

INFLUÊNCIA DA INSTABILIDADE DO PLASMA NA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO E NA TEMPERATURA RADIAL.

Rafkat Toukhvatouline – rafkat@main.unijui.tche.br

Gerson Feldmann – feldmann@main.unijui.tche.br

Helio Bonadiman – helio@main.unijui.tche.br

Departamento de Física, Estatística e Matemática. Universidade de Ijuí - UNIJUÍ,
DeFEM, Rua São Francisco, 501, Cx.P. 560-987000-000-Ijuí-RS-Brasil

***Resumo.** Foi estudado o efeito de instabilidade da tocha do plasma na intensidade da raia espectral e na temperatura radial. Foram considerados dois casos limites: 1. O plasma estacionário no espaço, mas com pulsações de temperatura em cada ponto da tocha. 2. O eixo da tocha faz oscilações espaciais no sistema de coordenadas de laboratório. Para estes casos foram calculadas as intensidades laterais, radiais e as distribuições radiais da temperatura para a tocha com simetria cilíndrica. Os cálculos foram realizados para modelo estacionário e não-estacionário, em suposição que eles seguem a distribuição de Gauss. O efeito das pulsações na temperatura foi estudado para diferentes valores de desvio-padrão da posição do eixo da tocha e de temperatura. Os cálculos foram feitos para a raia espectral ArI 435,8 nm. Os resultados mostram que as pulsações dentro do plasma podem interferir nos resultados experimentais e ser a causa da diferença entre cálculos teóricos e medidas experimentais de temperatura.*

***Palavras-chave:** Espectrometria, Modelagem, Plasma, Pulsações*

1. INTRODUÇÃO

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que determina o estado físico de um gás. Para a determinação de diferentes características do plasma, como os coeficientes de condutividade, de calor, de viscosidade, as concentrações dos elétrons, íons, átomos, as velocidades de reação dos diferentes processos físico-químicos, as propriedades termodinâmicas, entre outras, é necessário conhecer a temperatura e sua distribuição espacial. A temperatura ou sua distribuição radial em uma tocha de plasma com simetria cilíndrica pode ser calculada utilizando as equações diferenciais de energia, de continuidade, de momentos linear e angular. Experimentalmente a temperatura radial, como regra, é determinada pelos métodos espectrométricos: método da raia absoluta, método das raias relativas e outros. Os cálculos teóricos e as determinações experimentais das temperaturas acontecem supondo que o plasma é estacionário no tempo e no espaço. Observa-se diferenças entre os cálculos teóricos da distribuição radial da temperatura e as medidas experimentais Montaser (1992) *et al*, Mostaghimi *et al*(1990, 1987), Pridmore-Brown(1970). Existem

diferentes tipos de explicações para estas diferenças, como, por exemplo, desvio do equilíbrio térmico local (ETL). Uma das causas para estas diferenças entre resultados teóricos e experimentais, que ainda não foi suficientemente estudada, é a instabilidade do plasma. Numerosas medidas das pulsações de arcos elétricos em geradores de plasma mostram que a tocha é não estacionária. Existem pulsações da tocha de plasma, corrente elétrica, velocidade, tensão, intensidade de radiação, (Dautov, 1994, Dautov *et al*, 1974, Planche et all, 1998). Por Dautov *et al* (1994, 1974) foram estudadas as pulsações espaciais do arco elétrico estabilizado e as pulsações da intensidade da radiação no gerador de plasma com arco estabilizado. O tratamento dos resultados experimentais mostraram que as pulsações seguem a distribuição de Gauss com o desvio-padrão relativo de 7 a 38 %.

A tocha de plasma ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) também é não estacionária. Os resultados de experimentos, Toukhvatouline *et al*, (1999) mostram que no plasma ICP-AES estão praticamente ausentes as pulsações espaciais, mas existe instabilidade temporária de radiação em cada ponto do plasma por causa da frequência de ordem de 27 MHz.

Estas pulsações influem nos resultados da determinação de intensidades laterais e com conseqüência na distribuição radial da temperatura pelos métodos espectroscópicos. O grau da instabilidade depende de diferentes fatores: dos parâmetros elétricos do circuito elétrico, turbulência do plasma e alguns outros. Resultados de pesquisas das pulsações em geradores de plasma mostram que as causas principais que influem na precisão da determinação da temperatura radial são os pulsações transversais da tocha do plasma e as pulsações da radiação do plasma. A frequência das pulsações transversais da tocha varia em um largo intervalo e pode atingir 10^5 Hz. Estas pulsações ocorrem com frequências maiores do que a resolução temporal dos equipamentos de leitura do plasma (10^{-4} s). Estes equipamentos fazem, então, leituras médias no tempo. Por isso os métodos convencionais da determinação da intensidade da radiação lateral do plasma com simetria cilíndrica apresentam resultados diferentes dos cálculos teóricos.

Neste trabalho é estudada a influência das pulsações do plasma sobre a distribuição radial da temperatura para o plasma com a simetria cilíndrica. Foram considerados dois casos limites das pulsações: 1. O plasma é estacionário no espaço, mas tem pulsações da temperatura em cada ponto dentro da tocha. 2. O eixo da tocha do plasma faz oscilações espaciais ao redor de um sistema de coordenadas imóvel.

2. PLASMA ESTACIONÁRIO

A temperatura da tocha do plasma oticamente fino em ETL com simetria cilíndrica pelo método da intensidade absoluta da raia espectral encontra-se com a aplicação das relações (Lokhte -Holtgreven, 1968)

$$\epsilon_v = \frac{1}{4\pi} A_n^m \frac{g_m}{Z} n_a e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu \quad (1)$$

$$I_v(x) = 2 \int_x^R \frac{\epsilon_v(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}, 0 \leq r \leq R \quad (2)$$

onde ϵ_v é a intensidade local da raia, $I_v(x)$ é a intensidade lateral, A_n^m é a probabilidade de passagem do nível energético m ao nível energético n , g_m é o peso estatístico do nível m , Z é a soma estatística, n_a é a concentração de átomos no plasma, E_m é a energia do nível m , k é

constante de Boltzmann, T é a temperatura, h é a constante de Planck, ν é a frequência, R é o raio da tocha. $I_\nu(x)$ é determinada experimentalmente, $\varepsilon_\nu(r)$ é determinada através da transformação da equação de Abel

$$\varepsilon_\nu(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (3)$$

As “Eq. (3) ou (2)” podem ser resolvidas numericamente. Na “Eq. (1)”, da temperatura dependem n_a e Z . Para o plasma onde existem somente os átomos de Ar uma vez ionizados, n_a é dada pela equação de estado (Lokhte -Holtgreven , 1968)

$$n_a(T) = \frac{p}{kT} + 2S(T) - 2\sqrt{S^2(T) - S(T)} \frac{p}{kT} \quad (4)$$

onde

$$S(T) = 4,83 \cdot 10^{23} \frac{Z_a}{Z_+} e^{-\frac{\chi}{kT}} \quad (5)$$

Aqui p é a pressão , k é constante de Boltzmann, χ é a energia da ionização, Z_a e Z_+ são as somas estatísticas para íons e átomos correspondentemente. Para o cálculo da soma estatística $Z(T)$ utilizamos a relação

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (6)$$

Os resultados de cálculos de $Z_a(T)$ e $Z_+(T)$ são apresentados na “Tabela 1”. Os valores do peso estatístico g_i e a energia de excitação E_i , para calcular as somas estatísticas, foram tomadas de Striganov e Sventitskii (1968). Os cálculos foram feitos para pressão $p=10^5 \text{ nm}$, no intervalo de temperaturas 8000K - 26000K.

Tabela 1. Os valores de Z_a e Z_+ em intervalo de temperatura 8000 - 26000 K para Ar

T, K	8000	9000	10000	11000	12000	13000	14000	15000	16000	17000
Z_a	1,000	1,000	1,000	1,001	1,002	1,007	1,018	1,041	1,083	1,157
Z_+	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,001	4,001

T, K	18000	19000	20000	21000	22000	23000	24000	25000	26000
Z_a	1,275	1,4547	1,7156	2,0790	2,568	3,206	4,018	5,027	6,256
Z_+	4,003	4,006	4,011	4,020	4,034	4,055	4,086	4,131	4,192

Para os cálculos da intensidade local da raia espectral em função da temperatura $\varepsilon_\nu(T)$ foi escolhida a raia espectral Ar I com o comprimento de onda $\lambda=415,8 \text{ nm}$ que freqüentemente é utilizada para determinação da temperatura. Os resultados dos cálculos no intervalo 8000 K – 16000 K estão apresentados na “Fig. 1” (curva 1).

3. PLASMA NÃO ESTACIONÁRIO. PULSAÇÕES DA TEMPERATURA

Dada a tocha de plasma com simetria cilíndrica e conhecida sua distribuição lateral da intensidade, admitimos que cada ponto da tocha tem pulsações da temperatura e elas seguem a lei de Gauss:

$$u(T - T_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T^2}} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\sigma_T^2}\right] \quad (7)$$

onde σ_T é o desvio padrão da temperatura. T_m é a temperatura média. Os valores médios da intensidade de radiação podem ser calculados da relação:

$$\varepsilon_v(T_m) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(T)u(T - T_m)dT, \quad (8)$$

onde $\varepsilon(T)$ é dado pela “Eq. (1)”. A integração da “Eq. (8)” pode ser feita no pequeno intervalo de temperaturas, pois $u(T)$ diminui rapidamente com o aumento da $(T - T_m)^2$. Na “Fig. 1” são apresentados os resultados do cálculo de $\bar{\varepsilon}_v(T_m)$, para $\sigma_T=1000$ K (2) e $\sigma_T=3000$ K (3) onde $\bar{\varepsilon} = \varepsilon / \varepsilon_{\max}$ é a intensidade relativa e ε_{\max} é a intensidade máxima.

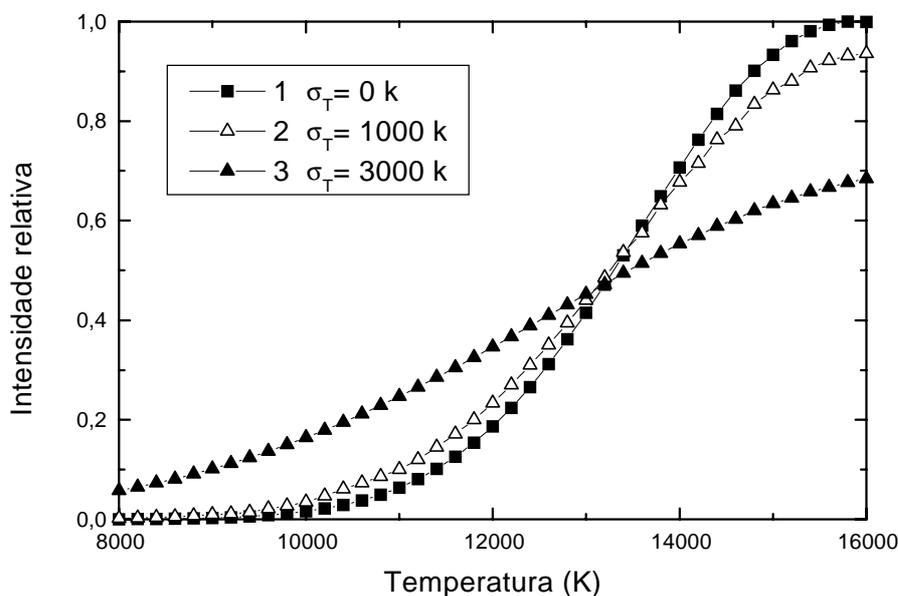


Figura 1. Intensidade relativa em função da temperatura para raia Ar I 415,8 nm em ausência (1) e presença de pulsações (2) $\sigma_T = 1000$ K e (3) $\sigma_T = 3000$ K.

A curva (1) neste gráfico corresponde à relação $\bar{\varepsilon}_v(T)$ [“Eq. (1)”] na ausência das pulsações. Pode-se ver deste gráfico que os valores reais ε diferem dos ε_m . Esta diferença depende das intensidades de pulsações σ_T e do intervalo de temperatura. Para a raia Ar I 415,8 nm a diferença entre ε_m e $\varepsilon_v(T)$ é maior no intervalo de temperaturas de 16000 K e

8000 K ($\sigma=3000$). Para determinar a distribuição radial da temperatura escolhemos a distribuição lateral da intensidade $I(x)$, observada pelo espectrômetro, na seguinte forma:

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x^2), \quad (9)$$

onde $I(0)$ é a intensidade no eixo da tocha e α é um coeficiente. Colocando “Eq. (9)” na “Eq. (3)” obtemos a intensidade radial $\varepsilon_v(r)$ e utilizando os resultados do cálculo de $\varepsilon_v(T)$ (“Fig.1”) foram determinados os valores de $\bar{\varepsilon}_v(r)$ relativos à ausência e à presença de pulsações no plasma. Os valores de $\bar{\varepsilon}_v(r)$ foram calculados para a temperatura no eixo da tocha de 8000 K, 12000 K e 16000 K. Os resultados dos cálculos para a temperatura no eixo de 12000 K são apresentados no “Tabela 2”, onde $\bar{r} = r/R$, $\bar{x} = x/R$.

Tabela 2. As intensidades radiais calculadas em ausência e presença de pulsações.

\bar{r}	$I(\bar{x})$	$\varepsilon_v(\bar{r})$	$\bar{\varepsilon}_v(\bar{r}), \sigma_T=0 K$	$\bar{\varepsilon}_v(\bar{r}) \cdot \sigma_T=1000 K$	$\bar{\varepsilon}_v(\bar{r}) \cdot \sigma_T=3000 K$
0	1	1,784	0,187	0,2333	0,346
0,05	0,975	1,740	0,182	0,229	0,343
0,1	0,904	1,614	0,169	0,215	0,335
0,15	0,798	1,425	0,149	0,195	0,322
0,2	0,670	1,196	0,125	0,171	0,305
0,25	0,535	0,955	0,100	0,143	0,284
0,3	0,406	0,725	0,075	0,114	0,261
0,35	0,294	0,524	0,055	0,091	0,236
0,4	0,202	0,36	0,037	0,072	0,211
0,45	0,132	0,235	0,025	0,052	0,185
0,5	0,082	0,146	0,015	0,033	0,161
0,55	0,048	0,087	0,009	0,022	0,139
0,6	0,027	0,049	0,005	0,013	0,118
0,65	0,015	0,026	0,003	0,009	0,1004
0,7	0,007	0,013	0,001	0,006	0,083
0,75	0,004	0,006	0,0006	0,003	0,070
0,8	0,002	0,003	0,0003	0,002	0,059
0,85	0,0007	0,0013	0,0001	0,001	0,055
0,9	0,0003	0,0005	5,38E-05	0,0007	0,053
0,95	0,0001	0,0002	1,89E-05	0,0006	0,052

As distribuições radiais da temperatura foram obtidas comparando os valores das colunas 4, 5 e 6 da “Tabela 2” com a curva 1 da “Fig. 1”. Os cálculos foram feitos para a temperatura no eixo da tocha de 8000 K, 12000 K e 15000 K, $I(0) = 1,0$ e $\alpha = 5,0$ e $10,0$; $\sigma_T = 1000 K$ e $3000 K$. Os resultados de cálculos para $\alpha=10,0$ são apresentados na “Fig. 2” (a, b e c). As curvas nesta figura são distribuições da temperatura (T) em ausência de pulsações (+) e em presença delas para $\sigma_T=1000 K$ (▲) e $3000 K$ (■). Na “Fig. 3” são apresentados os erros relativos da temperatura radial no plasma em presença de pulsações de temperatura $\{[T(r) - T_0(r)]/T_0(r)\}$ para as temperaturas no eixo $T_0 = 8000 K$ (“Fig. 3a”), $T_0 = 12000 K$ (“Fig. 3b”) e $T_0 = 15000 K$ (“Fig. 3c”).

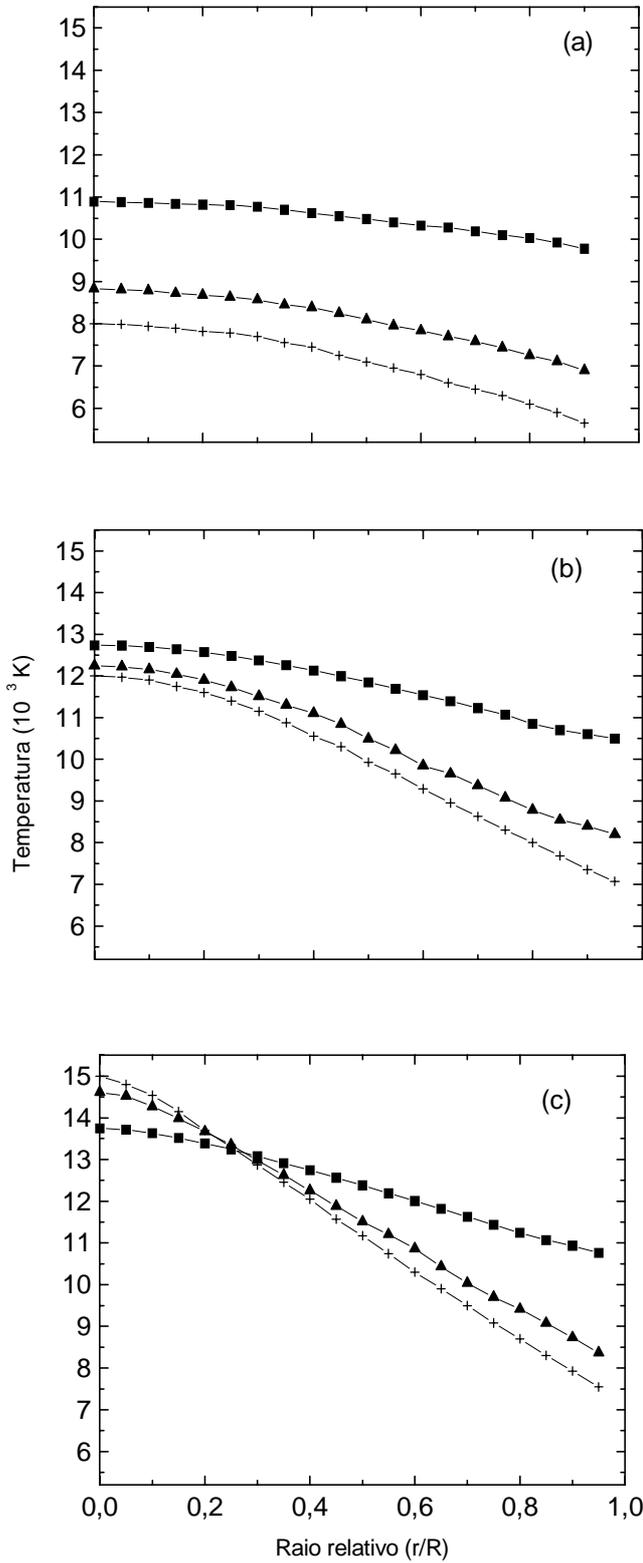


Figura 2. Distribuição radial de temperatura em ausência de pulsações (+) e em presença delas para $\sigma_T = 1000$ K (\blacktriangle) e 3000 K (\blacksquare), para a temperatura no eixo da tocha de 8000 K (a), 12000 K (b) e 15000 K (c).

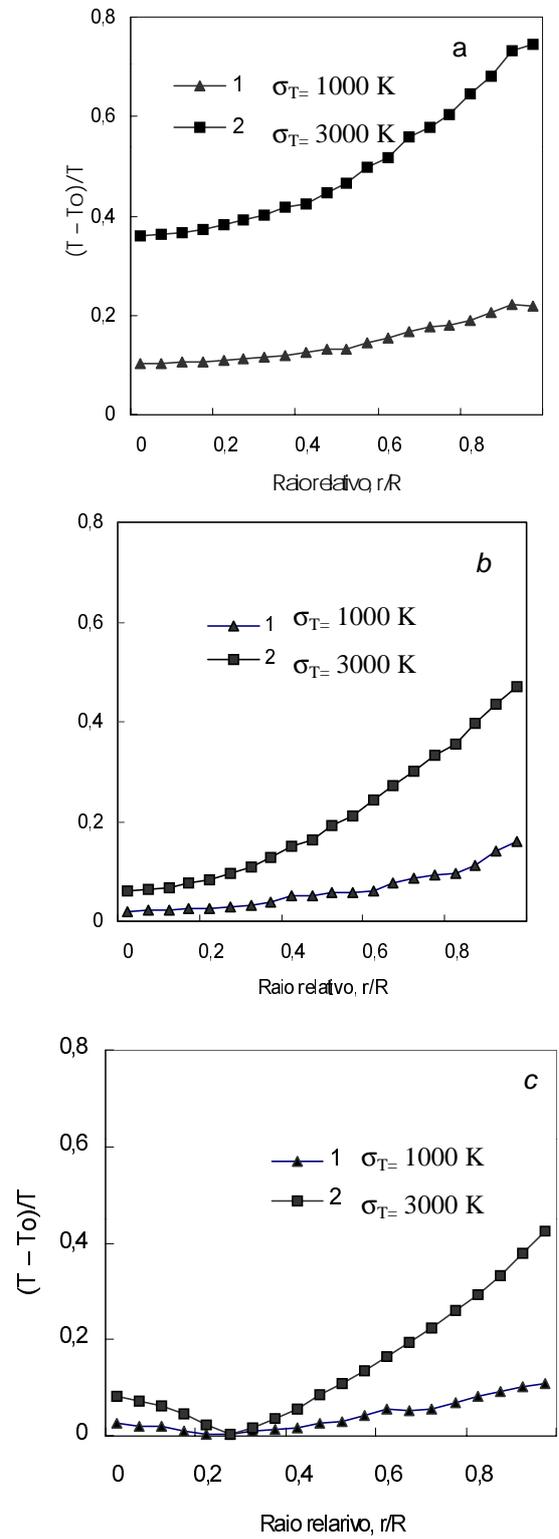


Figura 3. Os erros relativos da medida da temperatura radial em presença de pulsações da temperatura com $\sigma_T = 1000$ K (\blacktriangle) e $\sigma_T = 3000$ K (\blacksquare).

Observa-se, a partir destas figuras, que as pulsações podem ter grande influência na temperatura radial. Para as temperaturas no eixo da tocha de 8000 K (“Fig. 2a”) e 12000 K (“Fig. 2b”) as temperaturas medidas (▲ e ■) são maiores que as supostamente reais (+) (resultados do modelo sem presença de perturbações) em todo o intervalo de temperaturas. Para a temperatura no eixo de 15000 K (“Fig. 2c”) as pulsações diminuem com a temperatura perto do eixo e aumentam na periferia. Em presença de pulsações todas as curvas são mais preenchidas e diminuem, com o raio, de forma mais lenta.

Na “Fig. 3”, verifica-se que o erro relativo da temperatura radial depende de amplitude de pulsações σ_T e da temperatura no eixo da tocha. Por exemplo, para a temperatura no eixo $T_0 = 8000$ K, $\sigma_T = 3000$ K (“Fig.3a”) o erro relativo varia de 37 a 76%.

4. PLASMA NÃO ESTACIONÁRIO. PULSAÇÕES TRANSVERSAIS DA TOCHA.

Admitimos agora que a temperatura em cada ponto da tocha não varia com o tempo mas o sistema de coordenadas ligado com a tocha do plasma $x'o'y'$ faz oscilações transversais ao redor do sistema de coordenadas imóvel - xoy (“Fig. 4”).

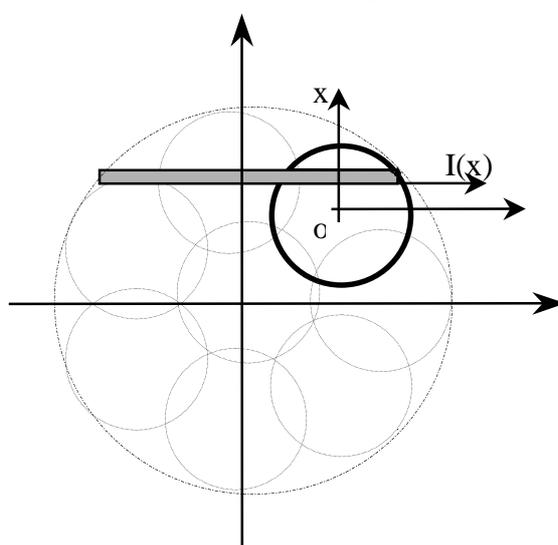


Figura 4. Esquema de posições sucessivas da tocha de plasma no sistema de coordenadas imóvel x e y .

Nesta figura a observação do plasma é na direção do eixo y . O valor da intensidade lateral da radiação observada (registrada) pelo espectrômetro $I(x)$ é ligado com a intensidade da radiação verdadeira (real) $I(x')$ pela equação integral

$$I(x) = \int_{-R}^R I(x')u(x-x')dx' . \quad (10)$$

Aqui $u(x-x')$ é a função da distribuição das oscilações do eixo da tocha do plasma. A “Eq. (10)” é a equação de Fredholm de primeira ordem. Para o caso particular foi obtido a solução exata da “Eq. (10)” (Toukhvatoulline e Feldmann ,1999). Neste trabalho nós determinamos a distribuição $I(x)$ conhecendo-se $I(x')$ e $\varphi(x-x')$. Admitiu-se, também, que a distribuição lateral $I(x')$ é dada na “Eq.(9)” e a distribuição das pulsações do eixo da tocha é Gaussiana. Os limites da integração da “Eq. (10)” podem ser trocados de $(-R, R)$ a $(-\infty, \infty)$ pois a radiação fora da tocha é igual a zero. A “Eq. (10)” então pode ser escrita na forma

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(0)e^{-\alpha x'^2} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x')^2}{2\sigma^2}} dx'. \quad (11)$$

Vamos determinar a distribuição radial da temperatura em presença das pulsações transversais do plasma de Ar medida pelo espectrômetro e a distribuição supostamente verdadeira. Esta distribuição é dada pela “Eq. (9). A solução da “Eq. (11)” é

$$I(x) = \frac{I(0)}{\sqrt{1+2\alpha\sigma_x^2}} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{1+2\alpha\sigma_x^2}\right). \quad (12)$$

Os cálculos foram feitos para $I(0)=1$, $\alpha=10$, $\bar{\sigma}_x = \sigma_x / R = 0,1; 0,2$ e $0,3$. O raio relativo (x/R) varia de 0 a 1,0. O gráfico das intensidades laterais, observada e supostamente real, é apresentado na “Fig. 5”.

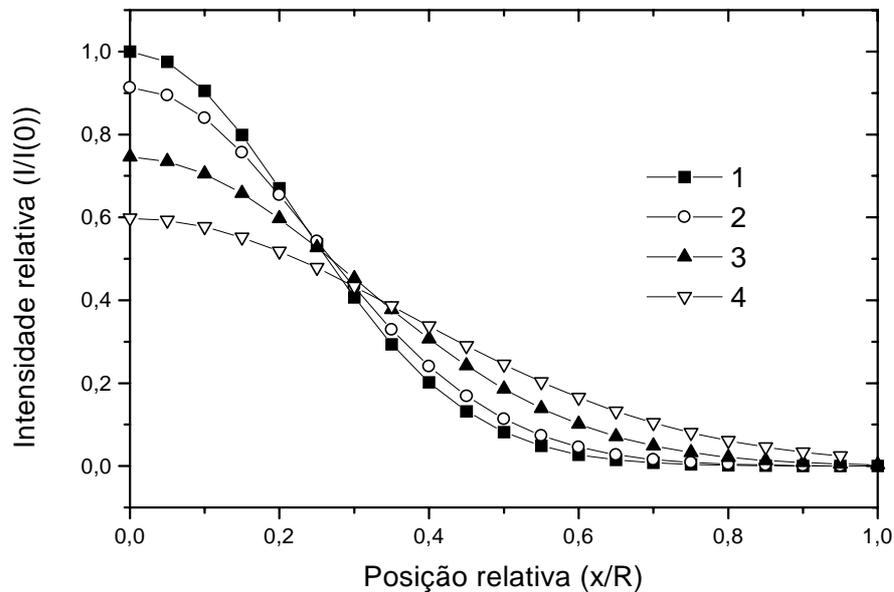


Figura 5. A distribuição das intensidades laterais supostamente real (1) e observada para $\bar{\sigma}_x = 0,1$ (2), $\bar{\sigma}_x = 0,2$ (3) e $\bar{\sigma}_x = 0,3$ (4).

Desta figura, pode-se ver que as oscilações diminuem a intensidade no eixo do plasma, ampliam o perfil da distribuição e aumentam a intensidade da radiação na periferia da tocha. O cálculo das intensidades radiais em presença de pulsações foram feitos através da transformação da equação de Abel [“Eq. (3)”]. Os resultados são apresentados na “Fig.6”. Para os cálculos da temperatura radial foram utilizados os resultados do cálculo da intensidade radial em função do raio relativo (“Fig.5”) e a dependência entre a intensidade local e a temperatura (curva 1 da “Fig. 1”). Os cálculos foram feitos para temperatura no eixo da tocha de 8000, 12000 e 15000 K, $I(0) = 1,0$ e $\alpha = 5,0$ e $10,0$ e $\bar{\sigma}_x = 0,1; 0,2$ e $0,3$. Os resultados para a temperatura no eixo 12000 K, $\alpha = 10,0$, $\bar{\sigma}_x = 0,1; 0,2$ e $0,3$ são apresentados na “Fig. 7”.

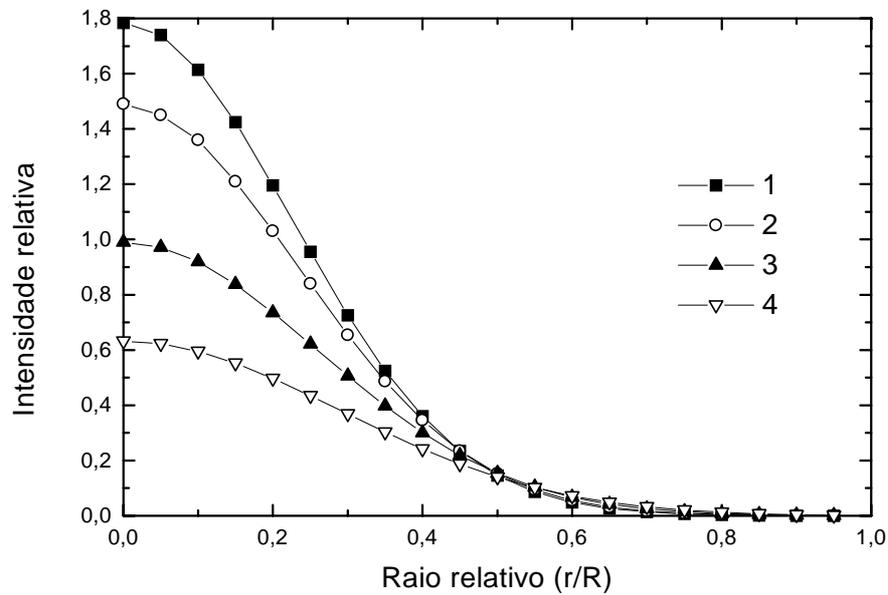


Figura 6. A distribuição das intensidades radiais verdadeira (1) e em presença de pulsações para $\bar{\sigma}_x=0,1$ (2), $\bar{\sigma}_x=0,2$ (3) e $\bar{\sigma}_x=0,3$ (4).

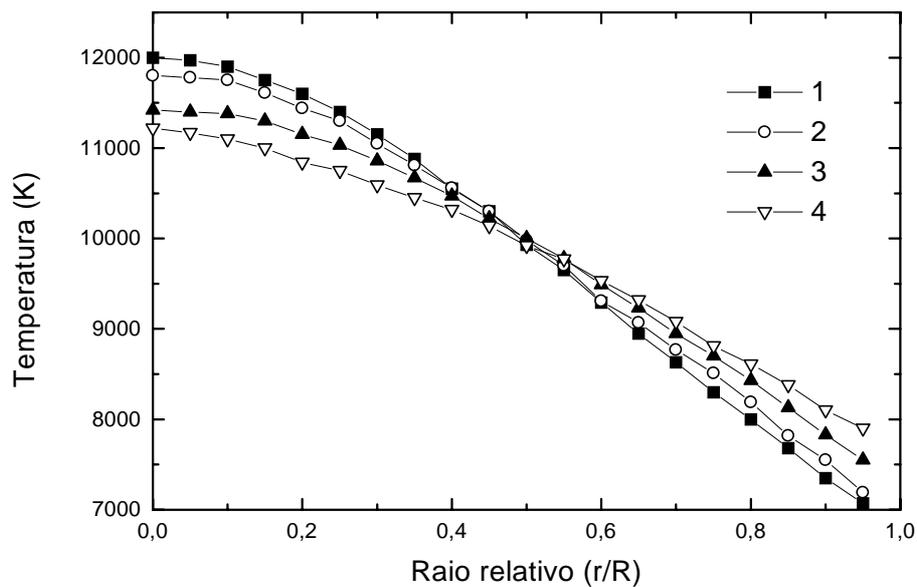


Figura 7. Distribuição radial de temperatura verdadeira (1) e em presença de pulsações para $\bar{\sigma}_x=0,1$ (2), $\bar{\sigma}_x=0,2$ (3) e $\bar{\sigma}_x=0,3$ (4).

Pode-se ver deste gráfico que as pulsações transversais influem na temperatura radial. No eixo existe diminuição da temperatura e espalhamento da distribuição e, na periferia, a temperatura é mais alta que a temperatura real.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÃO.

Pode-se ver das “Fig. 2 e 3” que as pulsações da temperatura da tocha de plasma tem grande influência na distribuição radial da temperatura. Esta influência depende da

intensidade das pulsações σ_T . Com o aumento de σ_T também aumenta o erro na determinação da temperatura. Para as temperaturas no eixo da tocha de 8000 K e 12000 K as temperaturas medidas (\blacktriangle e \blacksquare) são maiores que as supostamente reais em todo o intervalo de temperatura. Para a temperatura no eixo de 15000 K as pulsações diminuem a temperatura perto do eixo e aumentam na periferia. Em presença das pulsações todas curvas mais são preenchidas e elas diminuem, com raio, mais lenta. O erro na determinação da temperatura pode atingir 3000 K no eixo da tocha e 4000 K na periferia. A análise das pulsações espaciais da tocha de plasma mostram que elas também influem nos resultados da determinação da distribuição da temperatura pelos métodos espectrométricos. O erro nas medidas depende da intensidade das pulsações transversais. Pode-se ver da “Fig. 5”, que as pulsações espaciais da tocha do plasma provocam a diminuição da intensidade da raia no eixo da tocha, o perfil da distribuição lateral é mais uniforme e na periferia da plasma a intensidade observada é maior que a supostamente verdadeira. Da “Fig. 6” podemos ver que temperatura determinada pelo método espectrométrico pode ser diferente da real. No eixo, com regra, a temperatura real é mais alta que a determinada experimentalmente; o perfil é mais ampliado e, na periferia, a temperatura real é mais baixa que a determinada pelo método espectrométrico.

Os resultados deste trabalho podemos concluir que as pulsações espaciais da tocha de plasma e as pulsações da temperatura podem influir bastante na precisão da determinação da intensidade lateral da radiação do plasma pelo método espectrométrico que mede os valores médios no espaço e no tempo.

REFERÊNCIAS

- Dautov G. *Investigations and Design of Thermal Plasma Generators*. Cambridge Interscience Publishing, 1994
- Dautov G, Toukhvatouline R, Zaliyalov N (1974) Procedures of the XX International Colloquium on Atomic and Molecular Spectroscopy, Prague.
- Montaser A, Golightly DW (1992) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd Edition, VCH Publishers, New York Weinheim Cambridge.
- Lochte-Holtgreven WL (1968) *Plasma Diagnostics*, North-Holland, Amsterdam.
- Mostaghimi J, Boulos MI (1990) *J Appl Phys*: vol.68, pp. 2643-2648.
- Mostaghimi J, Proulx P, Boulos MI (1987) *J Appl Phys*: vol. 61, pp. 1753-1760.
- Planche M P, Coudert J F and Fauchais P,(1998) *Plasma Chem. Plasma Process.* **18**, 263-283
- Striganov AR, Sventitskii MS (1968) *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, IFI / Plenum, New York.
- Toukhvatouline R, Feldmann G, Bonadiman H, Pieniz M. (1999), 20 Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering. CD-ROM, pp. 01501-01512.
- Toukhvatouline R, Feldmann G, Fresenius J *Anal Chem* (1999) vol.364, pp. 517-520.

Abstract. The model of plasma torch with cylindrical symmetry in the presence of temperature oscillations and of space pulsations was studied. Starting from the lateral radiations, we calculated the radial distributions of the temperature for the stationary and not stationary plasma. The effect of the pulsations was studied for different standard-deviation values of the position of the axis and of temperature. The calculations were made for the spectral line Ar I 435,8 nm. The results show that the pulsations of the plasma can influence significantly the experimental results and they can be the cause of differences between the theoretical calculations and the experimental measures monts.