K) - f'_1(K) \quad (6.17)$$

$$Q_2(K) = F_2(K) - f'_2(K) \quad (6.18)$$

$$Q_{12}(K) = F_1(K) - f'_2(K) \quad (6.19)$$

$$R_1(K) = F_1(K + 1) - f_1(K) \quad (6.20)$$

$$R_{21}(K) = F_2(K + 1) - f_1(K) \quad (6.21)$$

$$R_2(K) = F_2(K + 1) - f_2(K) \quad (6.22)$$

$$S_{21}(K) = F_2(K + 1) - f'_1(K) \quad (6.23)$$

Foram calculadas as energias de todos os ramos até $K = 30$. A partir das energias calculadas, foi determinado o comprimento de onda das transições. Assim estas transições são identificadas nos espectros (Figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6). Os valores de comprimento de onda para transições foram comparados com os valores obtidos por Dieke e Cross White (DIEKE, e CROSSWHITE, 1961).

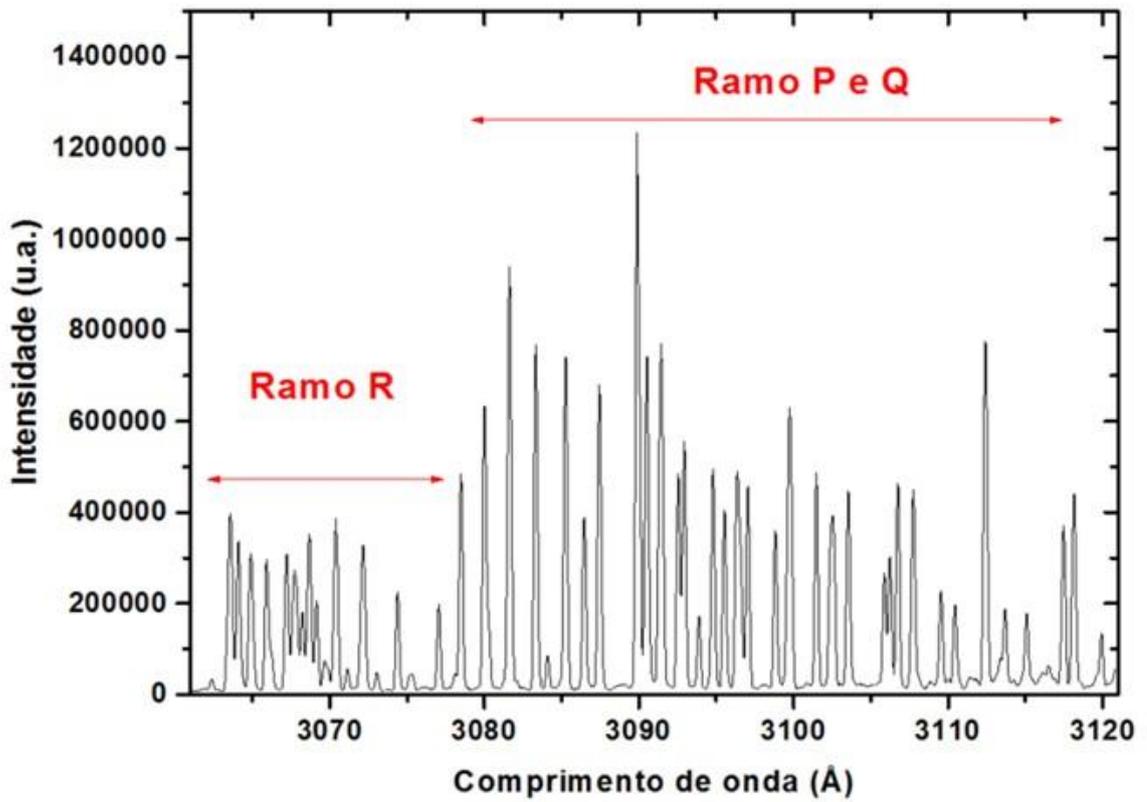


Figura 6.3 – Emissão banda OH típica para plasmas atmosféricos (OLIVEIRA, 2011).

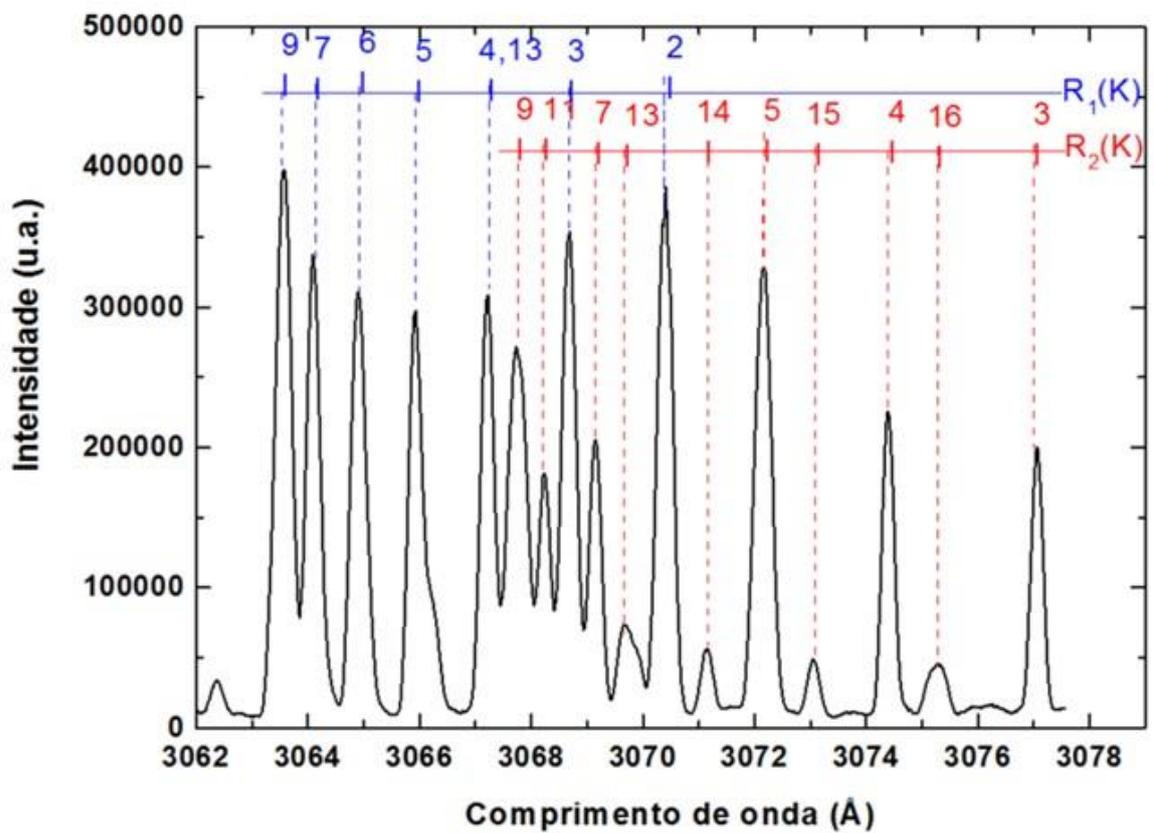


Figura 6.4 – Emissão do OH associada ao ramo R (OLIVEIRA, 2011).

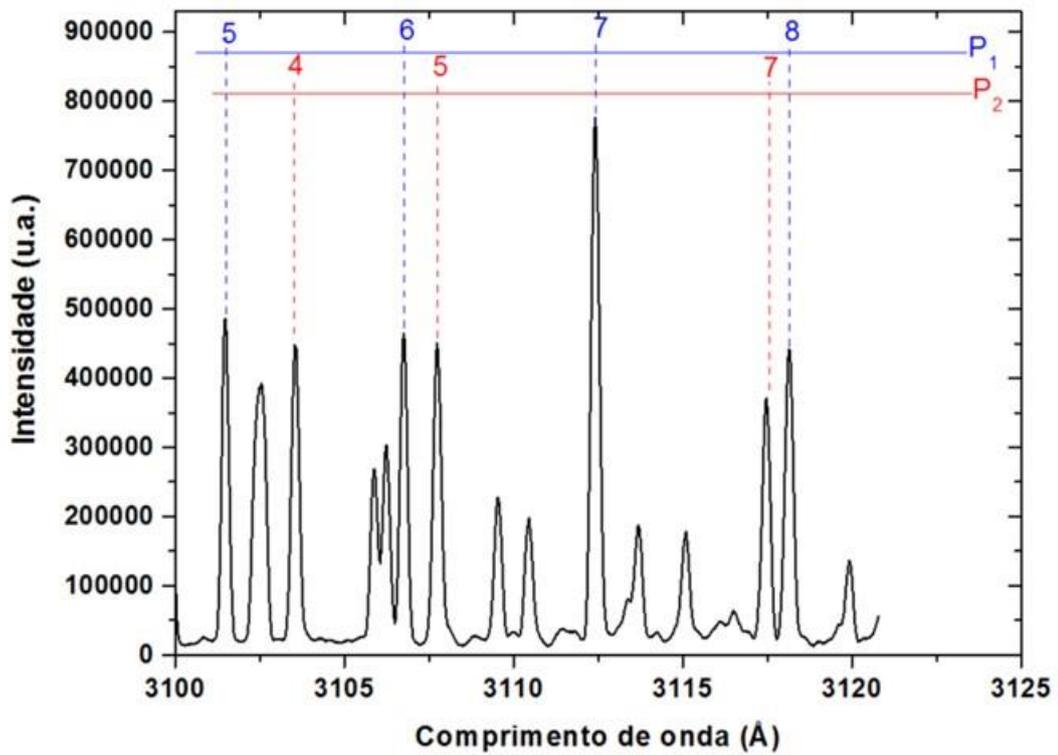


Figura 6.5 – Emissão do OH associada ao ramo P (OLIVEIRA, 2011).

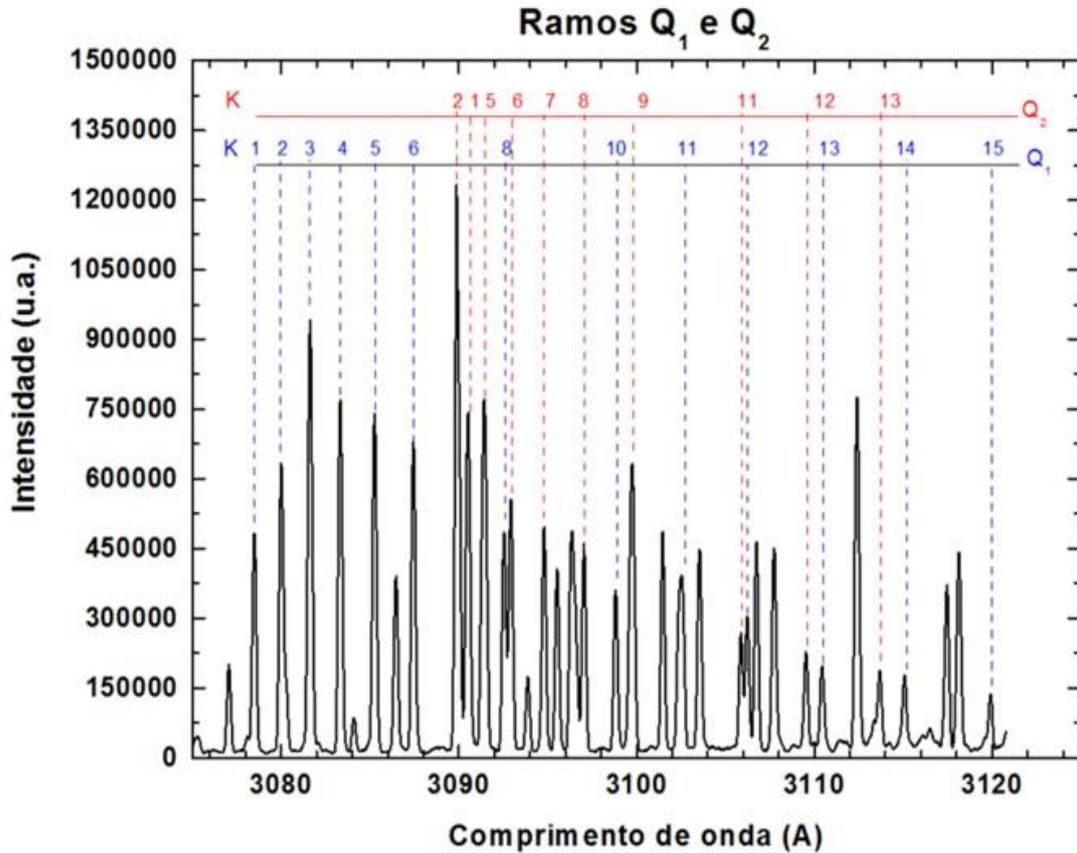


Figura 6.6 – Emissão do OH associada ao ramo Q (OLIVEIRA, 2011).

6.2 Temperatura eletrônica de excitação

A temperatura de excitação de um plasma representa a energia necessária para excitar átomos e moléculas de um estado para outro (GOMES, 2011). Esta temperatura será obtida através de linhas atômicas emitidas pela descarga. Caso o meio encontra-se em ETLP, as intensidades destas linhas obedece a distribuição de Boltzmann (SISMANOGLU, 2010); SOUZA CORREA, 2009).

No caso estudado deste trabalho, não existe muitas emissões atômicas. Para aplicar o método que será descrito a seguir, foi utilizado linhas de emissão de Oxigênio, o tripleto com emissão em 777 nm.

Aplicando-se uma função logarítmica de base- e na Equação (3.4) e considerando que o estado final seja o estado fundamental ($E_m = 0$ e $g_m = 1$) (SOUZA CORREA, 2009). É possível expressar a intensidade das linhas em função da temperatura de excitação:

$$\ln\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}}{g_n A_{nm}}\right) = \ln(N_m hc) - \frac{E_n}{k_B T_{exc}} \quad (6.24)$$

Considerando que $\ln(N_m hc)$ é uma constante e traçando um gráfico de $\ln(I_{nm}\lambda_{nm}/g_n A_{nm})$ em função de E_n , observa-se que o coeficiente angular desta reta é dado por $-(1/k_B T_{exc})$.

Assim, lançando mão da base de dados do NIST foram obtidos os parâmetros relacionados às três transições do oxigênio em 777nm (Tabela 6.1). A partir do coeficiente angular da reta ajustada entre os pontos será obtida a temperatura eletrônica de excitação, análogo à temperatura rotacional da molécula OH.

Tabela 6.1- Parâmetros das emissões do tripleto de oxigênio.

Comp. de Onda (nm)	$g_n A_{nm} 10^8 (s^{-1})$	Em (J)
777,194	2,58	10,7409313
777,417	1,84	10,7404755
777,539	1,11	10,740225

6.3 Densidade eletrônica

Densidade eletrônica foi determinada através da linha de emissão da série de Balmer $H\alpha$, cujo diagrama de energia é apresentado na Figura 6.7. A emissão da raia $H\alpha$ é apresentada na Figura 6.8. Como descrito na seção 3.3 o ajuste dos pontos da raia $H\alpha$ é determinado por um ajuste lorentziano e um ajuste gaussiano que convoluídos formam o perfil de Voigt. Para esta linha foram determinados os mecanismos de alargamento descritos na seção 3.3. Desta maneira, os alargamentos para a linha $H\alpha$ são apresentados na Tabela 6.2.

Com o objetivo de verificar a contribuição de cada mecanismo de alargamento nas linhas $H\alpha$, foi construído um gráfico (Figura 6.9) com valores de alargamentos em função da densidade eletrônica tendo como base as equações contidas na Tabela 6.2. Para os parâmetros das expressões foram considerados valores típicos de descargas à pressão atmosférica. Assim os valores considerados foram: $T_g = T_h = 2500K$; $P = 1 atm$.

Tabela 6.2. Larguras à meia altura (FWHM) em nanômetros dos mecanismos de alargamento para as linhas $H\alpha$. Em que n_e representa a densidade eletrônica em cm^{-3} ; P é a pressão em atmosferas; T_g representa a temperatura do gás em Kelvin e T_h representa a temperatura atômica do hidrogênio.

Mecanismo de alargamento	Expressão
Stark	$10^{-11}n_e^{0,646}$
Van der Waals	$3,92PT_g^{-0,7}$
Natural	$2,02 \times 10^{-4}$
Doppler	$4,7 \times 10^{-4}\sqrt{T_h}$

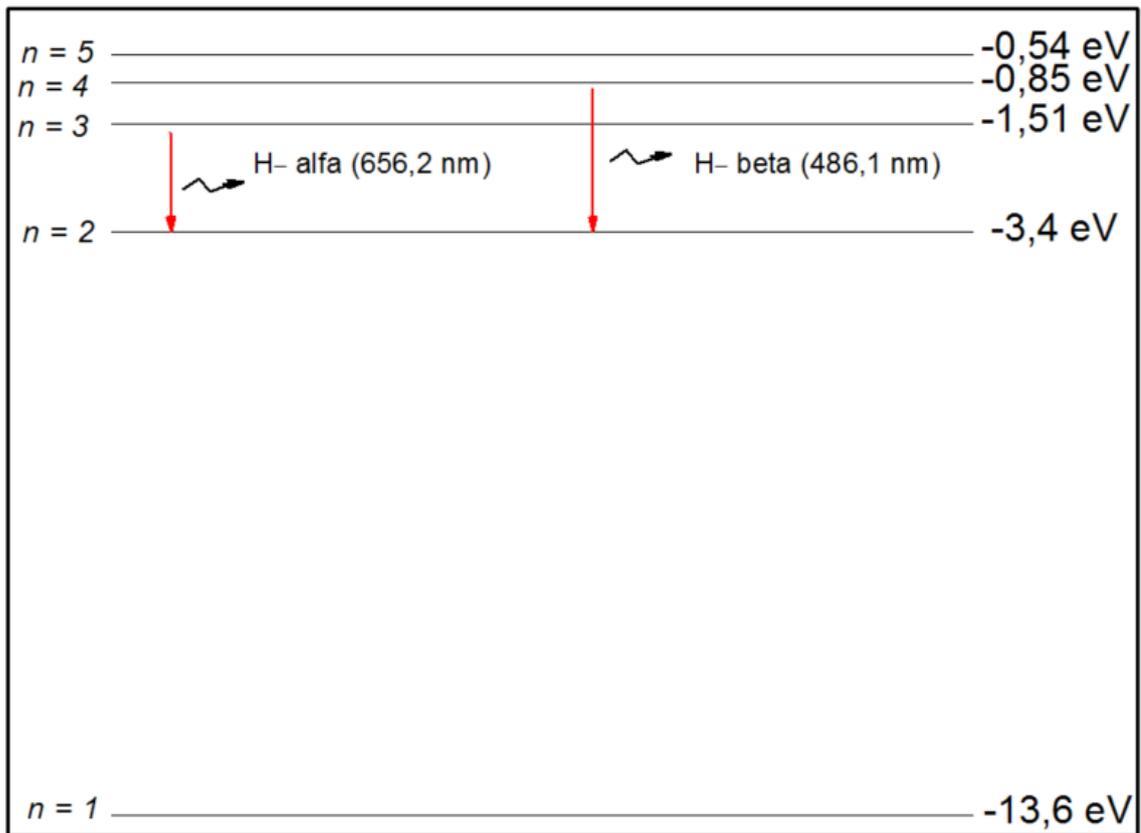


Figura 6.7 – Diagrama de energia do átomo de hidrogênio.

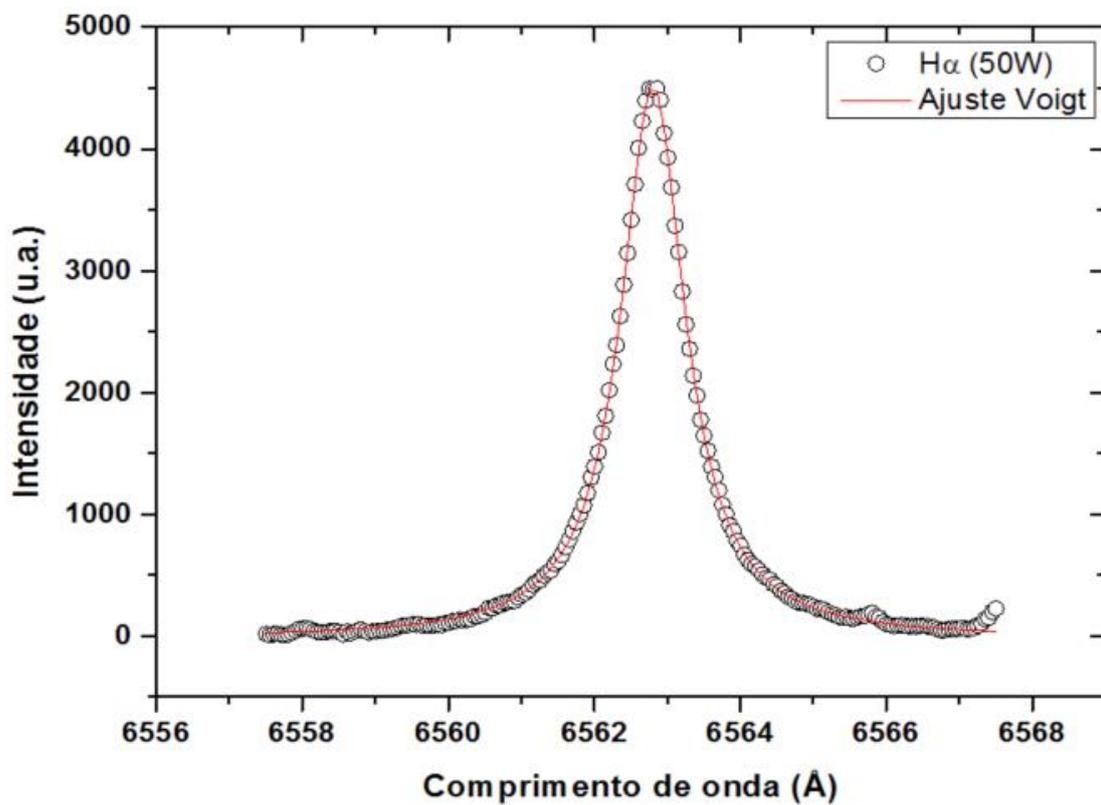


Figura 6.8 – Emissão da raia H α típica para plasmas atmosféricos (OLIVEIRA, 2011).

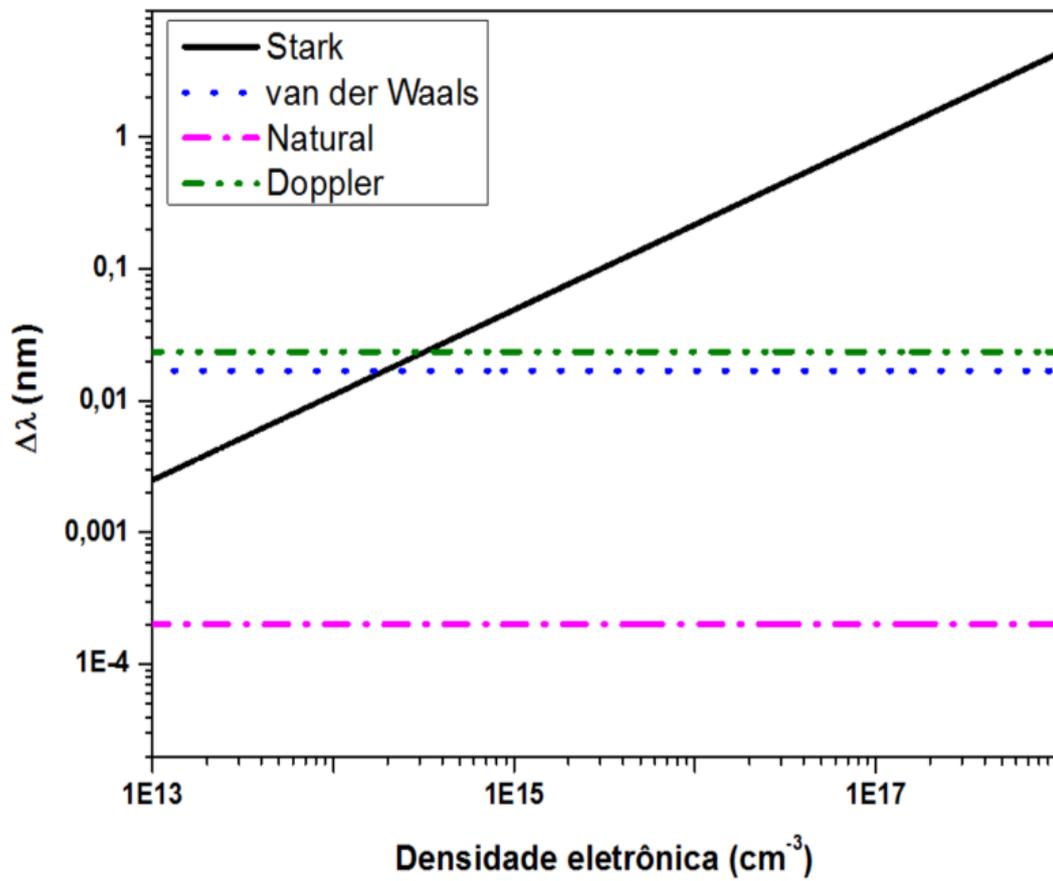


Figura 6.9 – Alargamentos em função da densidade eletrônica para a linha $H\alpha$.

Ao analisar a Figura 6.9 nota-se que existe uma competição entre os mecanismos de alargamento (Stark, van der Waals e Doppler) para densidades entre 10^{10} e 10^{16} cm^{-3} . Assim não é possível desconsiderar estes efeitos. Portanto para extrair alguma informação da linha $H\alpha$ é necessário determinar a contribuição de cada mecanismo de alargamento.

Desta maneira, os passos para obter a densidade eletrônica a partir da raia $H\alpha$ são (OLIVEIRA, 2011):

1. Calcular o alargamento Doppler a partir da equação na Tabela 5.1;
2. Convoluir o alargamento Doppler ao alargamento instrumental;
3. Deconvoluir do perfil Voigt (experimental) o alargamento gaussiano (Doppler + Instrumental);
4. Do perfil resultante (lorentziano), medir a largura à meia altura (FWHM);
5. Descontar da largura medida a contribuição do alargamento de van der Waals, obtido pela equação da Tabela 5.1;
6. Tendo como base a equação do alargamento Stark na Tabela 5.1, calcular a densidade eletrônica utilizando a largura à meia altura medida:

$$n_e = 1,0 \times 10^{17} (\Delta\lambda_{Stark_{H\alpha}})^{1,55} \quad (6.25)$$

O valor de erro estimado para os valores de densidade eletrônica obtidos é cerca de 15 %, segundo (GIGOSOS et al, 2003). Diferentes autores utilizam a largura das linhas de Balmer para inferir a densidade eletrônica do meio estudado (ICHIK et al, 2003; LAUX et al, 2003; JASIŃSKI et al, 2004; YANGGUAS-GIL et al, 2007; FOEST et al, 2006; TORRES et al, 2003).

6.4 Caracterização do Bagaço de Cana-de-açúcar

Os métodos para quantificação da composição química das amostras de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas neste trabalho foram conduzidos conforme protocolos estabelecidos pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), referência nacional em caracterização de biomassa. O bagaço é caracterizado quanto ao teor de extrativos, cinzas, lignina total (lignina solúvel e lignina insolúvel), celulose e hemicelulosees. As sessões a seguir descrevem os métodos empregados.

6.4.1 Teor de Extrativos

Para a determinação do teor de extrativos, foi utilizado como base o protocolo padrão do CTBE. Neste procedimento a amostra é colocada em cartuchos de extração, inserida no soxhlet e extraída, primeiramente com cicloexano/etanol (1: 1 v/v) por 8 horas e, em seguida, com água por 32 horas. O sistema é aquecido a uma temperatura que fornece, no mínimo, 10 sifonações por hora. Ao término da extração, o sólido é transferido, para um funil de Buchner, onde é lavado com água e filtrado a vácuo. O material extraído é seco em uma estufa a 105 °C até a massa constante. A perda de massa calculada antes e depois da extração é caracterizada como extrativo.

6.4.2 Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas na biomassa, foi utilizado como base o procedimento padrão CTBE. Para o procedimento, uma amostra de massa e umidade conhecidas é

carbonizada em uma mufla a 575 °C por 4 horas. O material resultante deste processo é pesado e caracterizado como cinzas.

6.4.3 Teores de lignina insolúvel, lignina solúvel, celulose e hemiceluloses

Para a determinação da lignina total, celulose e hemiceluloses, foi executado procedimento padrão do CTBE. Esse procedimento é dividido em duas etapas que serão descritas nas sessões seguintes. Maiores detalhes sobre os procedimentos executados são encontrados em (RABELO, 2010; MARABEZI, 2014; MIRADA, 2013; SLUITER, 2016).

6.4.3.1 Hidrólise ácida concentrada

Na hidrólise ácida, amostras de massa e umidade conhecidas são inseridas em tubos de vidro. Adiciona-se uma quantidade de ácido sulfúrico a 72 % (*m/m*) em cada tubo. Os tubos são submetidos a temperatura constante em um banho termostático a 30 °C por 1 hora.

6.4.3.2 Teor de lignina insolúvel

O hidrolisado obtido no item 6.4.3.2 é filtrado em funil sinterizado, separando assim as frações sólida e líquida. A fração sólida é lavada com água destilada e transferidas para estufa de secagem a 105°C até a massa constante. O resíduo seco resultante deste processo é composto por lignina insolúvel e cinzas. Assim, para determinação do teor de lignina insolúvel, o resíduo é calcinado, seguindo procedimento descrito na seção 6.4.2, e o teor de cinzas descontado do resíduo.

A fração líquida contém basicamente lignina solúvel, carboidratos que formam a celulose e hemiceluloses e produtos de degradação dos carboidratos, sendo estes quantificados utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (item 6.4.3.5). A lignina solúvel é determinada utilizando a absorção da amostra na região do UV-Vis (item 6.4.3.3).

6.4.3.3 Teor de lignina solúvel

Para determinação do teor de lignina solúvel, foram utilizadas técnicas de espectrofotometria na região do ultravioleta. Basicamente, a partir de um espectrofotômetro é quantificado a absorção da fração líquida, separada conforme descrito em 6.2.1.3, em dois comprimentos de

onda diferentes (215 nm e 280 nm). As absorções destas linhas são dadas pelas equações 6.26 e 6.27 (MARABEZI, 2013):

$$A_{280} = 0,68C_D + 18C_L \quad (6.26)$$

$$A_{215} = 0,15C_D + 70C_L \quad (6.27)$$

Sendo:

A_{280} : Absorbância medida no comprimento de onda de 280 nm;

A_{215} : Absorbância medida no comprimento de onda de 215 nm;

C_D : Concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em g/L;

C_L : Concentração de lignina solúvel em g/L;

Assim, resolvendo estas equações simultaneamente é possível obter o teor de lignina que está solubilizada no licor proveniente do tratamento. Marabezi em sua tese de doutorado utilizou este procedimento para determinação do teor de lignina solúvel. (MARABEZI, 2014).

6.4.3.5 Teores de celulose e hemicelulose.

Os teores de celulose e hemiceluloses são obtidos a partir da quantificação dos carboidratos e produtos de degradação formados após a hidrólise dos oligômeros. Para esta quantificação são utilizadas técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), conforme protocolos utilizados pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. Com o procedimento adotado pelo CTBE é possível determinar as concentrações de celobiose, glicose, xilose e arabinose e com isso formar o teor de celulose e hemiceluloses (RABELO, 2010; MARABEZI, 2014).

6.5 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

Foram inseridos 10g de bagaço (base seca) no reator juntamente com 400 mL de solução composta por 200 mL de hidróxido de sódio com concentração de 0,4 g/L e 200 mL de solução de carbonato de sódio com concentração de 196g/L. Felipe Miranda em seu trabalho de mestrado (MIRANDA, 2013) testou diferentes concentrações de hidróxido de sódio e de carbonato de sódio. Miranda concluiu que para os valores que foi utilizado neste trabalho o pH da solução se mantém constante por todo o período de processamento (MIRANDA, 2013). Ao

se manter o pH em um valor elevado é facilitada a solubilização da lignina que é extraída do bagaço.

Para melhorar a homogeneização do processo foi inserida no reator uma haste magnética que é controlada por um agitador magnético. Desta maneira é garantido que todo o volume de matéria do reator esteja em contato com plasma. A Figura 7.8 mostra o reator com bagaço e o plasma ativo. Assim, os tempos de tratamento foram estabelecidos em 15 minutos, 40 minutos, 80 minutos, 120 minutos e 180 minutos. Os experimentos foram repetidos 3 vezes.

A tabela 6.1 mostra a composição do bagaço utilizado para os tratamentos empregados neste trabalho.

Tabela 6.3 – Composição inicial do bagaço não tratado.

	Cinzas	Extrativos	Lignina	Celulose	Hemiceluloses
Média (%)	7,50	22,60	17,50	33,40	19,70
Desvio padrão (%)	0,39	0,24	0,20	0,97	0,39
Massa para 10 g seco (g)	0,7	2,26	1,75	3,34	1,97



Figura 7.8 – Pré-tratamento por descargas elétricas.

6.5.1 Caracterização dos produtos do pré-tratamento

Após o tempo de processamento, o conteúdo do reator é separado em suas frações líquidas (licor de pré-tratamento) e sólidas (bagaço pré-tratado) a partir de um procedimento de filtragem. O licor foi caracterizado em termos da lignina solúvel.

Para o tempo de 40 minutos o licor foi caracterizado em termos da lignina solúvel, carboidratos e produtos de degradação, conforme descrito na seção 6.4. O bagaço pré-tratado foi também caracterizado seguindo os procedimentos descritos no item 6.4, determinando assim os teores de celulose, hemiceluloses e ligninas que permaneceram no material após o pré-tratamento. Com estes dados foi possível avaliar o balanço de massa, bem como a severidade e seletividade do processo de tratamento utilizando plasma.

6.6 Potência consumida pela descarga.

Para determinar a potência consumida pela da descarga foi empregado o método de tensão-corrente, onde as curvas de tensão e corrente são registradas simultaneamente a partir do osciloscópio de alta resolução. Neste caso a potência instantânea é definida por:

$$P(t) = V(t) \times I(t) \quad (6.28)$$

Sendo:

$P(t)$: Potência consumida pela descarga;

$V(t)$: Tensão aplicada na descarga;

$I(t)$: Corrente que circula pela descarga.

Por se tratar de um circuito de corrente alternada, o valor eficaz da potência (*rms*) é definido por:

$$P_{rms} = \sqrt{\frac{1}{t} \int_0^t (P(t))^2 dt} \quad (6.29)$$

Sendo P_{rms} a potência eficaz consumida pela descarga. O tempo t assume o valor do tempo total de aquisição das curvas.

Esta técnica para determinar a potência consumida por descargas DBD's é muito utilizada no meio científico por sua fácil execução quando se está utilizando osciloscópios e sondas de tensão/corrente com tempos de subida na casa de unidades de nanosegundos.

7 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização da descarga, bem como o resultado de extração de lignina e balanço de massa do tratamento.

7.1 Caracterização das propriedades elétricas

A partir do aparato experimental descrito no capítulo 5, as curvas de tensão e corrente foram registradas a partir de um osciloscópio de alta resolução. A tensão aplicada foi de 45 kV de pico a pico como mostra a Figura 7.1. A corrente elétrica gerada é característica de uma descarga DBD, com picos de corrente que representam os canais de micro descargas que estão sendo geradas. Aplicando a técnica análoga ao da expressão 6.29 determina-se que o valor eficaz da corrente (*rms*) é de 21,28 mA.

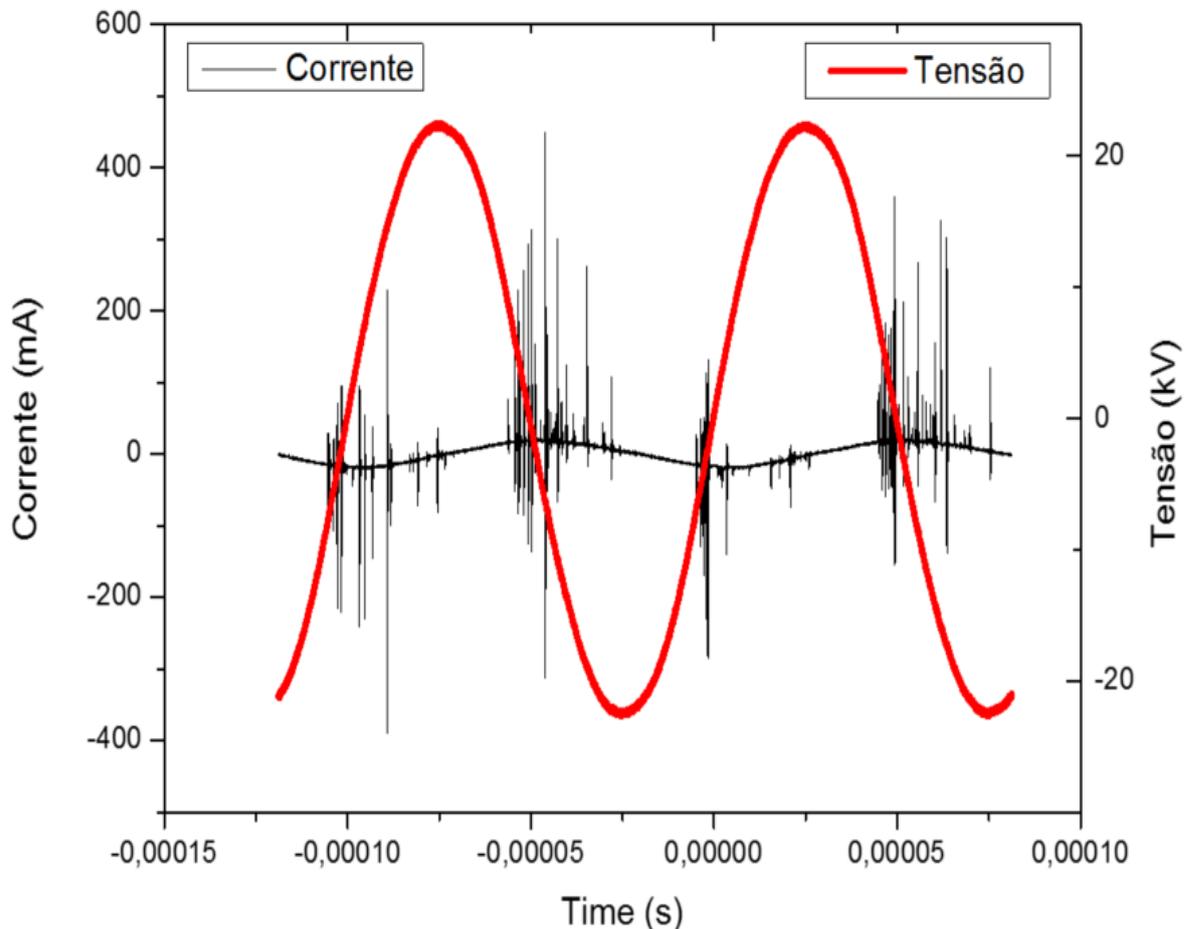


Figura 7.1 – Curvas de corrente e tensão para a descarga gerada para o processo.

Aplicando o métodos descritos no item 6.6 foi determinada a curva da potência consumida pela descarga (Figura 7.2). O valor eficaz da potência foi determinado a partir da expressão 6.29. O valor determinado é de 220,42 W. Nota-se que os “*sparks*” que aparecem na curva da potência se refere aos filamentos sendo formados na descarga, comportamento típico para descargas DBD’s em pressão atmosférica. A partir da potência total é possível determinara densidade de potência considerando a área do eletrodo aplicado. Para a descarga estudada a densidade de potência é de $17,52 \text{ W/cm}^2$.

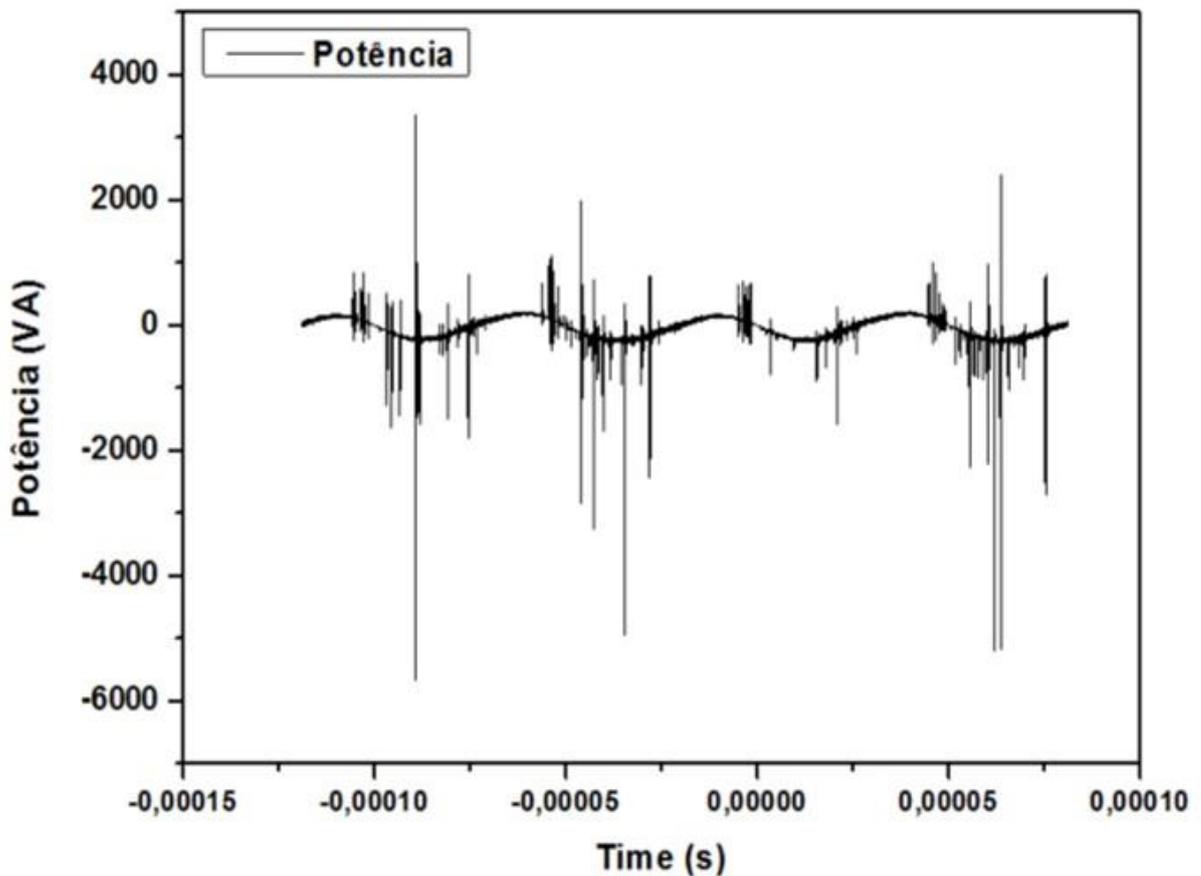


Figura 7.2 – Curva de potência consumida pela descarga.

7.2 Caracterização por espectroscopia de emissão

A partir do aparato experimental descrito no capítulo 5 foi registrado o espectro de emissão da descarga em um ponto médio. A região investigada foi de 300 nm a 800 nm . A Figura 7.3 ilustra o espectro adquirido. É possível analisar na Figura 7.3 que as emissões moleculares de N_2 e OH são as transições predominantes. No entanto, foi verificado a emissão do hidrogênio atômico ($\text{H}\alpha$) e também do tripleto do oxigênio em 777 nm . Para as regiões onde não são

detectadas emissões foram realizados mais espectros com otimização da relação sinal ruído para a região analisada. Mesmo com estes melhores alinhamentos e configurações de otimização não foram detectadas mais emissões.

A partir deste espectro foi inferida a temperatura da descarga utilizando a transição molecular OH, a densidade eletrônica utilizando a linha $H\alpha$ e a temperatura eletrônica de excitação utilizando o tripleto do oxigênio em 777 nm conforme descrito no capítulo 6.

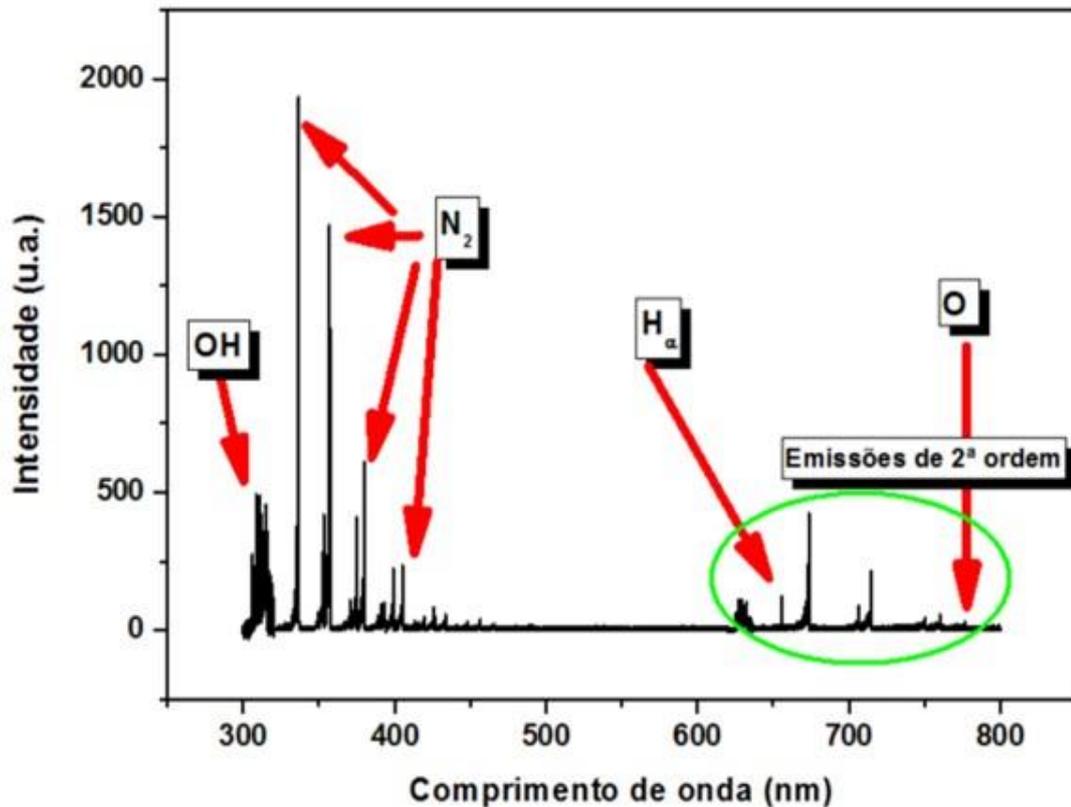


Figura 7.3 – Espectro de emissão emitido pela descarga utilizada para os tratamentos.

7.2.1 Temperatura da Descarga

O espectro de emissão da banda molecular OH foi registrado na posição média da descarga (Figura 7.4). Comparando a Figura 7.4 com a Figura 6.3 nota-se que para o espectro adquirido existe uma convolução com outras emissões (nitrogênio molecular). No entanto, o ramo Q_1 apresentou uma boa quantidade de linhas para construção do gráfico da dispersão em função da energia (Figura 7.5). A partir do coeficiente angular da reta e aplicando a Equação 6.3 é possível determinar a temperatura rotacional da molécula OH, que para o caso estudado foi $(831 \pm 41)\text{ K}$. O erro é óbito através da teoria de propagação de erros a partir do erro do ajuste linear.

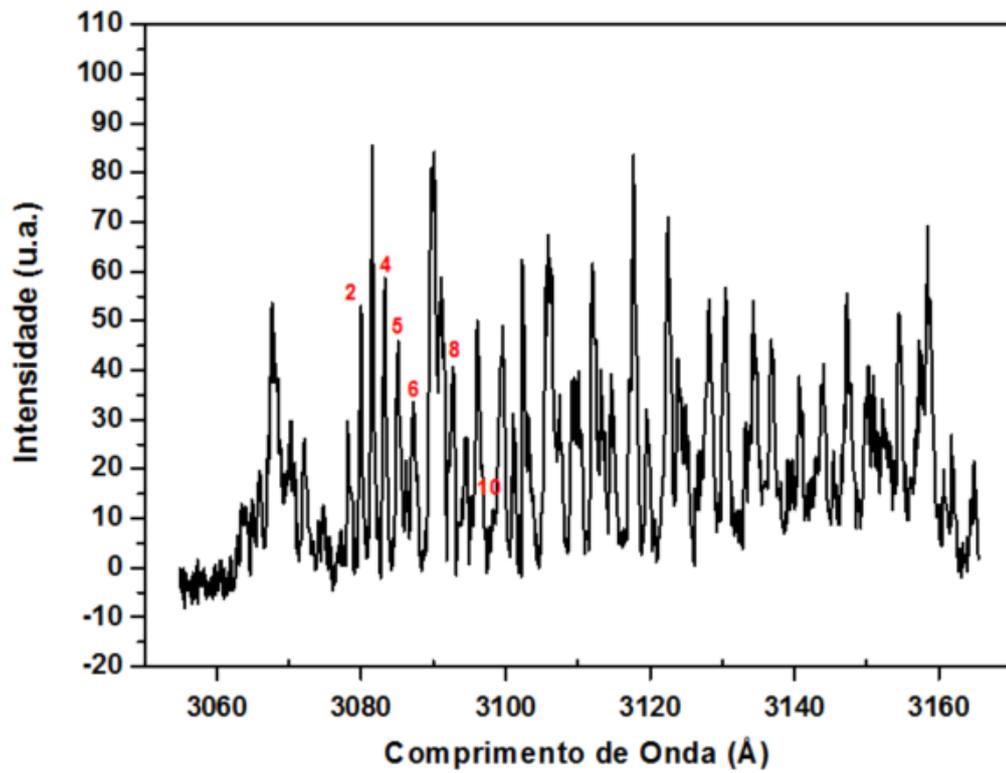


Figura 7.4 – Espectro de emissão da banda OH registrado para a descarga utilizada no processo.

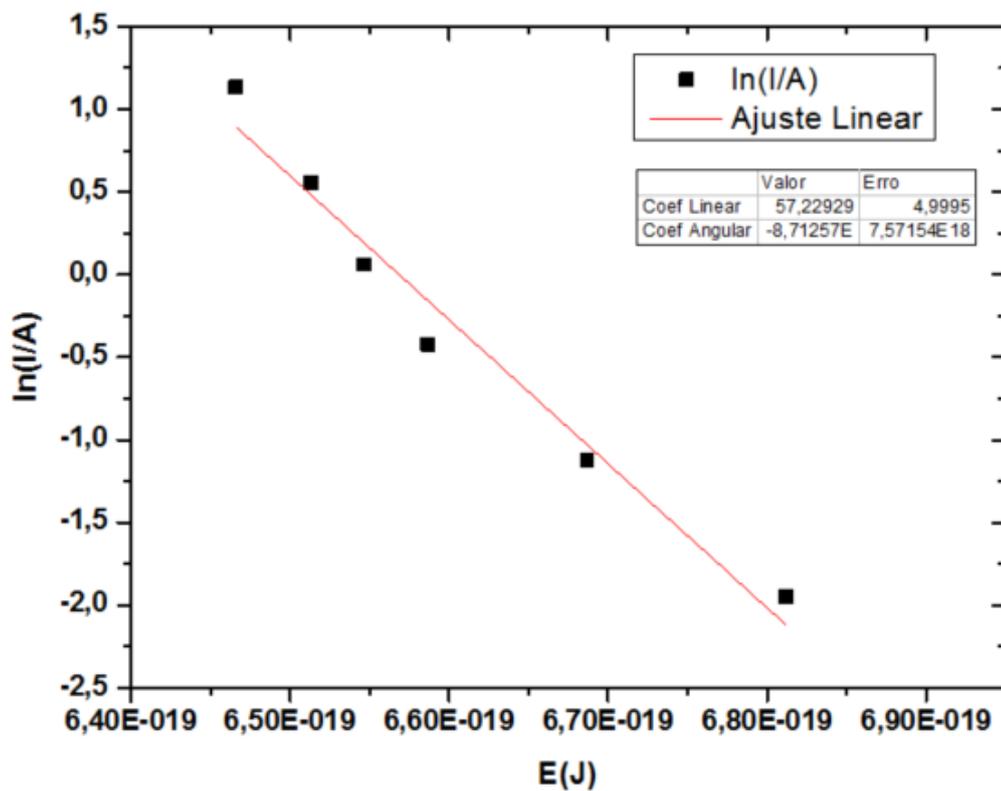


Figura 7.5 – Dispersão dos pontos do ramo Q_1 para a emissão molecular OH observada.

7.2.1.1 Temperatura da Descarga – Verificação com espectro sintético

Foram realizadas simulações de espectros de emissão da molécula OH na região do ramo Q1 a fim de validar os resultados obtidos através das técnicas espectroscópicas descritas no capítulo 6. Para este fim, foi utilizado o programa LIFBASE (LUQUE, 2016) que gera espectros de moléculas diatômicas considerando basicamente a temperatura, equilíbrio termodinâmico e transições ro-vibracionais como parâmetros de entrada. Foi simulado um espectro da molécula OH para temperatura de $(831 \pm 41) K$, valor determinado na seção 7.2.1. O espectro gerado e o experimental foram normalizados e comparados como ilustra a Figura 7.6. Pode-se observar que os espectros se equivalem, validando a medida de temperatura obtida. As diferenças encontradas se dão pela convolução de transições de N_2 na mesma região.

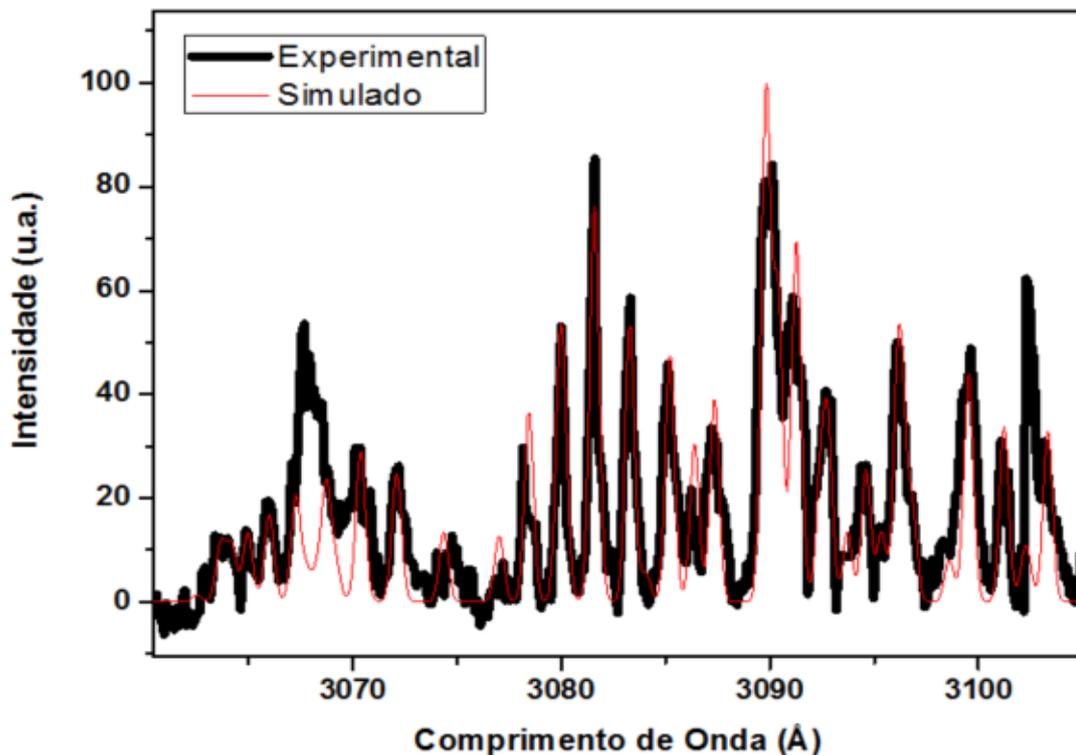


Figura 7.6 – Comparação entre espectro simulado e experimental para transições do ramo Q₁ utilizadas para determinação da temperatura da descarga.

7.2.2 Temperatura de excitação

Foram registrados espectros na região de 777 nm como mostra a Figura 7.7. A partir das intensidades foi construído o gráfico de Boltzmann como descrito na seção 6.2. A partir do

coeficiente angular foi obtido que a temperatura de excitação para os níveis de energia estudados foi de $(0,22 \pm 0,01) \text{ eV}$. Este valor pode dar uma ideia da temperatura média dos elétrons.

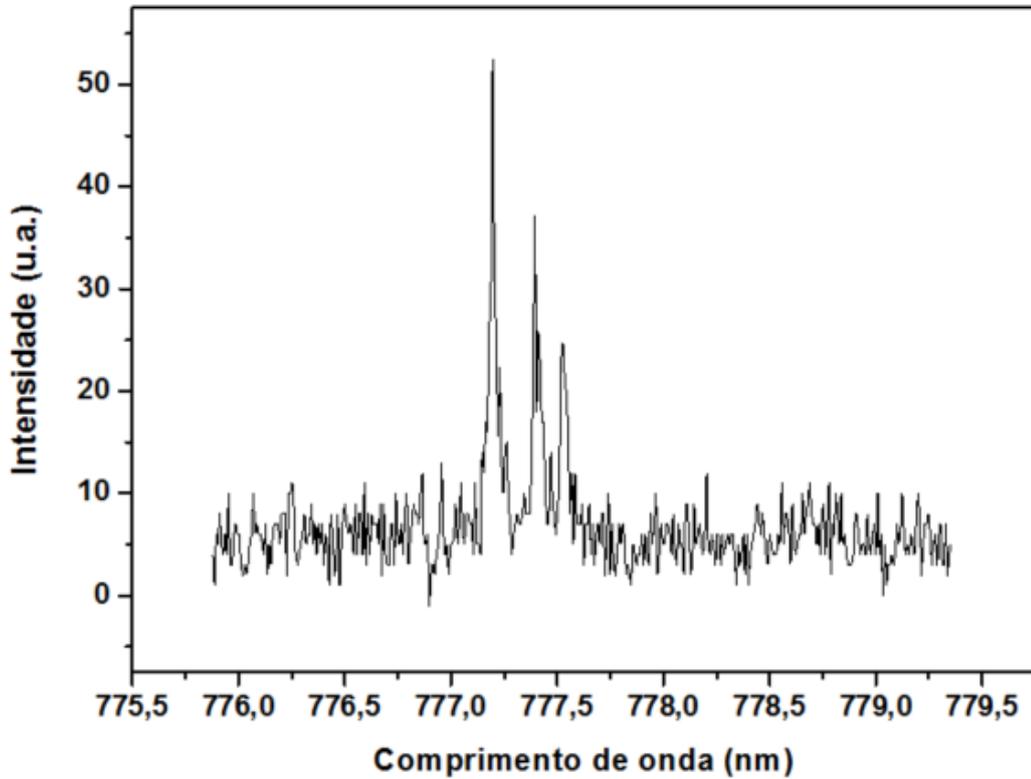


Figura 7.7 – Emissão do tripleto do oxigênio em 777 nm.

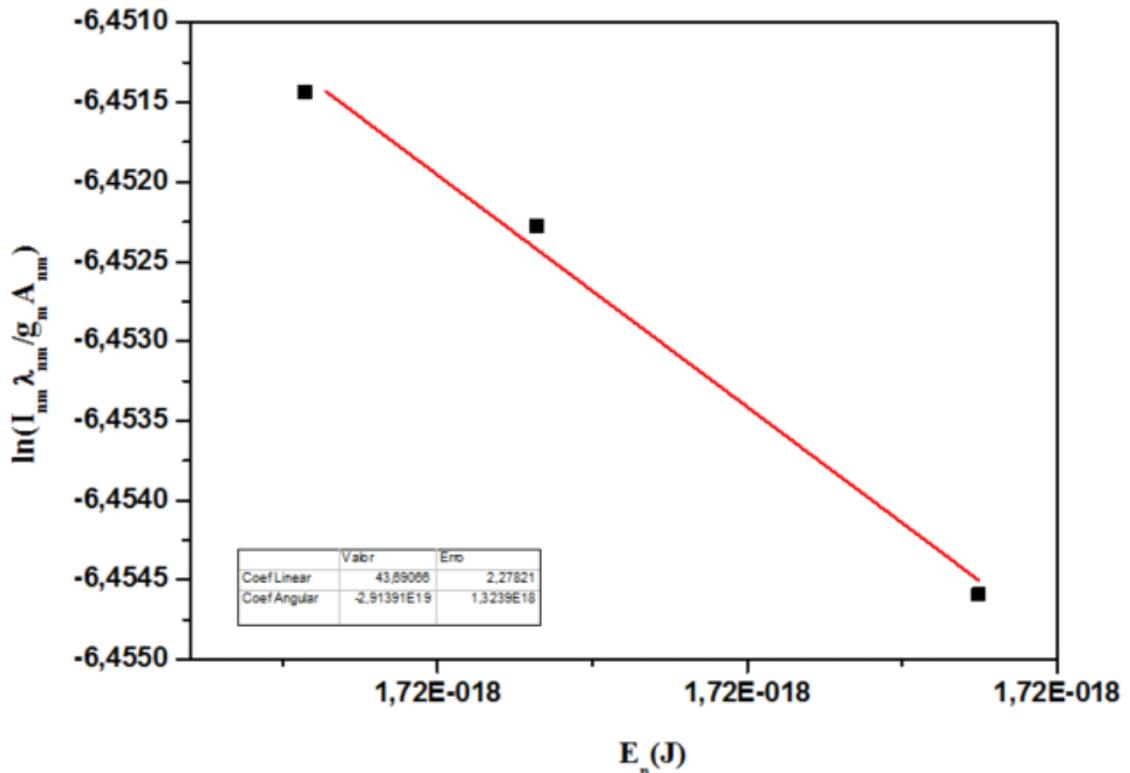


Figura 7.8 – Gráfico de Boltzmann para as transições do tripleto do oxigênio registrado.

7.2.3 Densidade eletrônica

A densidade eletrônica foi obtida a partir da emissão da raia $H\alpha$ registrada na mesma posição e momento que foi registrado o espectro para obtenção da temperatura da descarga. A Figura 7.9 ilustra a linha observada.

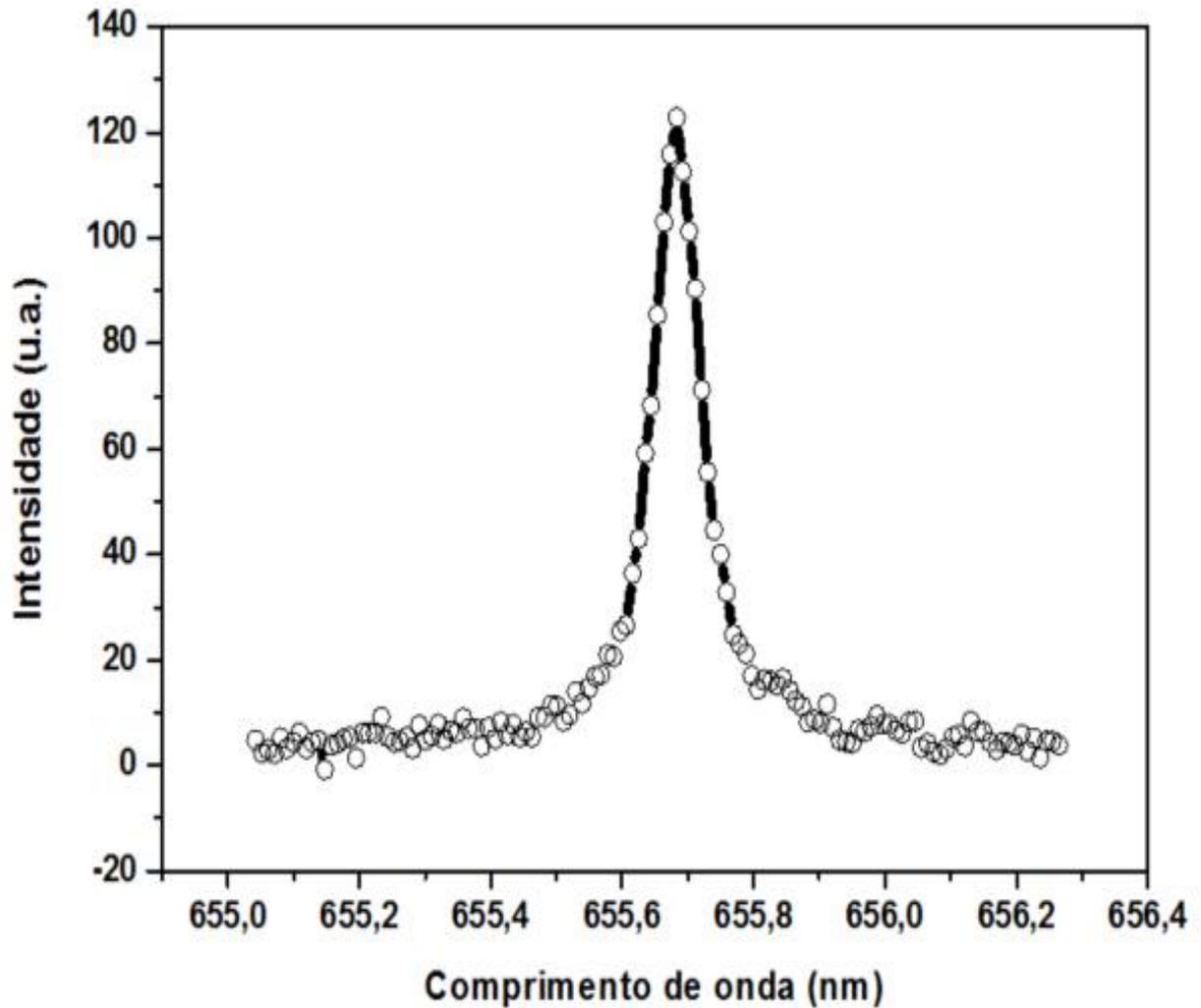


Figura 7.9 – Emissão da raia $H\alpha$ observada.

A partir desta emissão foram seguidos os passos da seção 6.3 com o intuito de se obter o alargamento devido ao efeito Stark e com isso obter a densidade eletrônica a partir da expressão 6.25. Foi considerado que a temperatura do gás está em equilíbrio com a temperatura dos átomos de hidrogênio. A Figura 7.10 mostra o ajuste Voigt nos pontos experimentais juntamente com os valores calculados para os alargamentos Doppler, van der Waals e instrumental a partir das equações da Tabela 6.1.

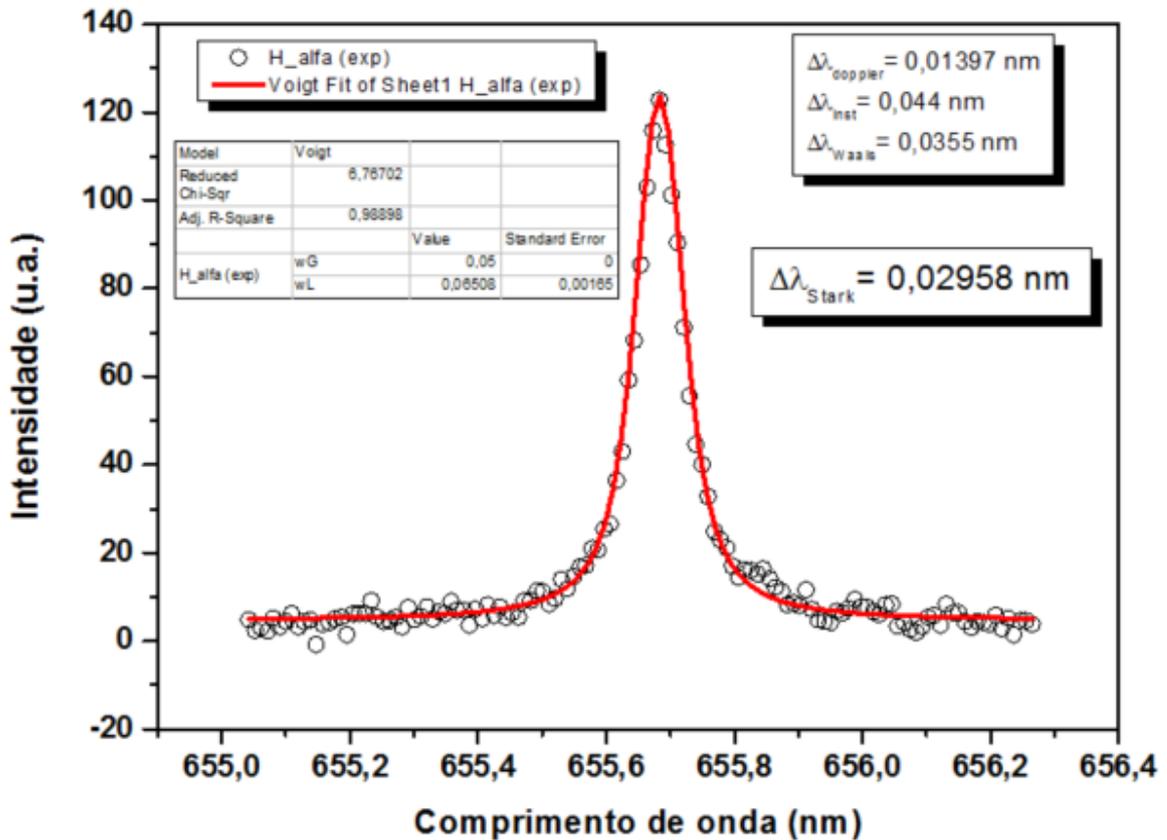


Figura 7.10 – Perfil Voigt ajustado para a linha H α observada.

A partir do alargamento devido ao efeito Stark, foi obtida a densidade eletrônica utilizando a expressão 6.25. O valor encontrado foi de $(4,26 \pm 0,64)10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Valor típico para descargas em pressão atmosférica.

7.3. Resultados do pré-tratamento

Após o tratamento com plasma, o produto do reator foi separado em suas frações sólida (bagaço pré-tratado) e líquida (licor). Analisando a composição do licor e do material pré-tratado foi possível verificar o comportamento do bagaço frente ao processo, bem como a aplicabilidade do plasma como processo de fracionamento do bagaço de cana-de-açúcar.

7.3.1 Determinação da concentração de lignina presente na fração líquida

Foi medida a absorvância do licor nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm para quantificação de lignina solúvel. O equipamento utilizado foi um “Evolution 300” da marca

“ThermoScientific”. Aplicando o procedimento descrito na seção 6.4.3.3 foi determinada a quantidade de lignina presente no licor e a porcentagem de lignina removida do bagaço durante o pré-tratamento. Basicamente, toda a lignina extraída do bagaço é solubilizada no licor, uma vez que o pH do licor tem valor de 12. Os valores apresentados na Tabela 7.1 correspondem à média dos três experimentos realizados. O desvio padrão das medidas ficou na casa de 2%. Nota-se que a partir de 2 horas de processamento, a remoção de lignina atinge um valor de saturação. Este valor de saturação pode ser explicado pelo fato de que a hemicelulose que está presente no bagaço pode estar escondendo os fragmentos de lignina restantes.

7.1 - Extração de lignina em função do tempo de processo.

Tempo de processo (min)	15	40	80	120	180
Massa de lignina no licor (g)	0,091	0,329	0,759	1,019	1,069
Fração de lignina removida do bagaço (%)	5,2	24,5	43,4	58,2	61,1

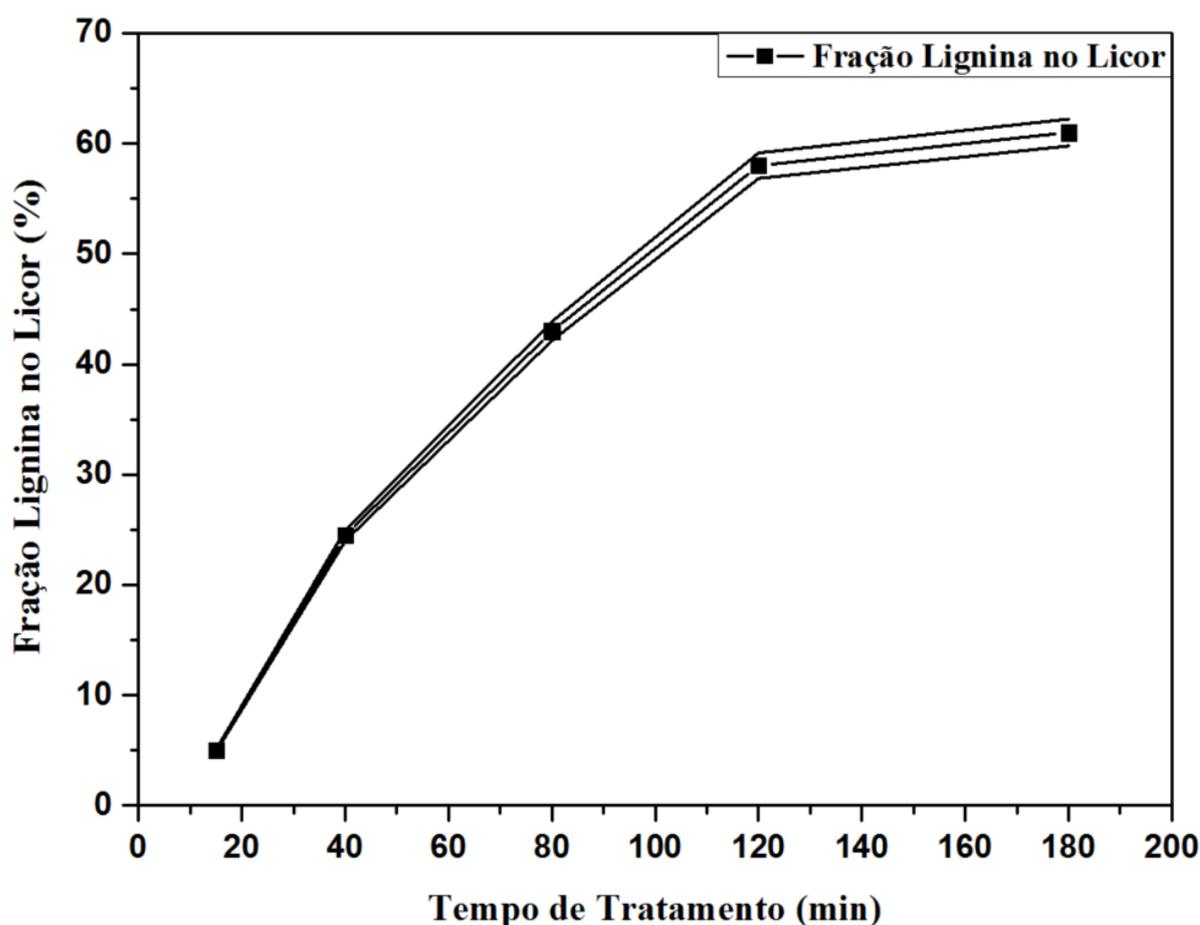


Figura 7.11 - Extração de lignina em função do tempo de processo.

7.3.2 Caracterização dos produtos do pré-tratamento

O bagaço pré-tratado e o licor obtido no pré-tratamento com tempo de 40 minutos foram caracterizados seguindo os procedimentos descritos na seção 6.4.3. Desta maneira foi possível avaliar se houve a remoção ou degradação dos componentes do bagaço, ou seja, verificar se o processo de deslignificação a plasma é uma rota interessante e seletiva. A Tabela 7.2 mostra a composição do bagaço pré-tratado e suas porcentagens relativa à massa resultante do pré-tratamento. Os métodos adotados para a caracterização forneceram um desvio padrão de 3%. Nota-se que o processo afetou basicamente o teor de lignina e extrativos que foram solubilizados no licor, mantendo a celulose e as hemiceluloses praticamente intactas (considerando o desvio padrão).

Tabela 7.2 – Composição da fração sólida resultante do pré-tratamento e bagaço inicial.

	Extrativos	Cinzas	Lignina total	Celulose	Hemicelulose	Balanco de massa
Frações no bagaço pré-tratado (%)	Não Quantificado	7,78	18,06	45,50	29,23	100,57
Quantidades em Massa no bagaço pré-tratado (g)	Não Quantificado	0,56	1,30	3,28	2,10	7,24
Composição no bagaço Inicial (%)	22,6	7,50	17,50	33,40	19,70	100,70
Quantidades em Massa do bagaço inicial (g)	2,26	0,70	1,75	3,34	1,97	10,02

Adicionalmente, com a caracterização do licor foi observada uma eficiência de extração de 24,5% da lignina do bagaço utilizando o tratamento com plasma.

A lignina presente no licor foi precipitada e separada. Para avaliar as ligações existentes na lignina extraída foi registrado um espectro de absorção na região de infravermelho (Figura 7.12) (LIN e DENCE, 1992; MARABEZI, 2014).

O espectro da lignina (curva preta) apresentou os picos característicos de anel aromático entre 1600 – 1598 e 1510 – 1516 cm^{-1} , o pico entre 1465– 1460 cm^{-1} de deformação C-

H de grupos metila e metileno e a banda larga na região de $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ característica de deformação C-O de álcool primário (MARABEZI, 2014). Nota-se que o bagaço não tratado (curva vermelha) apresenta as mesmas bandas encontradas na lignina precipitada, diferentemente do bagaço pré-tratado (curva azul) onde na região em destaque na Figura 7.12 percebe-se a ausência destas bandas indicando que parte da lignina que estava no bagaço foi solubilizada no licor. As principais ligações que são destruídas foram C=O e C-O.

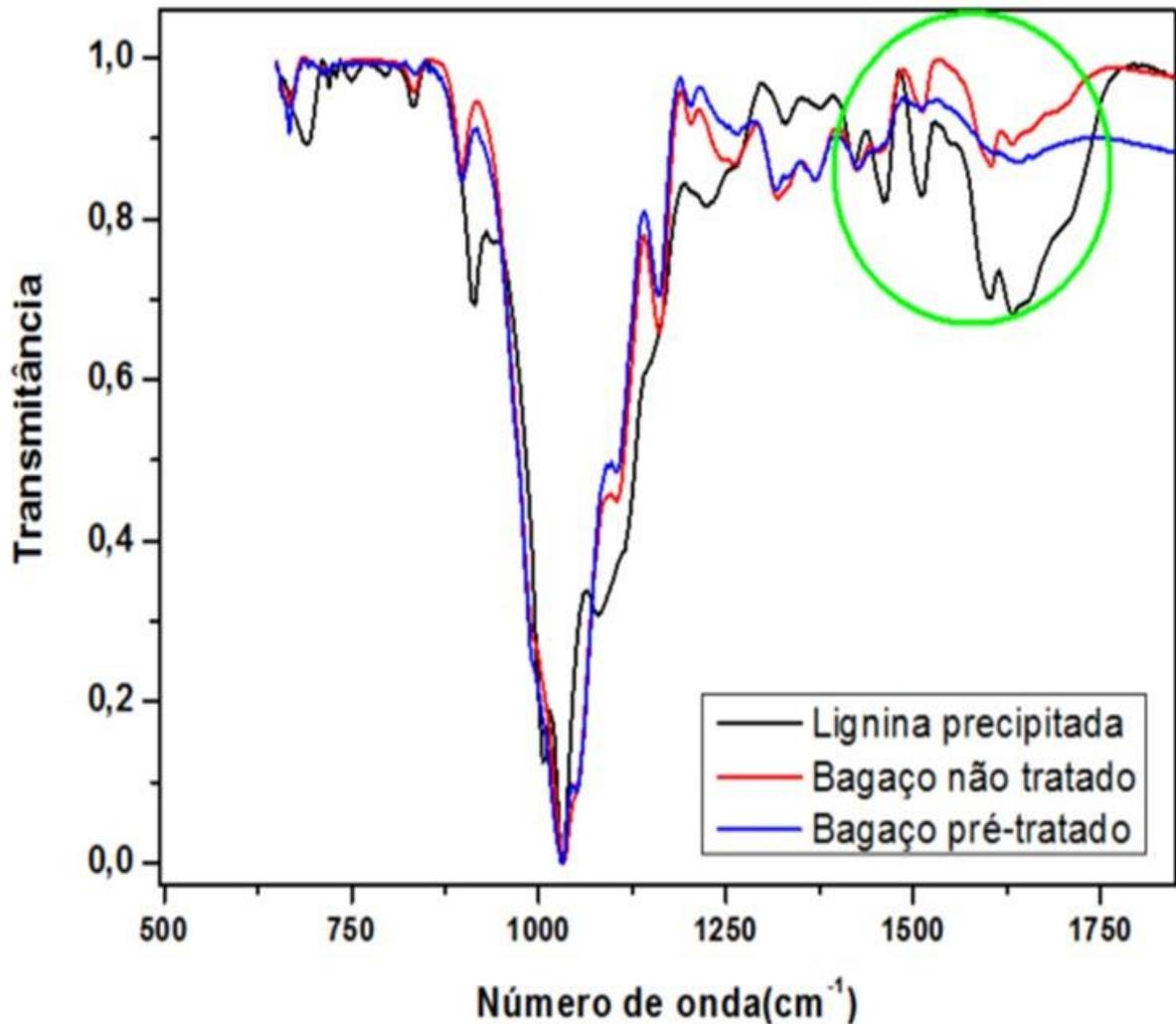


Figura 7.12 – Espectros na região de infravermelho para a lignina precipitada do licor, bagaço não tratado e bagaço pré-tratado.

É possível propor que os mecanismos de remoção de lignina sejam conduzidos pelo radical OH agindo como o principal agente clivador. Este radical é muito abundante para o tipo de descarga elétrica empregada. Diferentemente dos processos descritos na seção 4.3.1 onde são necessários altos níveis de concentração de hidróxido de sódio para ser a fonte do radical

OH, em descargas elétricas tipo DBD este radical é formado a cada ciclo da fonte de tensão a partir da molécula de água.

Considerando os parâmetros da descarga aplicada (temperatura do gás, densidade eletrônica e temperatura de excitação) as possíveis reações de criação e destruição de OH são mostradas na Figura 7.13.

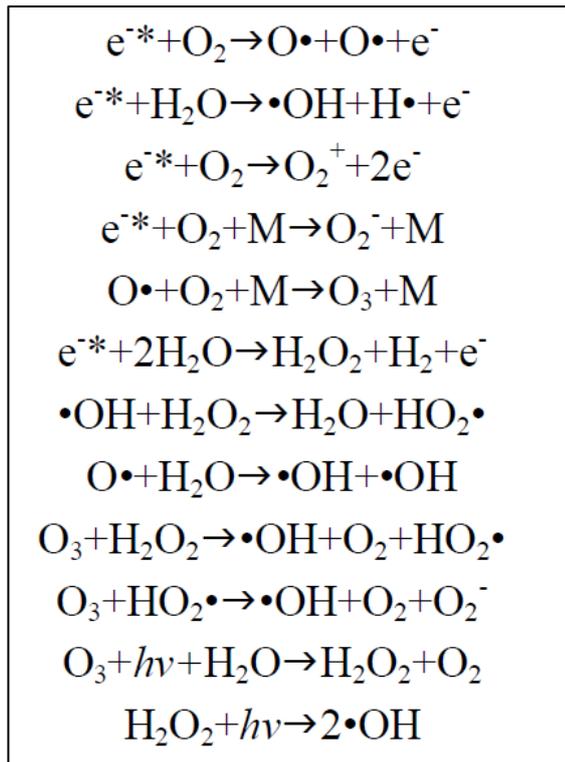


Figura 7.13 – Possíveis reações envolvendo oxigênio e água para descargas aplicadas neste trabalho (PAWLAT, 2013).

Desta maneira o hidróxido de sódio utilizado na solução base tem a função de elevar o pH da solução para 12 e o carbonato de sódio tem a função de manter este pH constante durante todo o tratamento, garantindo que a lignina seja solubilizada neste meio alcalino.

8 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Foi construído um reator que gera descargas elétricas estáveis sobre superfícies líquidas. O desenvolvimento do reator deste trabalho teve como idealização o reator utilizado por Felipe Miranda em seu trabalho de mestrado (MIRANDA, 2013).

A tensão aplicada para os experimentos foi de 45 kV_{pp} , que gerou uma corrente elétrica de $21,28 \text{ mA}$ resultando em uma potência de 220 W . A potência por unidade de área estimada foi de $17,52 \text{ W/cm}^2$.

A temperatura da descarga foi determinada a partir do espectro de emissão da molécula OH, o valor aferido foi de $(831 \pm 41) \text{ K}$. A densidade eletrônica foi obtida a partir dos princípios de alargamento da linha H α da série de Balmer, o valor determinado foi de $(5,59 \pm 0,84)10^{14} \text{ cm}^{-3}$. A temperatura de excitação foi determinada a partir das linhas de emissão do oxigênio em 777 nm , o valor estimado foi de $(0,22 \pm 0,01) \text{ eV}$. Estes valores podem ser utilizados para alimentar modelos de simulação de descargas elétricas, com o intuito de estudar a cinética de criação e destruição das espécies geradas.

O reator foi aplicado para processamento de biomassa de cana-de-açúcar com intuito de avaliar a remoção de lignina. Os tempos de processamento foram de 15 min, 40 min, 80 min, 120 min e 180 min. Estes tempos removeram 5,2%, 24,5%, 43,4%, 58,2% e 61,1% respectivamente.

Para o tempo de 40 minutos, foi realizada uma caracterização completa dos produtos do pré-tratamento, resultando que o processo adotado não afeta a celulose e hemicelulose, se mostrando um processo seletivo e bastante promissor para a remoção de lignina de materiais lignocelulosicos. O principal agente deslignificador é o radical OH muito abundante em descargas atmosféricas, no entanto existem outros radicais que possam estar contribuindo com as reações de deslignificação como o ozônio e peróxido de hidrogênio.

Considerando a potência consumida pela descarga pelo período de 2 horas conclui-se que para extrair 58,2 % da lignina presente no bagaço de cana que representa 1,02 g de lignina foram consumidos a energia de 0,44 kWh e conseqüentemente 0,44 kW/g de lignina extraída. Este é um dado promissor em comparação aos outros processos de deslignificação existentes uma vez que estes processos demandam altas temperatura aliados à altas concentrações de reagentes exigindo que os reatores utilizados para conduzir estes processos tenham construções especiais que suportem estes ambientes agressivos. Ao se propor um escalonamento para o reator desenvolvido deste trabalho não será necessário levar em consideração as pressões e

temperaturas elevadas do meio reacional uma vez que o meio reacional é conduzido à uma temperatura por volta de 45 °C e a pressão atmosférica. As concentrações de reagentes são relativamente baixas onde ligas de aço inox suportam esta condição.

Como sugestão de trabalhos futuros pode-se destacar a caracterização elétrica completa da descarga descrevendo suas capacitâncias e propor circuitos equivalentes com o intuito de otimizar a transferência de energia da fonte AC para a descarga. Outro estudo importante é a cinética de criação e destruição das espécies reativas através de simulações computacionais utilizando os dados de caracterização da descarga gerados neste trabalho como dados de entrada. Processamentos com outras biomassas também fazem parte de trabalhos futuros bem como o escalonamento do reator para processamento de maiores quantidades de material.

REFERÊNCIAS

AMORIM, JAYR et al. Treatment of Sugarcane Bagasse Lignin Employing Atmospheric Pressure Microplasma Jet in Argon. *Plasma Processes and Polymers (Print)*, 2013.

ASHRAF YEHIA. The electrical characteristics of the dielectric barrier discharges. *PHYSICS OF PLASMAS* 23, 063520 (2016).

BENEDIKT, J. et al. Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 251504 1-3, dec. 2006.

BITTENCOURT, J. A. Fundamentals of plasma physics. 3 ed. Nova York: Springer-Verlag, 2004. 678p.

BRANDENBURG, J. et al. Antimicrobial Treatment of Heat Sensitive Materials by Means of Atmospheric Pressure Rf-Driven Plasma Jet. *Contributions on Plasma Physics*. 47, No. 1-2, 72 – 79 (2007)

BRIAN DUNFORD, H. Elements of diatomic molecular spectra. Massachusetts: Addison-Wesley, 1968. 160p.

CALZADA, M. D. et al. Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 1, p. 46-55, jul. 1996.

CHUNG, Y. M. et al. Atmospheric rf plasma effects on the film adhesion property. *Thin Solid Films*, v. 447-448, p. 354-358, feb. 2004

DIEKE, H.; CROSSWHITE, H. M. The ultraviolet bands of OH. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Transfer*, v. 2, p. 97-199, dec. 1961.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 928p.

ENGEL, A. V.. Electric Plasmas: Their Nature and Uses, London, Taylor and Francis, Ltd 1983

FENGEL, D.; WENEGER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1984. 113p.

FOEST, R.; SCHMIDT, M.; BECKER, K. Microplasmas: an emerging field of low temperature plasma science and technology. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 248, p. 87-102, jan. 2006.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N.; GUO, Z. X.; MONTANARI, S. Lignin as macromonomers for polyesters and polyurethanes. In: HU, T. Q. (Ed.). Chemical modification, properties and usage of lignins. New York: Springer, 2002. p. 57-80.

GIGOSOS, M. A.; GONZÁLEZ, M. A.; CARDEÑOSO, V. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 58, p. 1489-1504, may 2003.

GOMES, M. P. Microplasmas em equilíbrio de Excitação. 2011. 214f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GRIEM, H. R. Plasma Spectroscopy. Nova York: McGraw-Hill Book, 1964. 580p.

GRIEM, H. R. Principles of Plasma Spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997, 366p.

HERZBERG, G. H. Molecular spectra and molecular structure – I. spectra of diatomic molecules. 2 ed. New York : Van Nostrand Reinhold, 1950. 658p.

HONG, Y. C.; UHM, H. S. Microplasma jet at atmospheric pressure. Applied Physics Letters, v 89, p. 221504 1-3, nov. 2006.

HSU, T. A., LADISCH, M. R., TSAO, G. T. Alcohol from cellulose. Chemical Technology, v. 10 (5), p. 315–319, 1980.

ICHIK, T. KOIDESAWA, AND Y HRIIKE. An atmospheric-pressure microplasma jet source for the optical emission spectroscopic analysis of liquid sample. Plasma Sources Science and Technology, 12, S16, 2003

INTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL, MIRANDA, F. S. ENSINO, F. V. SANTOS L. V. PESSOA, R. S. SAKANE, K. MACIEL, H. S. SANTOS, P. SILVA, R. J. Reator de plasma de descarga por barreira dielétrica, processo e sistema de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica compreendendo o uso do referido reator. 2012 Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número de Registro: Br10 2012 031364-2 Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

JIMÉNES, C YUBERO AND M D CALZADA. Study on the reforming of alcohols in a surface wave discharge (SWD) at atmospheric pressure Journal of Physics D: Applied Physics 41, 175201 (2008).

K.G. KOSTOV et al. Characteristics of Dielectric Barrier Discharge Reactor for Material Treatment. Brazilian Journal of Physics, vol. 39, no. 2, June, 2009.

KELLY-WINTENBERG, K.; MONTIE, T. C.; BRICKMAN, C. et al. Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a one-atmosphere uniform glow discharge plasma. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, v. 20, n. 1, p. 69-74, Jan. 1998.

KETSDEVER, A. D.; LEE, R. H.; LILLY T. C. Performance testing of a microfabricated propulsion system for nanosatellite applications. Journal of Micromechanics and Microengineering, v. 15, p. 2254-2263, oct. 2005.

KHACEF, F. OUNI, E. EL AHMAR, O AUBRY, AND J. M. CORMIER. Hydrogen Generation from Alkanes and Alcohol by Non-Thermal Plasma Steam Reforming. In: Proceedings of the: 29th Meeting on Combustion, Pisa, 2006

LAROUSSE, M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma. IEEE Trans Plasma Science, v. 24, n. 3, p. 1188-1191, June 1996.

LAUX, T. G. SPENCE, C. H. KRUGER AND R. N. ZARE. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. Plasma Source Sci. Technol. 12 (2003) 125-138

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry. New York: Springer, 1992. 567p.

LUQUE, J; CROSDLEY, D. R. **LIFBASE**: J. Luque and D.R. Crosley, “LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.1.1) ”, SRI International Report MP 99-009 (1999).

M DANG VAN SUNG MUSSARD et al. Charge and energy transferred from a plasma jet to liquid and dielectric surfaces *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 424003.

MARABEZI, K Deslignificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar: Reações, Isolamento e Utilização de Ligninas. (Tese de Doutorado) Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2014.

MARIOTTI, D. et al. Gas temperature and electron temperature measurements by emission spectroscopy for an atmospheric microplasma *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 013307 1-8, jan. 2007.

MARIUS JASIŃSKI, JERZY MIZERACZYK, ZENON ZAKRZEWSKI. Stark broadening investigations of atmospheric pressure microwave torch plasmas. In: *Proceedings of the XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications*, Toulouse, França, 2004

MIRANDA F S Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando plasma em líquidos. (Dissertação de Mestrado) UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, 2013

MOON, S. Y.; CHOE, W.; KANG, B. K. A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 188-190, jan. 2004.

MOREAU, E. Airflow control by non-thermal plasma actuators. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, p. 605-636, jan. 2007.

N BALCON, A AANESLAND and R BOSWELL. Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon. *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007).

N. HAMMADI et al. Experimental investigation of the dielectric barrier discharge using design of experiments. *Scientia Iranica, Transactions D: Computer Science & Engineering and Electrical Engineering* 19 (2012) 836–840

N. N. MORGAN. Atmospheric pressure dielectric barrier discharge chemical and biological applications. *International Journal of Physical Sciences* Vol. 4 (13) pp. 885-892, December, 2009.

NATALIA YU BABAEVA¹, WEI TIAN² AND MARK J KUSHNER. The interaction between plasma filaments in dielectric barrier discharges and liquid covered wounds: electric fields delivered to model platelets and cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 235201.

NIST- National Institute of Standards and Technology. Disponível em <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD>. Acesso em Novembro 2016.

NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (920 Main Campus Drive, Venture Building II, Suite 400, Raleigh, NC 27695 (US) (All Except US). CUOMO J. J.; OLDHAM, C. J.; KING, M. R.). Processing Cellulosic Material Utilizing Atmospheric-Pressure Plasma. US, Pub. No.: WO/2007/136843, 20 nov. 2007; International Application No.: PCT/US2007/012098, may 18th 2007.

OLIVEIRA C, et al. Hyperthermal hydrogen atoms in argon-hydrogen atmospheric pressure microplasma jet. *Applied Physics Letters* 93, 041503 (2008).

OLIVEIRA, C Caracterização de micro-jatos RF de plasma em misturas Argônio-Hidrogênio, Argônio-Água e Argônio-Etanol. (Dissertação de Mestrado); Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2011.

PAWŁAT, J Electrical discharges in humid environments Generators, effects, application; Politechnika Lubelska Lublin 2013

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. Handbook of Plasma Processing technology – fundamentals, etching, deposition and surface Interactions, New Jersey, 1989.

S A NORBERG et al Atmospheric pressure plasma jets interacting with liquid covered tissue: touching and not-touching the liquid. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 475203

SCHULTZ-JENSEN, NADJA, et al. Plasma-Assisted Pretreatment of Wheat Straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol: 163, issue: 4, pages: 558-572, 2011.

SEKINE Y., URASAKI K., KADO K., MATSUKATA M., KIKUCHI E., Nonequilibrium Pulsed Discharge: A Novel Method for Steam Reforming of Hydrocarbons or Alcohols. *Energy and Fuels*, 18, 455 (2004).

SISMANOGLU, BOGOS NUBAR Caracterização de microplasmas anulares e tubulares. Aplicação em microjatos de plasma. 2005. 163f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. São José dos Campos,

SISMANOGLU, Estudo e caracterização de microplasmas luminescentes através da espectroscopia óptica de emissão. 2010. 200f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SISMANOGLU, et al. Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet. *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 1287–1293

SOUZA CORREA, J.A. Construção e caracterização de microtochas de plasma em radio-freqüência para misturas de argônio-hidrogênio. 2009. 189f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SOUZA-CORRÊA et al. Electric and spectroscopic properties of argon-hydrogen RF microplasma jets at atmospheric pressure *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 395203

SOUZA-CORRÊA, C. OLIVEIRA, J. AMORIM, Ozone decay on stainless steel and sugarcane bagasse surfaces. *EPJ. Applied Physics (Print)*, v. 63, p. 201311301, 2013.

SOUZA-CORRÊA, J. A et al.. Atmospheric Pressure Plasma Pretreatment of Sugarcane Bagasse: the Influence of Biomass Particle Size in the Ozonation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology (Online)*, 2013.

SOUZA-CORRÊA, J. A. et al. Atmospheric Pressure Plasma Pretreatment of Sugarcane Bagasse: The Influence of Moisture in the Ozonation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology (Online)*, 2013.

SOUZA-CORRÊA, J. A. et al. Decomposition of Lignin from Sugar Cane Bagasse during Ozonation Process Monitored by Optical and Mass Spectrometries. *The Journal of Physical Chemistry. B (1997 : Online)*, v. 117, p. 130307164214006-3119, 2013.

STOFFELS E, A J FLIKWEERT, W W STOFFELS AND G M W KROESEN. Plasma ne Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio) materials. *Plasma Sources Science and Technology*. 11 2002.

TATAROVA E, F. M. DIAS, E. FELIZARDO, J. HENRIQUES, C. M. FERREIRA, AND B. GORDITES, Microwave plasma torches driven by surface waves. *Plasma Sources of Science and Technology*. 17, p. 024004 1-7, may 2008.

TORRES, J. et al. Rapid Communication: an easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using stark broadening. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. L55-L59, jun. 2003.

ULRICH KOGELSCHATZ. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 1, March 2003 (2003)

V A NEMCHINSKY AND W S SEVERANCE. Plasma arc cutting: speed and cut quality. *Journal of Physics D: Applied Physics*.v 42 (2009).

YANGGUAS-GIL, K. FOCKE, J. BENEDKT, A. VON KEUDELL. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ mixtures. *Journal of Applied Physics* 101 (2007)

YANGUAS-GIL, A.; COTRINO, J.; GONZÁLES-ELIPE, R. Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric pressure: a critical approach. *Journal of Applied Physics*, v. 99, p. 033104 1-7, feb. 2006.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">TD</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">22 de dezembro de 2016</p>	3. REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/TD-047/2016</p>	4. N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">93</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Construção e caracterização de um reator de descargas elétricas em superfícies líquidas para tratamento de biomassa.			
6. AUTOR(ES): Carlos Alberto de Oliveira Filho			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Descargas elétricas sobre superfícies líquidas. 2. Espectroscopia de emissão. 3. Pré-tratamento de biomassa.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Descargas elétricas; Superfícies líquidas; Espectroscopia de emissão; Biomassa; Física de plasmas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <p style="text-align: right;">X Nacional Internacional</p> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Bogos Nubar Sismanoglu; coorientadora: Lúcia Vieira dos Santos. Defesa em 09/12/2016. Publicada em 2016.			
11. RESUMO: Com a motivação em melhorar a remoção da lignina de materiais lignocelulósicos, foi readequado um reator a plasma que opera sobre superfícies líquidas à pressão atmosférica. A descarga gerada no reator é uma descarga de barreira dielétrica (DBD). A solução base para a descarga gerada é composta por hidróxido de sódio e carbonato de sódio em partes iguais. A descarga gerada foi caracterizada a partir de seus parâmetros físicos e elétricos. Os parâmetros elétricos como corrente, tensão e potência foram obtidos a partir de um osciloscópio de alta resolução. Os parâmetros físicos como, densidade de elétrons e temperatura da descarga foram obtidos com base em técnicas de espectroscopia de emissão. A descarga gerada consome potência de 220 W, considerando a tensão aplicada de 45 kVpp e corrente de 21,28 mA em uma frequência de 10 kHz. Os valores determinados para a temperatura da descarga, temperatura eletrônica de excitação e densidade eletrônica foram: 831 K, 0,22 eV e $5,59 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ respectivamente. O reator foi aplicado em um tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com o intuito de remoção de lignina sem degradar os outros componentes. Os tempos de tratamento foram 15 minutos, 40 minutos, 80 minutos, 120 minutos e 180 minutos. As frações líquidas e sólidas resultantes do tratamento foram caracterizadas a partir de técnicas de espectrofotometria, absorção infravermelho, hidrólise ácida e técnicas de cromatografia líquida. A partir dos resultados da caracterização foi detectado a remoção de até 61,1 % da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar sem a degradação significativa de celulose e hemicelulose.			
12. GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;">(X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p>			