

LUCAS JOSÉ DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MICROPLUMAS PARA
TRATAMENTO DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)**

Lucas José da Silva

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MICROPLUMAS PARA
TRATAMENTO DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Mestre em Ciências.

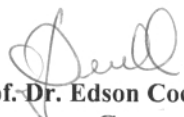
Orientador: Milton Eiji Kayama

LUCAS JOSÉ DA SILVA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM CIÊNCIAS”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

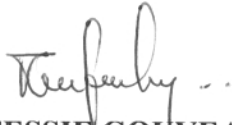
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MILTON EIJI KAYAMA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Unesp-Feg


Prof.ª Dr.ª TESSIE GOUVEA DA CRUZ
UFRRJ/Campus de Seropédica

Julho de 2015

DADOS CURRICULARES

Lucas José da Silva

NASCIMENTO	20.01.1981 - PIQUETE / SP
FILIAÇÃO	Antônio Porfírio da Silva Maria Auxiliadora Ramos da Silva
2010/2011	Curso de Especialização em Design Instrucional em EAD virtual – Universidade Federal de Itajubá.
2003/2007	Curso de Graduação em Física – Licenciatura na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP.

de modo especial, à minha amada, Clara, que esteve sempre comigo em todos os momentos me apoiando e me impulsionando à nunca desistir, à minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, ou simplesmente à energia universal por de trás de todos os seres vivos. Agradeço pela minha inteligência, minha motivação, minha família, meu esforço, minha resiliência e meus amigos,

ao meu orientador, Prof. Dr. Milton Eiji Kayama que me aceitou como aluno mesmo em decorrência de uma rotina pesada de trabalho, sempre me auxiliando de todas as maneiras. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, este trabalho apresentado seria impossível,

aos professores do grupo de plasma da FEG/UNESP, em especial ao Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov, Prof. Dr. Vadym Prysiashnyi, Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda e Prof. Dr. Mauricio Antonio Algatti sempre dispostos a ajudar orientando o trabalho,

à minha namorada Clara Castro Nunes e seus pais, Maria de Fátima Castro e Claudio Nunes pelo apoio incondicional em todos os momentos de dificuldade, sempre me incentivando a ir até o fim,

aos estudantes de engenharia do grupo de plasma, em especial ao Alan W.F. Andrade, companheiro de início de trabalho e ao André B. Laraia, companheiro de final de trabalho, que ajudaram muito nas análises e dispositivos da parte elétrica,

à minha mãe pelo suporte e carinho em todos os momentos e aos meus amigos pelo incentivo à aprender cada vez mais,

aos funcionários da Seção de Pós-graduação e da Biblioteca da FEG/UNESP pelos esclarecimentos em todos os momentos.

“Grandes poderes trazem grandes responsabilidades,
portanto, se quer conhecer realmente a essência do homem
dê poder à ele.”

Autor desconhecido

SILVA, L. J. **Desenvolvimento e aplicação de microplumas para tratamento de politereftalato de etileno (PET)**. 2015. 72 f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um dispositivo de geração de microdescargas de plasma operando à pressão atmosférica, sua caracterização e aplicação no tratamento de superfície polimérica. A microdescarga é produzida entre uma agulha e um eletrodo externo na forma de um cilindro. A agulha e o cilindro são dispostos coaxialmente com um capilar de borossilicato ou quartzo entre os mesmos. O sinal usado para excitar a descarga tinha a forma senoidal na frequência de 37 kHz. Estas microdescargas produziram plumas de plasma na extremidade da agulha. Medições da tensão de ruptura mostraram regimes distintos conforme a posição axial do cilindro em relação à agulha. Simulações com circuitos mostraram diferentes circuitos equivalentes ao dispositivo de microdescarga conforme esta posição relativa entre os eletrodos. Utilizando estas plumas no tratamento de superfícies de PET verificou-se redução do ângulo de contato com o tratamento que atinge um mínimo para tempos de 10 s. O ângulo de contato para diferentes posições em torno do ponto de tratamento foi ajustado à curvas baseadas em funções gaussiana e lorentziana. Isto possibilitou verificar o aumento da área tratada com o fluxo do gás quando a tensão na descarga se torna elevada. Para pluma de diâmetro menor que 1 mm o tratamento se estendeu em até 6 mm devido a dinâmica do gás da pluma. O dispositivo se mostrou confiável e com tratamento reprodutível na modificação das propriedades da superfície de materiais.

PALAVRAS-CHAVE: Microdescargas. Plasma. Pluma. Tensão de Ruptura. Capilar. Ângulo de contato. PET.

SILVA, L. J. **Development and application of micro plumes to polyethylene terephthalate (PET) treatment.** 2015. 72 f. Master Dissertation (Master in Science) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

This work describes the development and characterization of a microplasma jet device operating at atmospheric pressure and its application on the treatment of a polymeric surface. The micro discharge was produced between a needle and a coaxial cylindrical electrode with a borosilicate or quartz capillary between them. The discharge occurs in a small gap between the capillary and the needle and a plasma plume is produced at the tip of the needle. The signal used to excite the discharge was sinusoidal at frequency of 37 kHz. Breakdown voltage measurement showed distinct regimes according to the axial position of the cylinder relative to the needle. Simulations showed different equivalent circuits for the device according to the relative position between the electrodes. The plasma plumes were used to treat PET surfaces. It was observed the reduction of the contact angle with the treatment time that saturates around 10 s. The contact angle measurements at different positions around the treatment point were fitted using Gaussian and Lorentzian functions in order to estimate the diameter of treated circular area around the contact point of the plume with the surface. It was observed an increase of the treated area with the flow rate gas particularly at high applied voltage. Diameter up to 6 mm was achieved for plasma plumes with diameter smaller than 1 mm due to gas dynamic effects. The repeatability on the treatment showed that the plasma jet is reliable to modify surface properties of materials.

KEYWORDS: Microdischarges. Plasma. Plume. Breakdown. Capillary. Contact angle. PET.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Gráfico da tensão de ruptura V_B em função do produto $p.d$ para diferentes gases	21
Figura 2.2	- Gráfico da variação do potencial e da densidade das partículas na região da bacia ($x < x_b$).....	22
Figura 2.3	- Gráfico dos regimes de descarga elétrica segundo a voltagem da descarga V_d e a corrente de descarga I_d	23
Figura 2.4	- Descarga DBD com (a) um e (b) dois dielétricos e circuitos equivalentes onde C_P e C_D são as capacitâncias associadas, respectivamente, ao plasma e dielétrico.....	24
Figura 2.5	- Esquemas de jatos de plasma do tipo (a) DFE; (b) DBD; c) DBD-like e (d) SE.....	26
Figura 2.6	- Representação esquemática do ângulo de contato θ medido entre o plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido..	27
Figura 2.7	- Esquema de atuação de forças em espécies químicas no interior e na Superfície de um determinado material	27
Figura 2.8	- Representação do ângulo de contato θ para uma gota de água em uma superfície (a) hidrofílica e (b) hidrofóbica	29
Figura 3.1	- Esquema de ligação entre os componentes para produção da pluma de plasma.....	30
Figura 3.2	- (a) Conversor de ponte completa; (b) Amplificador de transformadores em cascata	32
Figura 3.3	- Vista do corte do esquema do microjato de plasma	33
Figura 3.4	- (a) Esquema de encaixe entre os componentes do dispositivo de microjato em 2D; (b) em 3D	33
Figura 3.5	- Esquema elétrico de medição do plasma	34
Figura 3.6	- Sinais da tensão de pico a pico V e corrente elétrica i para uma microdescarga de hélio na frequência de 37 kHz.....	35
Figura 3.7	- Esquema de medição da corrente elétrica pela pluma de plasma e pelo catodo	35
Figura 3.8	- Sinais de corrente transferida (no resistor de 47Ω) e de corrente no catodo (resistor de 470Ω).....	36
Figura 3.9	- Esquema de obtenção da potência média da descarga de plasma	37

Figura 3.10 - Esquema de encaixe entre os eletrodos e o tubo capilar para a ponteira simples	37
Figura 3.11 - (a) Foto da pluma de plasma de argônio na tensão de pico a pico de 6,5 kV para um capilar de 9 mm de quartzo; (b) Sistemática de obtenção do comprimento da pluma de plasma.....	38
Figura 3.12 - Distâncias envolvidas entre as partes do esquema de tratamento de polímeros por plasma	40
Figura 3.13 - Medição do ângulo de contato para as amostras PET	41
Figura 3.14 - Varredura Linear de amostras PET a partir do ponto central.....	42
Figura 3.15 - Tratamento por varredura de amostras PET utilizando micropluma de plasma.....	43
Figura 3.16 - Ajuste dos pontos experimentais a uma função tipo (a) gaussiana com Chi-quadrado reduzido igual a 0,997 e (b) lorentziana com 13,8	44
Figura 4.1 - Defasagem entre os sinais de tensão e corrente no dispositivo de microjato..	46
Figura 4.2 - Comportamento da corrente com a frequência para o dispositivo de microjato para tensão de pico $V_p = 600$ V	47
Figura 4.3 - Circuito equivalente do dispositivo de microjato	47
Figura 4.4 - Sinais da voltagem aplicada v_A e da voltagem v_C no capacitor para diferentes posições z do anodo em relação à extremidade do anodo (agulha): (a) $z = -6,0$ mm, (b) $z = 2,0$ mm e (c) $z = 6,0$ mm. A seta vertical em cada gráfico mostra o instante da ruptura dielétrica.....	49
Figura 4.5 - Voltagem de ruptura V_B em função da posição do catodo em relação à extremidade do anodo	50
Figura 4.6 - Circuito equivalente para $z < 0$ para ruptura do meio ocorrendo entre os instantes t_1 e t_2	50
Figura 4.7 - Fotografias das plumas de plasma de He para tubo de capilar de 6 mm de comprimento e vazão de 2,56 L/min para diversas tensões pico a pico.....	52
Figura 4.8 - Fotografias das plumas de plasma de Ar para tubo de capilar de 6 mm de comprimento e vazão de 0,4 L/min em função da tensão pico a pico.....	53
Figura 4.9 - Variação do comprimento L da pluma de He e Ar para diferentes potências P em um tubo capilar de comprimento 6mm	53
Figura 4.10 - Variação do comprimento da pluma L de Ar com a potência P da descarga para diferentes comprimentos de capilares	54

Figura 4.11 - Variação do comprimento L da pluma de Ar com a potência aplicada P para diferentes valores de vazão do gás	56
Figura 4.12 - Gráfico da variação do ângulo de contato no ponto de tratamento como o tempo	57
Figura 4.13 - Gráfico da variação do ângulo de contato θ com a posição R da área tratada para duas vazões diferentes na tensão de pico a pico de 4,9 kV	58
Figura 4.14 - Gráfico da variação do diâmetro da área tratada ΔR com a tensão de pico a pico aplicada V_A para diferentes vazões de gás.....	59
Figura 4.15 - Gráfico da variação do ângulo de contato θ em função da posição R com plasma para diferentes valores de voltagem.....	60
Figura 4.16 - Gráfico da variação do diâmetro da área tratada ΔR com a vazão F do gás para diferentes valores de tensão de pico a pico aplicada.....	61
Figura 4.17 - (a) Gráfico da variação do diâmetro ΔR da área tratada com a potência P da descarga e curva ajustada com $\text{Chi}=2,1$; (b) Variação da potência da descarga com a tensão de pico a pico.....	62
Figura B1 - Gráfico da variação do número de Reynolds Re com o fluxo de gás He no interior dos tubos.....	72
Figura B2 - Gráfico da variação do número de Reynolds Re com o fluxo de gás Ar no interior dos tubos.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação de plasma com valores da temperatura eletrônica T_e , iônica T_i e densidade de partículas n	20
Tabela 2.2 – Valores dos parâmetros de DPA's	24
Tabela A1 – Propriedades do Politereftalato de Etileno (PET).....	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	18
2.1	PLASMA	18
2.1.1	Tensão de ruptura e curva de Pashen.....	20
2.1.2	Bainha	21
2.1.3	Descarga em pressão atmosférica (DPA).....	23
2.1.3.1	Descarga por barreira dielétrica.....	24
2.1.3.2	Jatos de plasma	25
2.2	ÂNGULO DE CONTATO	27
3	PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIAS.....	30
3.1	ESQUEMA DE GERAÇÃO DE PLASMA E SUAS CARACTERÍSTICAS	30
3.1.1	Fonte de tensão.....	31
3.1.2	Dispositivo de microjato de plasma	32
3.1.3	Esquema elétrico do dispositivo de microdescargas de plasma	34
3.1.4	Potência da descarga de plasma	36
3.1.5	Ponteira simples e esquema de obtenção do comprimento da pluma de plasma	37
3.2	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PET POR MICRODESCARGAS DE PLASMA	38
3.2.1	Preparação das amostras PET	39
3.2.2	Esquema de tratamento no ponto por microdescargas de plasma	39
3.2.3	Medida do ângulo de contato θ para politereftalato de etileno (PET).....	41
3.2.3.1	Medida do ângulo de contato θ em linha para as amostras PET	42
3.2.3.2	Medida do ângulo de contato θ por varredura para as amostras PET	43
3.3	MEDIÇÕES FORA DO PONTO DE TRATAMENTO	44
4	RESULTADOS E ANÁLISE.....	46
4.1	CARACTERÍSTICAS DO DISPOSITIVO ELÉTRICO DE GERAÇÃO DE MICRODESCARGAS DE PLASMA	46
4.2	TENSÃO DE RUPTURA DIELÉTRICA DO GÁS	48
4.3	CARACTERÍSTICAS DE EMISSÃO ÓTICA.....	51

4.3.1	Análise do comportamento da pluma de He e Ar em função da potência da descarga para um capilar de comprimento 6 mm.....	51
4.3.2	Análise do comportamento da pluma de argônio em função da potência Da descarga para diferentes comprimentos de capilares.....	54
4.3.3	Análise do comportamento da pluma de argônio em função da potência da descarga para diferentes vazões de gás	55
4.4	MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO	56
4.4.1	Análise da molhabilidade em água de uma amostra PET em função do tempo de tratamento	57
4.4.2	Análise da dimensão da área tratada ΔR para diferentes vazões de gás com a tensão de pico a pico aplicada.....	58
4.4.3	Análise da dimensão da área tratada ΔR para diferentes valores de tensão de pico a pico aplicada em função da vazão do gás	60
4.4.4	Comportamento da área tratada com a potência da descarga.....	62
5	CONCLUSÃO.....	63
	REFERÊNCIAS.....	65
	APÊNDICE A - MATERIAIS	69
	APÊNDICE B – NÚMERO DE REYNOLDS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Os estudos de descargas elétricas e plasmas se aprofundaram em meados do século XX se revelando uma grande área da ciência aplicada. Assim, enquanto a União Soviética criou uma escola de estudo de descargas elétricas em arco que levariam à criação das chamadas tochas de plasmas, na Europa e América o plasma se tornou uma ferramenta de vital importância no tratamento de superfícies permitindo assim, o desenvolvimento da indústria de microeletrônica e outras áreas afins. Em decorrência dessa evolução, diversos dispositivos de geração de plasmas surgiram, dentre eles, os que produzem plasmas em pressão atmosférica (plasmas não térmicos). São utilizados principalmente no tratamento de superfícies devido à sua capacidade de modificar morfologicamente e quimicamente as superfícies, por exemplo, de materiais poliméricos.

Atualmente, os dispositivos de microdescargas de plasma operando à pressão atmosférica são objetos de estudo de grande parte da comunidade científica, de diversas áreas da ciência aplicada, como física, química e engenharia, pois o plasma gerado nesses tipos de dispositivos não necessitam de uma câmara de vácuo, bem como, condições especiais de funcionamento do aparato experimental, o que propicia um custo relativamente baixo se comparado à outros dispositivos.

Muitos são os dispositivos capazes de gerar plasmas à pressão atmosférica, dentre eles, se destacam os chamados jatos de plasmas à pressão atmosférica (JPPA) que geram plumas ou jatos de plasmas em um estado de não-equilíbrio térmico. Diversos arranjos e configurações podem ser utilizados para a geração deste tipo de plasma à pressão atmosférica. Um dispositivo típico de jato de plasma consiste em fluir um gás (argônio, hélio, nitrogênio, ar ou até mesmo uma mistura entre eles) por um eletrodo (geralmente uma agulha oca) que será submetido à uma tensão DC ou AC por onde irá se propagar o jato de plasma.

Tal eletrodo é revestido coaxialmente de um capilar feito de um material dielétrico (quartzo, borossilicato, ou outro) e eventualmente este é acoplado à outro eletrodo (um anel metálico) que envolve o dielétrico. No caso do uso de uma fonte AC (a qual foi utilizada neste trabalho) a faixa de frequência pode variar de hertz (Hz) até megahertz (MHz) podendo o regime da descarga transitar de uma descarga luminescente (*glow*) até arco (*arc*).

Os dispositivos do tipo JPPA's baseiam-se em descargas fracamente ionizadas (KIM, 2012) e a intensidade de suas emissões são relativamente baixas se comparadas com plasmas criados à baixa pressão em câmaras de vácuo, por exemplo. Vários termos podem ser utilizados para descrever o plasma gerado pelos dispositivos JPPA's: jatos, plumas ou ainda,

projéteis de plasma, onde diversos fatores devem ser levados em consideração a fim de se determinar as melhores condições para a aplicação do plasma gerado, como, densidade das partículas do plasma, fluxo de gás utilizado, frequência do dispositivo de tensão AC, temperatura das partículas, principalmente dos elétrons (mais energéticos e mais leves), pressão, entre outros.

Uma das várias aplicações das plumas de plasma consiste na modificação da superfície de polímeros, como do tereftalato polietileno (PET), polipropileno (PP), entre outros. O PET por si só apresenta dificuldades de adesão devido à características intrínsecas do material (tensão superficial e existência de material oligomérico) (GALEMBECK, 1991) e apresenta uma baixa energia de superfície (ZHI, 2004) onde propriedades como: hidrofilicidade, adesividade e printabilidade não são adequadas para a aplicação na indústria, principalmente na eletrônica.

O uso de plumas de plasma no tratamento de superfícies do PET possibilita a adequação deste à um grande número de adesivos e tintas dispensando a necessidade de produtos especiais, por exemplo, pois não provoca mudanças químicas e físicas destrutivas, mas promove mudanças químicas e morfológicas superficiais; além disso, o custo de operação é relativamente baixo se comparado à outros dispositivos similares que utilizam reatores com câmaras de vácuo e condições especiais de operação. Portanto, o tratamento com plumas de plasma não necessita de condições especiais, apresenta um custo baixo e é eficaz na modificação da molhabilidade do PET em água de forma não destrutiva.

Em virtude da grande variedade de possibilidades e configurações, bem como, do número de variáveis que podem influenciar a geração da pluma e seu comportamento, vários dispositivos (protótipos de microjatos) foram testados, bem como, diversos materiais e configurações até que se chegasse ao aparato utilizado neste trabalho, que tem como objetivo o desenvolvimento de um dispositivo de geração de microdescargas (plumas de plasma) à pressão atmosférica utilizando gases nobres (He e Ar) e uma fonte de tensão AC operando na frequência de kilohertz.

O dispositivo de microjato de plasma consiste basicamente de dois eletrodos, uma agulha (anodo) a qual é acoplada um capilar de quartzo ou borossilicato e um anel (catodo) metálico que envolve o capilar externamente. Os sinais de corrente e tensão através do dispositivo serão obtidos através de um osciloscópio e a potência da descarga de plasma será obtida através da dos sinais da tensão e corrente de pico a pico. Serão analisadas as plumas de plasma geradas em função da vazão do gás utilizado, tipo de gás e potência do plasma. Com o plasma gerado amostras de tereftalato polietileno (PET) serão tratadas e caracterizadas por

meio da medida do ângulo de contato a fim de verificar seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, bem como, a dimensão da área tratada e a variação desta com os parâmetros do plasma para futuras aplicações.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – PLASMA

Eventualmente, o plasma pode ser descrito por “muitos” como “o quarto estado da matéria”, sendo o sucessor dos estados sólido, líquido e gasoso. De fato, esta definição não é muito adequada, pois durante a passagem de um de um gás para o estado de plasma não há uma mudança de fase bem definida, assim para com os demais estados, e portanto, o plasma pode ser considerado um estado distinto da matéria, pois descreve uma grande variedade de substâncias neutras que contêm sempre um grande número de partículas livres (elétrons e íons) que se interagem e exibem um comportamento coletivo em função das forças de Coulomb de longo alcance, podendo haver, partículas livres não carregadas ou neutras, como átomos e/ou moléculas (LIEBERMAN, 1994) e também alguns aglomerados, monômeros e cadeias de macromoléculas sob determinadas condições.

O termo plasma foi utilizado pela primeira vez pelo físico americano, Irving Langmuir no ano de 1928, quando estudava descargas elétricas em gases. A palavra plasma tem a sua origem no grego, que significa material moldável e é utilizada em medicina para designar perturbação ou estado não distinguível. Mais tarde, tal definição se estendeu por toda a matéria, na qual átomos e/ou moléculas estão parcialmente ou totalmente ionizadas, onde o grau de ionização do plasma varia consideravelmente de acordo com a sua obtenção e aplicabilidade. Langmuir é um dos nomes de maior destaque na física de plasmas, especialmente pela criação da técnica de sonda eletrostática (sonda de Langmuir) utilizada para obtenção de alguns parâmetros do plasma como densidade e temperatura eletrônica.

As formas normais em que a matéria se apresenta ao redor de nós são sólidos, líquidos e gases. No entanto, na ionosfera, a aproximadamente 60 km da superfície da Terra a matéria se apresenta na forma de um gás composto de íons, elétrons e partículas neutras. A interação entre as partículas carregadas ocorre através de campo elétrico que agem a distâncias relativamente grandes se comparada a dimensões da partícula carregada. Isto reduz a individualidade das partículas fazendo com que ocorra uma interação maior e uma ação ou reação coletiva a uma perturbação neste meio. (BITTENCOURT, 1979).

Uma perturbação criada em um ponto no plasma faz com que as cargas na sua vizinhança oscilem a uma frequência natural. Esta oscilação tem uma frequência dada por:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

onde n_e é a densidade dos elétrons, $e=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ é a carga elementar do elétron, $\epsilon_0 = 8,87 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ sendo a permissividade elétrica no vácuo e m_e a massa do elétron.

O período de oscilação natural do plasma (inverso da frequência) é um parâmetro de tempo significativo com o qual se pode quantificar o mecanismo de tendência da destruição do movimento coletivo dos elétrons. Dessa forma, o tempo das colisões entre as partículas carregadas e as neutras deve ser superior ao período de oscilação do plasma a fim de garantir a existência do mesmo, ou seja:

$$\omega_{pe} \cdot \tau > 1 \quad (2.2)$$

onde τ é o tempo das colisões entre as partículas carregadas e as neutras.

Enfim, deve-se ter uma densidade de partículas neutras limitadas a fim de garantir que tais colisões sejam menos frequentes. O plasma pode ser produzido no laboratório devido à ionização de um gás. Um feixe de luz intenso concentrado em um pequeno volume pode provocar a ionização do gás no seu interior, por exemplo, utilizando um feixe de luz energético. O método mais usado para provocar esta ionização é através de uma descarga elétrica. No processo, elétrons são acelerados por um campo elétrico aplicado por uma fonte externa que colidindo com partículas neutras provocam a geração de íons e elétrons (ROTH, 1995). Esta reação é descrita na forma:



onde A é a partícula neutra, A^+ o íon e e o elétron.

A energia das partículas A , A^+ e e varia conforme o sistema em que o plasma é produzido. Ao invés desta energia ser expressa em joule (J) utiliza-se elétron-volt (eV) onde $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$. Com $kT = 1 \text{ eV}$, onde $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann e T a temperatura obtemos $T = 11600 \text{ K}$. Assim usamos a conversão $11600 \text{ K} \leftrightarrow 1 \text{ eV}$.

Os diversos tipos de plasma são classificados em plasma frio, quente e térmico, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação de plasma com valores da temperatura eletrônica T_e , iônica T_i e densidade de partículas n .

Tipo de Plasma	T_e (eV)	T_i (eV)	n (m⁻³)	Grau de ionização
Plasma frio	1-10	0,02	$10^{12} - 10^{14}$	Menor que 1%
Plasma quente	$10^2 - 10^3$	$10^2 - 10^4$	$10^{19} - 10^{22}$	100%
Plasma térmico	1-5	1	10^{22}	Menor que 1%

Fonte: ROTH, 1995

2.1.1 – Tensão de ruptura e curva de Pashen

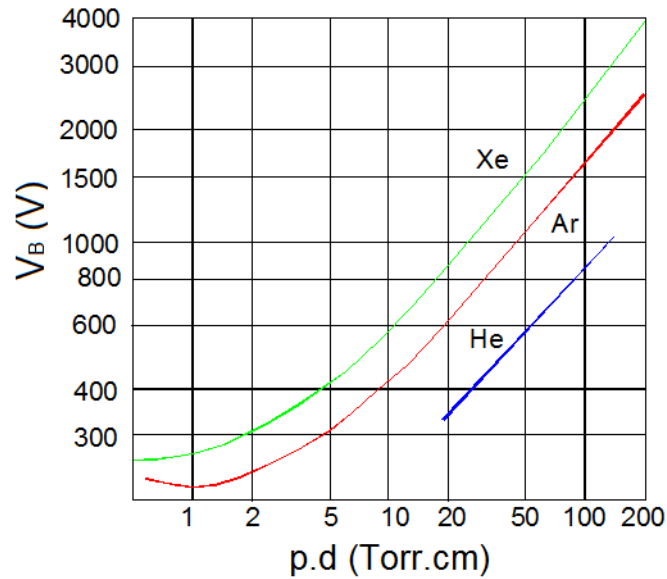
A ruptura dielétrica ou *breakdown* de um gás é o processo de transformação de um gás de isolante para condutor de eletricidade (ou plasma). Há basicamente três métodos para ionizar um gás (PFENDER, 1978). O primeiro, chamado ionização térmica, implica na elevação da temperatura do gás até que colisões arranquem elétrons dos átomos. O segundo, chamado ionização de campo, implica aplicar um campo elétrico extremamente intenso (e/ou de alta frequência) que atua sobre os elétrons em um átomo neutro, arrancando elétrons do átomo, transformando-o em íon. O terceiro método implica bombardear o gás com radiação de alta energia ou outras partículas subatômicas.

Se a ionização alcançar valores apreciáveis, dá-se a ruptura do gás e produção de uma centelha (faísca, *spark*) com brilho intenso (*flash*). Se um campo externo é aplicado por um tempo suficientemente longo, a ruptura pode dar início a uma descarga, que é mantida enquanto o campo existir. A ruptura elétrica depende da: voltagem entre os eletrodos, pressão, temperatura e umidade no gás, distância entre os eletrodos, tipo de gás, geometria dos eletrodos e frequência do campo elétrico aplicado (KUFFEL, 2000).

A tensão de ruptura V_b de um gás é uma função dada pela curva de Paschen e depende do produto pd onde p é a pressão do gás onde um par de eletrodo se encontra imerso e d a distância de separação entre as superfícies mais próximas dos eletrodos. A Figura 2.1 apresenta a dependência da tensão de ruptura com o produto pd para diferentes gases.

Em descargas gasosas se opera à direita do ponto de mínimo da curva onde temos dependência linear entre a tensão de ruptura e o produto pd . Assim, para uma dada pressão do gás, a tensão de ruptura é menor quanto menor for a separação d entre os eletrodos.

Figura 2.1 – Gráfico da tensão de ruptura V_B em função do produto $p.d$ para diferentes gases.



Fonte: própria.

2.1.2 –Bainha

Quando um material, isolante ou condutor, é colocado em contato com o plasma ocorre uma rápida migração de elétrons para a superfície do material. Com isso, o potencial elétrico se torna menor que o do plasma, ocasionando uma redução na população de elétrons na proximidade da superfície. Agora apenas elétrons com energias superiores à barreira potencial conseguem atingir o material. Os íons por sua vez são atraídos para esta região e sua densidade se torna maior que a dos elétrons (LIEBERMAN, 1994). Esta região perturbada é chamada de bainha e a densidade de íons (n_i) e elétrons (n_e) é dada por:

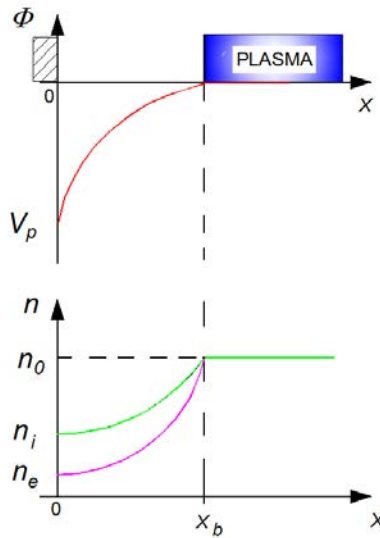
$$n_e(x) = n_0 \exp[e\Phi(x)/kT_e] \quad (2.4)$$

$$n_i(x) = n_0 (1 - 2 e\Phi(x)/Mu_B^2)^{-1/2} \quad (2.5)$$

onde M é a massa do íon, $u_B = (k T_e/M)^{1/2}$ é a velocidade de Bohm, T_e a temperatura dos elétrons, n_0 é a densidade de partículas, Φ é o potencial na superfície sólida, e é a carga elementar do elétron e k é a constante de Boltzman.

A Figura 2.2 a seguir representa a variação do potencial elétrico (Φ) na região da bainha, bem como, da densidade das partículas (nêutrons, íons e elétrons), a partir da superfície sólida em que $x = 0$.

Figura 2.2 – Gráfico da variação do potencial e da densidade das partículas na região da bainha ($x < x_b$).



Fonte: própria

O comprimento da bainha ($s = x_b$) considerando íons parados é dado por:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_d \left(\frac{2V_0}{kT_e} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (2.6)$$

onde k é a constante de Boltzman, V_0 é a voltagem da superfície, T_e a temperatura dos elétrons e λ_d é o comprimento de Debye.

O comprimento de Debye (λ_d) estabelece a distância mínima abaixo da qual a influência do campo elétrico gerado por uma partícula carregada é sentida pelas demais partículas do plasma. É dado por:

$$\lambda_d = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

onde n_e é a densidade de elétrons, k é a constante de Boltzman, ϵ_0 é permissividade elétrica no vácuo, T_e a temperatura dos elétrons e e é a carga elementar do elétron.

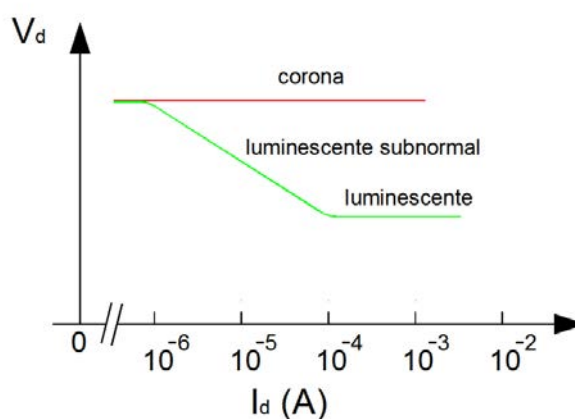
Dessa forma, numa distância acima de λ_d ocorre uma blindagem do campo elétrico gerado por uma partícula carregada em relação às demais partículas do plasma. Além disso, o

comprimento de Debye define uma distância acima da qual podem aparecer flutuações do potencial elétrico no interior do plasma, de tal forma que, este é devido à conversão de energia térmica das partículas em energia potencial e vice-versa.

2.1.3 – Descarga em pressão atmosférica (DPA)

As chamadas DPA's vem sendo estudadas há mais de cem anos tendo sido usadas na produção de ozônio para desinfetar garrafas e para colocação e remoção de toner em impressoras laser. De fato, a maior dificuldade está em manter uma descarga estável em alta tensão, o que foi minimizado com a disponibilidade, nos últimos anos, de componentes semicondutores compactos de alta potência. As características de tensão e corrente de uma descarga do tipo corona é mostrada na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Gráfico dos regimes de descarga elétrica segundo a voltagem da descarga V_d e a corrente de descarga I_d .



Fonte: KOGELSCHATZ, 2003

As DPA's principais são a descarga por barreira dielétrica (DBD), descarga corona (C) e descarga luminescente em pressão atmosférica (DLPA). Tanto a descarga DBD quanto a C são descargas pulsadas mesmo que a fonte não seja de tensão alternada e ocorre como pulsos rápidos pela descarga de capacitância parasita (DBD) ou em locais onde o campo elétrico é intenso (C). O campo elétrico da DPA tipo corona varia ao longo do seu comprimento e a densidade de elétrons é da ordem de 10^{14} m^{-3} . Para a DPA tipo DBD esta densidade atinge 10^{16} m^{-3} em frequência de 20-50 kHz, com diâmetro de filamentos da ordem de 100

micrometros e densidade de corrente de 1 A. mm^{-2} em duração de nanosegundos. (HARRY, 2010; SHI, 2005).

Os parâmetros destas descargas são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Valores de parâmetros de DPA's

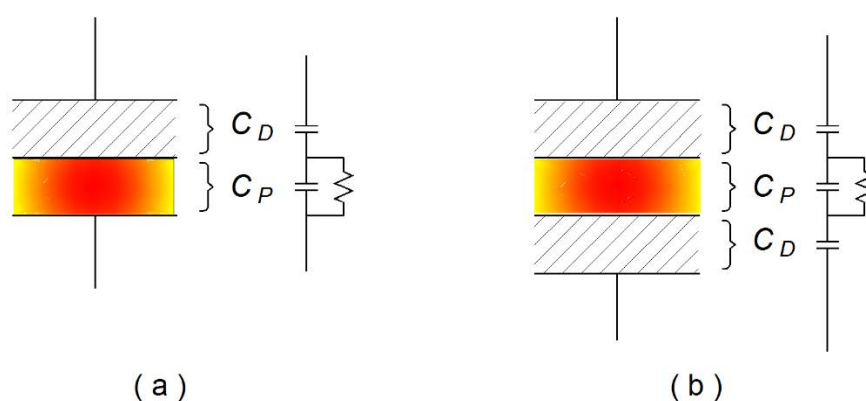
Descarga	Corrente Da descarga (A)	Largura Do Pulso (ns)	Número de Pulsos por ciclo	Temperatura Do gás (K)	Energia Do pulso (mJ)
DBD	0,01 -100	< 100	> 100	~300	< 0,1
C	0,01 – 10	~50	1 - 5	~300	~3,3
DLPA	0,01-0,20	~50	1 - 2	< 1000	~2

Fonte: KOGELSCHATZ, 2003

2.1.3.1 – Descarga por barreira dielétrica

A descarga por barreira dielétrica é o tipo de descarga produzida entre dois eletrodos com um ou ambos dielétricos cobertos por uma camada de material dielétrico, conforme ilustra a Figura 2.4.

Figura 2.4 - Descarga DBD com (a) um e (b) dois dielétricos e circuitos equivalentes onde C_P e C_D são as capacitâncias associadas, respectivamente, ao plasma e dielétrico.



Fonte: própria.

Neste tipo de descarga, o plasma produzido em pressão atmosférica se encontra fora do equilíbrio térmico. O efeito da camada dielétrica é atuar como uma impedância capacitiva

distribuída que estabiliza a descarga entre os eletrodos limitando a densidade de corrente. A corrente é diretamente proporcional à área do eletrodo, onde dependendo da forma de onda e da tensão pode-se obter elétrons com energias entre 1-10 eV (HARRY, 2010).

Geralmente neste tipo de descarga, a corrente elétrica aparece na forma de uma série de pulsos rápidos de curta duração. A duração de um pico de corrente é de apenas alguns nanossegundos e o transporte de cargas é menor que 1 nC, sendo principalmente devido aos elétrons com maior mobilidade. A descarga é formada de filamentos com raio em torno de 0,1 mm e a descarga é uniforme no sentido de ser formada por múltiplos filamentos distribuídos sobre a área coberta pelos eletrodos.

2.1.3.2 – Jatos de plasma

Os jatos de plasma, hoje, são de grande interesse da comunidade científica, pois nestes, o plasma pode ser gerado em espaço aberto utilizando uma grande variedade de dispositivos que operam em pressão atmosférica e fornecem plumas de plasma de baixa energia (plasmas em não equilíbrio térmico). Nos chamados jatos de plasma à pressão atmosférica (JPPA's) o campo elétrico necessário para iniciar a descarga é um pouco elevado, por exemplo, utilizando ar, o campo elétrico requerido é cerca de 30 kV.cm^{-1} (LU, 2012). Entretanto, com o surgimento de novas técnicas e dispositivos, os jatos de plasma se tornaram referência para diversas aplicações em tratamento de superfícies.

A maioria dos jatos de plasma utilizam gases nobres ou estes misturados com outros gases reativos, como o O_2 , além de uma série de configurações possíveis. Basicamente, pode-se classificar os JPPA's em quatro categorias: *dielectric-free electrode* (DFE), *dielectric barrier discharge* (DBD), *DBD-like* e *single electrode* (SE). A seguir são apresentadas algumas características de cada tipo.

a) Jato DFE: tipo de jato que utiliza tensão alternada (AC) e rádio frequência (RF) de 13,56 MHz. Basicamente, consiste de um eletrodo interno acoplado à fonte de tensão e um outro eletrodo “aterrado” por fora. Uma mistura de gás He com gases reativos é injetada entre os eletrodos. Neste caso, utiliza-se um sistema de resfriamento com água que mantém a temperatura do jato entre 50 e 300°C (LU, 2012) dependendo da tensão de trabalho.

b) Jato DBD: existem diversas configurações para este tipo. Um dispositivo típico apresenta dois eletrodos, onde um deles é conectado à fonte de alta tensão e revestido por um tubo dielétrico e o outro é um anel “aterrado” conectado externamente à outro tubo dielétrico.

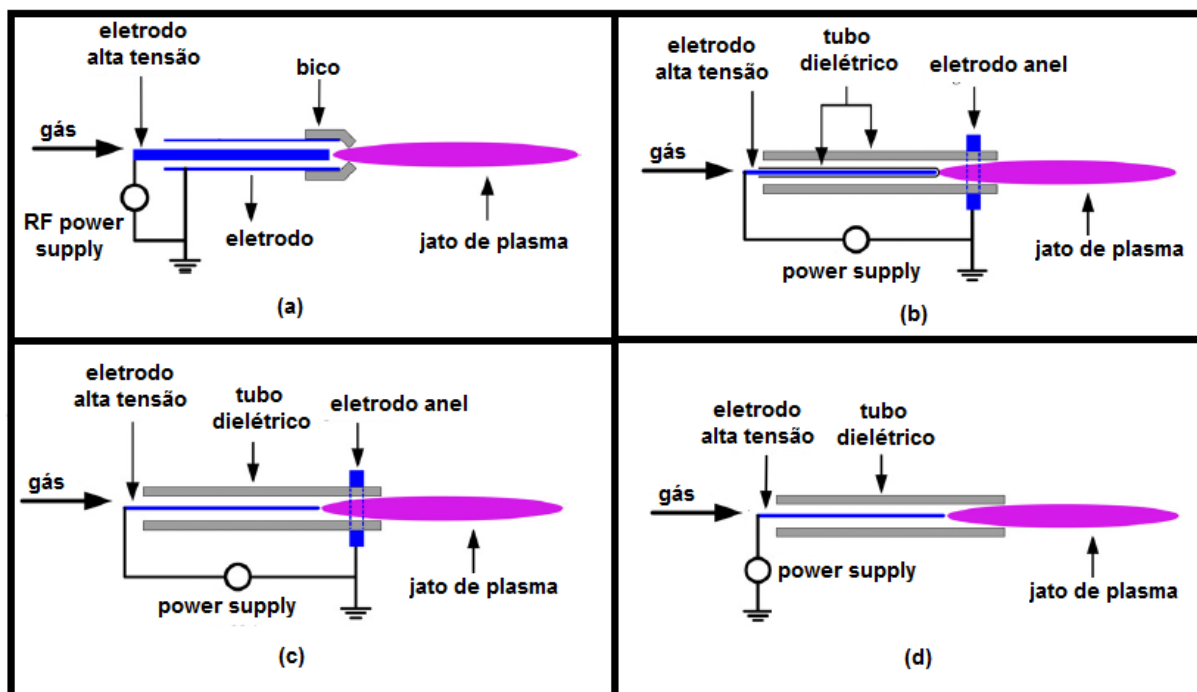
Neste caso, se utiliza gás hélio e argônio entre os tubos dielétricos operando em alta tensão na faixa de kilohertz (kHz).

c) Jato DBD-like: este tipo de jato utiliza fonte de tensão AC e frequência na faixa de kilohertz (kHz), radio frequência (RF) ou ainda fonte DC pulsada. Um esquema típico consiste de um eletrodo conectado à alta tensão revestido por um tubo dielétrico. Externamente à este se encontra um outro eletrodo na forma de anel “aterrado”. Gases nobres como hélio e argônio, ou ainda, uma mistura destes com gases reativos são introduzidos no dispositivo entre o tubo e o eletrodo conectado à fonte. São importantes para aplicações em medicina.

d) Jato SE: este tipo de dispositivo é muito parecido com o DBD-like, entretanto jatos do tipo SE não apresentam o eletrodo na forma de anel. Neste, o tubo dielétrico tem o papel de direcionar o fluxo de gás. Um jato deste tipo pode utilizar tensão AC na faixa de kilohertz (kHz), RF ou fonte DC pulsada. É possível ocorrer a formação de arcos neste caso e portanto este tipo de dispositivo não é recomendado para uso em biomedicina.

A Figura 2.5 apresenta o esquema dos quatro tipos de jatos de plasma descritos.

Figura 2.5 – Esquemas de jatos de plasma do tipo (a) DFE; (b) DBD; c) DBD-like e (d) SE



Fonte: LU, 2012

2.2 – ÂNGULO DE CONTATO

A interação entre uma superfície de um certo material e um determinado líquido no que diz respeito à molhabilidade pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato (θ). Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 2.6.

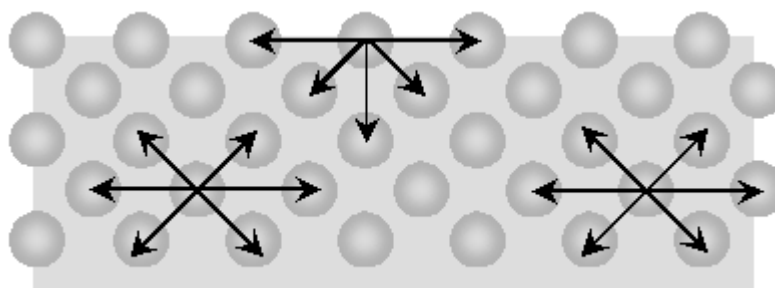
Figura 2.6 – Representação esquemática do ângulo de contato θ medido entre o plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido.



Fonte: RANGEL, 2009.

Na Figura γ_{SV} e γ_{LV} representam a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido, em equilíbrio com o vapor, respectivamente; e no caso, γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido. O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde a resultante das forças (atrativas e repulsivas) que atuam em todas as direções seja nula. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido, conforme ilustra a Figura 2.7.

Figura 2.7 – Esquema de atuação de forças em espécies químicas no interior e na superfície de um determinado material



Fonte: RANGEL, 2009.

De forma mais categórica, na Figura 2.6, γ_S é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença entre γ_S e γ_{SV} é denominada pressão de espalhamento π_e ($\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$), onde γ_{SV} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor. Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_S = \gamma_{SV}$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer. Dessa forma, considerando que a gota da Figura 2.5 esteja em equilíbrio, tem-se a equação de *Young*.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.8)$$

O trabalho de adesão (W_a) entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação 2.9, conhecida como equação de Dupré.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (2.9)$$

Substituindo-se a equação 2.8 em 2.9, obtém-se a equação de Young-Dupré.

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (2.10)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré pois relaciona duas grandezas determináveis, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} . Neste caso, fazendo $\theta = 0$ tem-se:

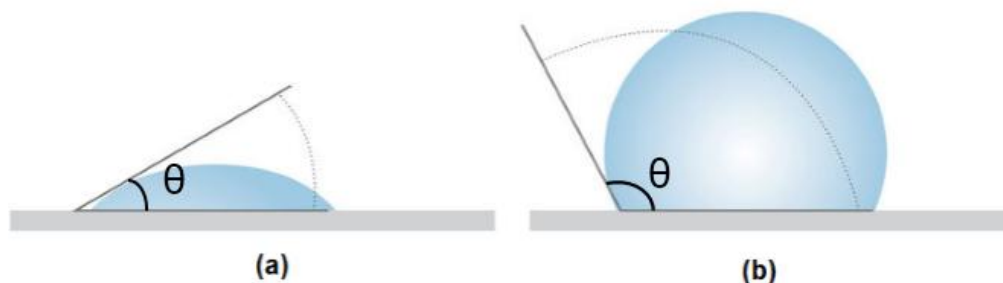
$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (2.11)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido (RANGEL, 2009). Dessa forma, quando o ângulo de contato se iguala a zero, o trabalho de adesão líquido – sólido se iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Em consequência, pode-se dizer que o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido tornando a superfície totalmente hidrofílica. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$ (

$\cos\theta = -1$) e o trabalho de adesão líquido – sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases (sólido e líquido).

Dessa forma, verifica-se que o ângulo de contato é função da energia livre de superfície do sistema e será tanto menor quanto maior for esta energia, ou seja, será tanto menor quanto mais hidrofílico for o material (quando o sistema formado utilizar água como líquido). A Figura 2.8 ilustra a medida do ângulo de contato para dois tipos de superfície, uma hidrofílica [Figura 2.8(a)] e outra hidrofóbica [Figura 2.8(b)].

Figura 2.8- Representação do ângulo de contato θ para uma gota de água em uma superfície (a) hidrofílica e (b) hidrofóbica.



Fonte: própria.

De modo geral, não existe um consenso sobre a partir de qual ângulo de contato formado com um dado líquido sobre uma superfície pode ser definida como hidrofílica ou hidrofóbica. Adotamos neste trabalho o ângulo de referência de 90° para distinguir superfícies hidrofóbicas de hidrofílicas.

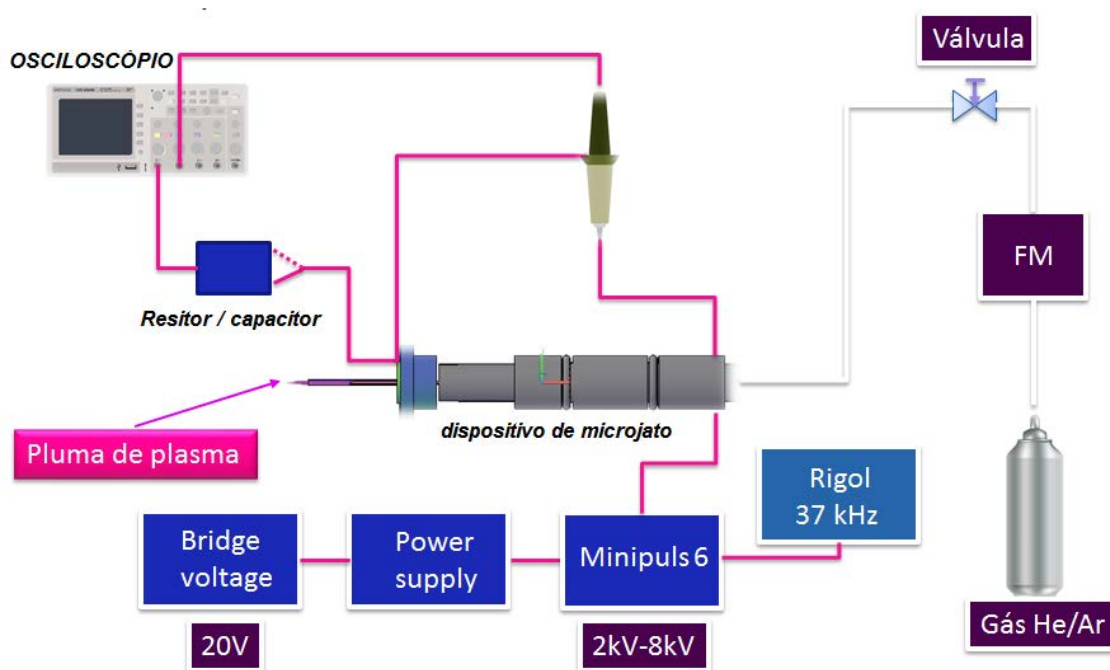
3 PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIAS

Nesta seção são apresentados todos os equipamentos utilizados e procedimentos realizados para a produção das microplumas de plasma, bem como, seu uso no tratamento de superfícies poliméricas. As propriedades dos materiais utilizados se encontram no Apêndice A.

3.1 – ESQUEMA DE GERAÇÃO DE PLASMA E SUAS CARACTERÍSTICAS

O plasma produzido é do tipo jato de plasma em pressão atmosférica utilizando gás hélio e/ou argônio. O esquema de ligação entre os dispositivos para a produção de plasma é mostrado na Figura 3.1

Figura 3.1 – Esquema de ligação entre os componentes para produção da pluma de plasma



Fonte: própria

Inicialmente o gás é liberado pelo cilindro que possui uma válvula reguladora de pressão. O gás utilizado foi hélio (He) e argônio (Ar). Em seguida, o gás é levado por até um distribuidor de diversos tipos de gases e logo em seguida direto para o fluxômetro digital onde se faz o regulagem da vazão de gás que será utilizada. Após passar pelo fluxômetro, o gás é enviado por uma tubulação de plástico para uma válvula de precisão cuja incerteza de medida

é de 0,05 unidades de vazão. Finalmente o gás chega ao dispositivo de microjato onde será gerado o plasma em pressão atmosférica, ou seja, microdescargas de plasma.

3.1.1 – Fonte de tensão

A fonte de tensão é da marca GBS Eletronik modelo Minipuls 6 capaz de gerar tensões alternadas elevadas (da ordem de até 30 kV de pico). Sua principal aplicação é o teste de fadiga elétrica em equipamentos. De forma geral, a fonte consiste em um conversor CC/AC do tipo chaveado em ponte completa e um amplificador de tensão com transformadores cascadeados, onde a tensão de alimentação é fornecida por uma fonte de tensão CC regulada de laboratório de uso convencional. O conversor em ponte entrega em sua saída um sinal quadrado de baixa tensão para o banco de transformadores que, simultaneamente, amplifica e filtra o sinal fornecendo uma saída senoidal.

O conjunto Minipuls 6 foi desenvolvido para gerar altas tensões AC de até 30 kV de pico (60 kVpp ou 21 kV RMS). Sua faixa de operação recomendada é de 5kHz a 20 kHz, porém sua utilização pode ser estendida até 45 kHz, onde o controle de frequência é feito por um gerador de sinal externo (marca RIGOL, modelo DG1012). Já o controle de amplitude, é feito alterando a saída de uma fonte CC regulada externamente. Existem duas saídas de monitoração na placa do banco de transformadores: monitoração da tensão de saída e monitoração da corrente na carga. O dispositivo possui proteções de sobre-corrente, sobre-temperatura e sobre-tensão. A proteção de sobre-tensão é realizada pelo disparo de um centelhador (*spark gap*) limitando a saída em 35 kV aproximadamente.

A Figura 3.2 apresenta o conjunto Minipuls 6 formado por um conversor de ponte completa - Figura 3.2(a) e um amplificador de transformadores em cascata. O conversor de ponte completa, conforme ilustra a Figura 3.2 (a), pode ser dividido em duas partes: 1) circuito de controle e 2) circuito de chaveamento. O circuito de controle é alimentado por uma fonte de alimentação CC chamada de PS (*Power Supply*) e processa o sinal de controle externo CS (*Control Signal*) de modo a adaptá-lo para o correto comando do circuito de chaveamento.

O circuito de chaveamento é constituído, basicamente, por quatro transistores MOSFET's de potência, em configuração de ponte completa (*full bridge*) que precisa ser alimentado por uma segunda fonte CC chamada de BV (*Bridge Voltage*). A saída do conversor é um sinal quadrado de baixa tensão e alta corrente, na frequência determinada pelo sinal de controle.

Figura 3.2 (a) – Conversor de ponte completa; (b) Amplificador de transformadores em Cascata.



(a)



(b)

Fonte: MINIPULS 6, 2015.

O sinal quadrado proveniente do conversor de ponte completa chega ao amplificador [Figura 3.2(b)] e percorre oito transformadores em cascata. Assim sua amplitude é amplificada e o sinal na saída passa a ser senoidal graças à auto ressonância dos transformadores definida durante o projeto. Para operação em frequências mais baixas, capacitores adicionais são necessários para compatibilizar a frequência de ressonância mantendo uma boa forma de onda senoidal. Para a saída do sinal, é importante que a conexão com a carga seja isolada com pelo menos 7 cm.

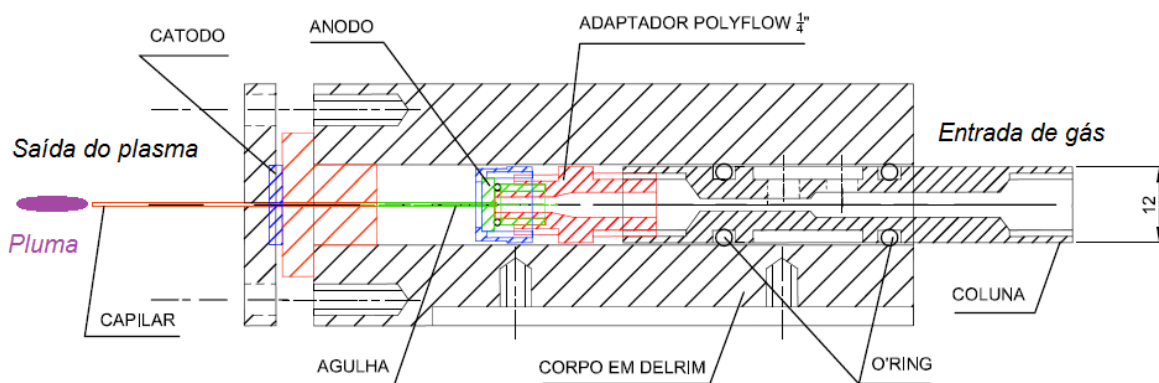
Na saída da placa da Figura 3.2(b) está conectada um divisor de tensão 3000:1 que disponibiliza o sinal em uma saída de monitoramento de tensão e uma saída de monitoramento de corrente 10 V/A. O dispositivo, ainda, permite curto-circuitar até os 3 últimos transformadores, reduzindo a tensão de saída máxima para 19 kV de pico, o que aumenta a capacitância nominal para 250 pF. A placa também conta com um sensor de temperatura no primeiro transformador, que corta o sinal de controle no conversor quando a temperatura excede 80 °C, além de possuir uma proteção contra sobre tensões com dispositivo *spark gap* (dispositivo que cria um curto circuito de proteção caso sofra uma sobre-tensão). Seu limite de tensão de pico é de 4,3 kV no primeiro transformador (cerca de 35 kV de saída).

3.1.2 – Dispositivo de microjato de plasma

A Figura 3.3 apresenta a vista do corte do aparato em latão, bem como, da ponteira da agulha e do capilar acoplados à ponteira. O dispositivo de microjato é composto por um suporte de poliacetal (*Delrin*) em formato circular, ao qual coaxialmente à ele é acoplado um dispositivo feito em latão com *orings* (anéis de vedação) de medidas que variam de 1,5 mm a 3,0 mm de espessura. Em uma das extremidades do microjato é acoplada a tubulação de gás

He/Ar, bem como, um cabo coaxial que conecta a Minipuls 6 ao sistema fornecendo uma tensão de pico da ordem de 10^3 V (kV).

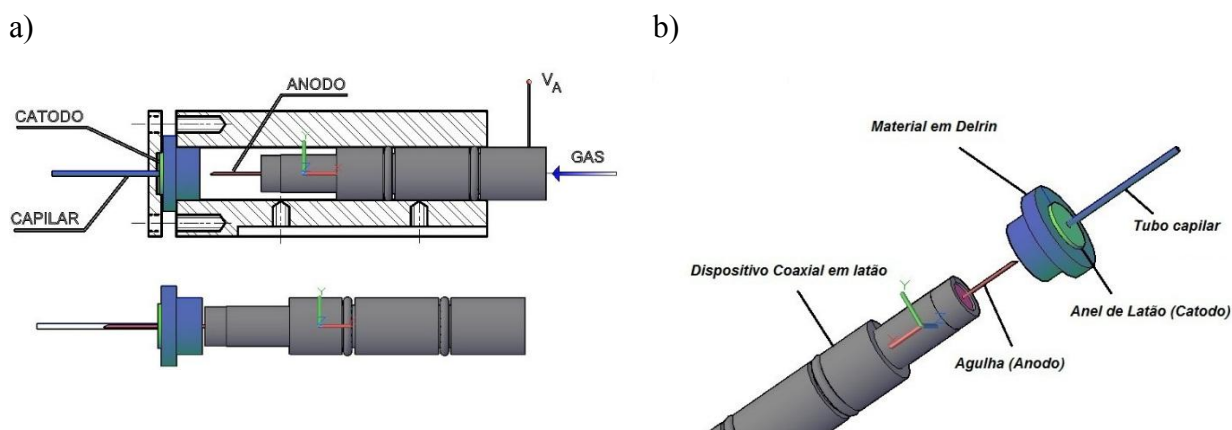
Figura 3.3 – Vista do corte do esquema do microjato de plasma



Fonte: própria.

Na outra extremidade do dispositivo de microjato é acoplada uma ponteira que apresenta uma agulha de aço inoxidável cuja espessura varia entre 0,5 a 0,6 mm e coaxial à esta, um tubo capilar de quartzo ou borossilicato de 1,0 mm de espessura e comprimento variável, ambos conectados com um anel de latão de 1,2 mm de espessura. A Figura 3.4 ilustra o esquema do dispositivo de microjato de plasma.

Figura 3.4 –(a) Esquema de encaixe entre os componentes do dispositivo de Microjato em 2D; (b) em 3D.



Fonte: Própria

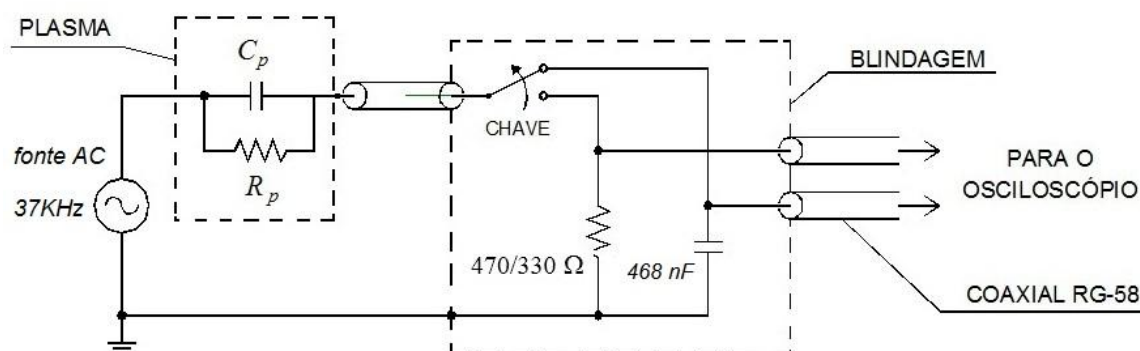
A pluma de plasma é gerada na saída da agulha e flui através do capilar para seu exterior na atmosfera ambiente. O formato de pluma, bem como, a energia associada à ela e o

regime em que se encontra o plasma gerado dependem de vários fatores como espessura, comprimento, e material da agulha e do capilar; além da forma de onda, amplitude e frequência da tensão aplicada; pressão, vazão e tipo de gás.

3.1.3 – Esquema elétrico do dispositivo de microdescargas de plasma

O esquema elétrico do circuito de medição de corrente e voltagem através do plasma pode ser visualizado na Figura 3.5, onde R_p e C_p representam respectivamente a resistência e a capacitância associadas aos plasma.

Figura 3.5 – Esquema elétrico de medição do plasma

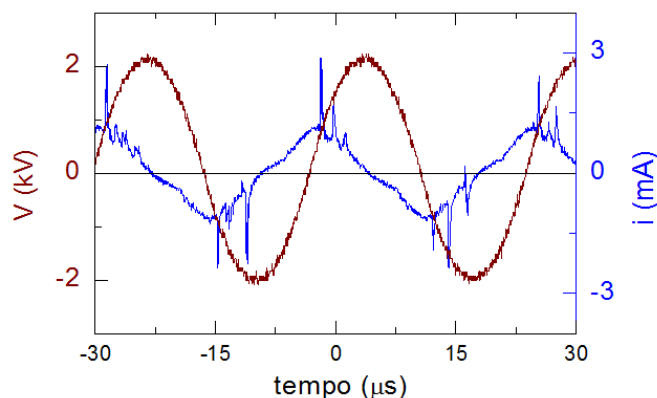


Fonte: própria.

Como fonte de tensão AC utilizou-se uma fonte de tensão principal (*Power Supply*) e associada à esta uma fonte de tensão auxiliar que opera com tensões na ordem de 0-30 V, um gerador de função que entrega frequências na ordem de kilohertz (kHz), bem como, um amplificador de tensão em cascata que fornece tensões que podem chegar a 30 kV, embora as tensões de pico a pico (V_{pp}) utilizadas variaram entre 2,0 kV e 8,0 kV. A corrente e a carga através do plasma foram medidos através de um resistor ora de 470 Ω , ora de 330 Ω e um capacitor de 468 nF conectados ao catodo.

A tensão de pico a pico no dispositivo de microjato foi obtida através de uma sonda marca Tektronix com fator de atenuação 1000X sendo esta conectada entre o catodo e o anodo; já os sinais de corrente, carga e tensão foram obtidos através de um osciloscópio marca Tektronix modelo TDS 2024B. A Figura 3.6 abaixo ilustra um sinal típico de tensão e corrente obtidos através do osciloscópio para um plasma de He na frequência de 37 kHz.

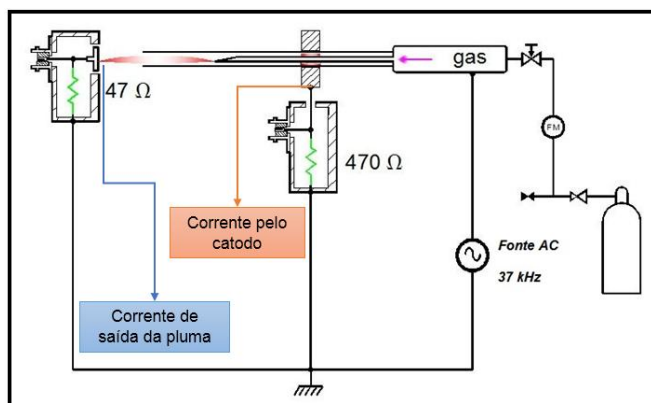
Figura 3.6 – Sinais da tensão de pico a pico V e corrente elétrica i para uma microdescarga de He na frequência de 37 kHz.



Fonte: própria.

Através do gráfico na figura é possível observar o sinal senoidal com tensão de pico a pico (V_{PP}) de aproximadamente 4,0 kV, bem como, o sinal da corrente pico a pico de aproximadamente 6 mA. No sinal desta corrente ocorrem alguns “picos de corrente” que indicam a formação do plasma, devido à descarga tipo DBD que ocorre entre os eletrodos. Esta descarga primária gera a pluma na extremidade da agulha.

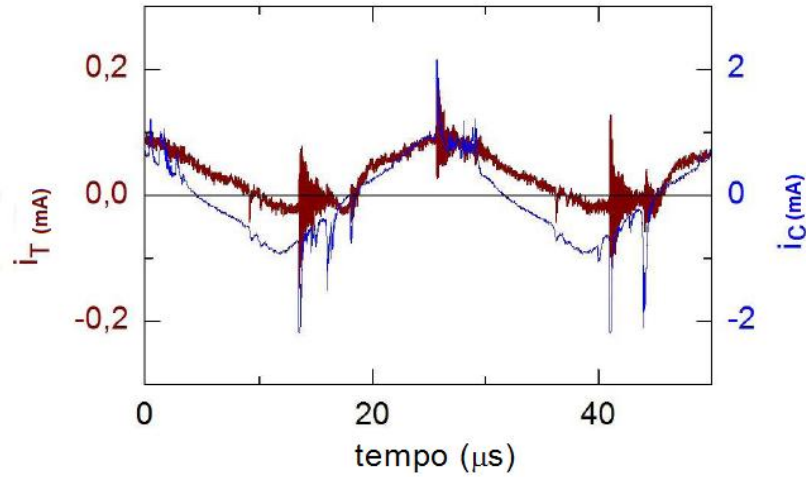
Figura 3.7 – Esquema de medição da corrente elétrica pela pluma de plasma e pelo catodo.



Fonte: própria

A corrente associada à esta pluma foi medida conforme o circuito mostrado na Figura 3.7. O sinal de corrente desta pluma pode ser visualizado pela Figura 3.8, onde esta apresenta uma ordem de grandeza menor que a corrente entre os eletrodos principais.

Figura 3.8 – Sinais de corrente transferida (no resistor de 47 Ω) e de corrente no catodo (resistor de 470 Ω)



Fonte: própria.

3.1.4 – Potência da descarga de plasma

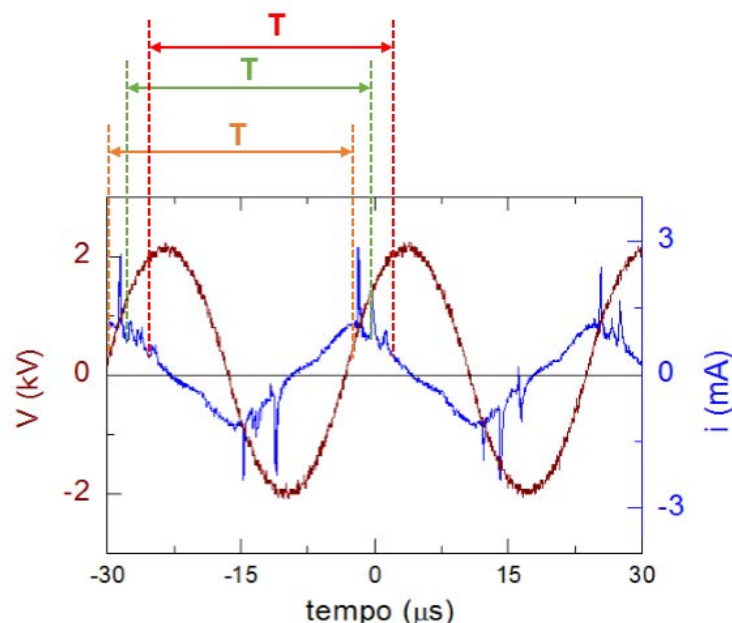
A potência da descarga é dada em função da equação 3.1 abaixo:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T v(t) \cdot i(t) dt \quad (3.1)$$

onde v é o tensão de pico a pico e i é a corrente de pico a pico, ambas instantâneas.

A potência foi calculada da seguinte forma: calculada numericamente em um período T , foi repetido sistematicamente a todos os pontos sucessivos até o último intervalo possível dentro do conjunto de dados. A potência final utilizada é o valor médio destes valores e a incerteza, o desvio padrão. A Figura 3.9 abaixo ilustra a metodologia mostrando um intervalo T correndo sobre todos os pontos do sinal.

Figura 3.9 – Esquema de obtenção da potência média da descarga de plasma.

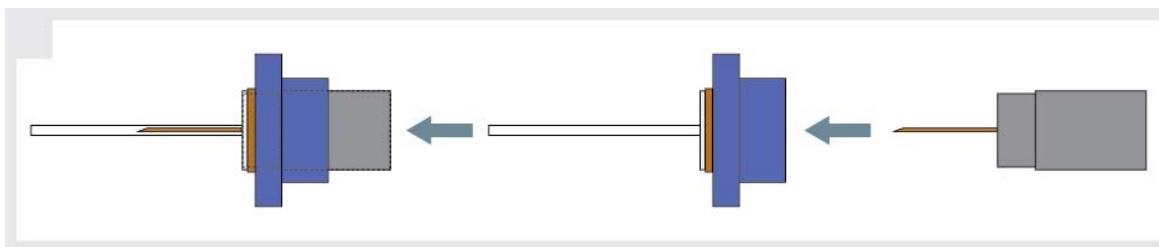


Fonte: própria

3.1.5 – Ponteira simples e esquema de obtenção do comprimento da pluma de plasma

Para a análise do comprimento da pluma de plasma foi utilizada uma ponteira simples, ou seja, um anodo sendo formado por uma única agulha na qual se encaixa coaxialmente um capilar de borossilicato ou quartzo e um catodo formado por um anel de latão coaxial à ambos. A Figura 3.10 abaixo apresenta o esquema de encaixe entre os eletrodos e o capilar.

Figura 3.10 – Esquema de encaixe entre os eletrodos e o tubo capilar para a ponteira simples.



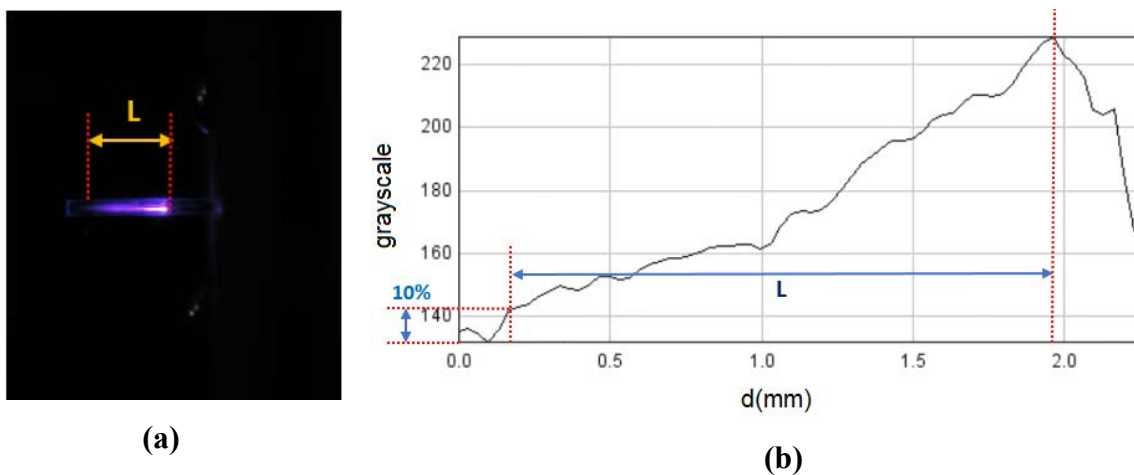
Fonte: própria.

O comprimento da pluma de plasma, tanto para o gás hélio quanto para o gás argônio foi obtido utilizando um software de processamento e análise de imagens, *ImageJ* (IMAGEJ, 2014), um programa grátis, que se baseia num padrão de *grayscale* entre a região de plasma e

não-plasma. Para a obtenção do comprimento (L) da pluma, fotos foram obtidas através de uma câmera fotográfica marca Nikon modelo CoolPix P520 com zoom óptico de 42x utilizando uma abertura de $f/5.6$ e tempo de exposição de 6 segundos. A Figura 3.11 (a) mostra uma foto típica de uma pluma.

As fotos foram carregadas através do programa *ImageJ*, onde executando a função *plot profile* aplicado à pluma obteve-se o perfil da pluma de plasma em um padrão de *grayscale*, como mostra a Figura 3.11(b). A partir da origem no eixo vertical (*grayscale*) considerou-se 10% como referência para a medida do comprimento da pluma obtida no eixo horizontal (distância) em milímetros. Neste caso, o cálculo do comprimento foi obtido também no próprio *ImageJ* através da função *measure*, que fornece o valor do comprimento em milímetros, escala já estabelecida inicialmente através da função *set scale* em comparação com um padrão conhecido. A Figura 3.11(b) ilustra a sistemática de medida adotada para o comprimento da pluma de plasma.

Figura 3.11 - (a) Foto da pluma de plasma de argônio na tensão de pico a pico de 6,5 kV para um capilar de 9 mm de quartzo; (b) Sistemática de obtenção do comprimento da pluma de plasma.



Fonte: própria

A sistemática utilizada para obtenção do comprimento da pluma foi a mesma adotada em todas as análises, ou seja, para a determinação do comprimento considerou-se a distância a partir dos 10% do eixo vertical plotados até o maior valor de pico da plotagem.

3.2 – TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PET POR MICRODESCARGAS DE PLASMA

3.2.1 – Preparação das Amostras PET

As amostras PET utilizadas foram obtidas a partir de garrafas PET de capacidade 5 litros. As amostras foram cortadas de tal forma à obter uma superfície o mais plana possível, já que a inclinação da superfície da amostra interfere na análise da medida do ângulo de contato. Inicialmente as amostras foram cortadas em tamanhos-padrão na forma de quadrados de dimensões 15 mm x 15 mm apresentando uma espessura média de 0,35 mm.

Após o corte, as mesmas foram limpas por ultrassonicação (marca Ultrassom Thornton, modelo T14) em banhos de água destilada e álcool isopropílico (pureza de 99,5%) em intervalos de 10 minutos cada, ou seja, 10 min de água destilada, depois 10 minutos de álcool e finalmente mais 10 min de água destilada, afim de provocar a limpeza da superfície da amostra (radicais orgânicos e outros grupos). Após a limpeza, as amostras foram deixadas em um forno estufa por um período de 24 horas no mínimo até que toda a água das amostras fosse evaporada, no caso, a estufa serviu apenas para acomodar as amostras PET.

3.2.2– Esquema de tratamento no ponto por microdescargas de plasma

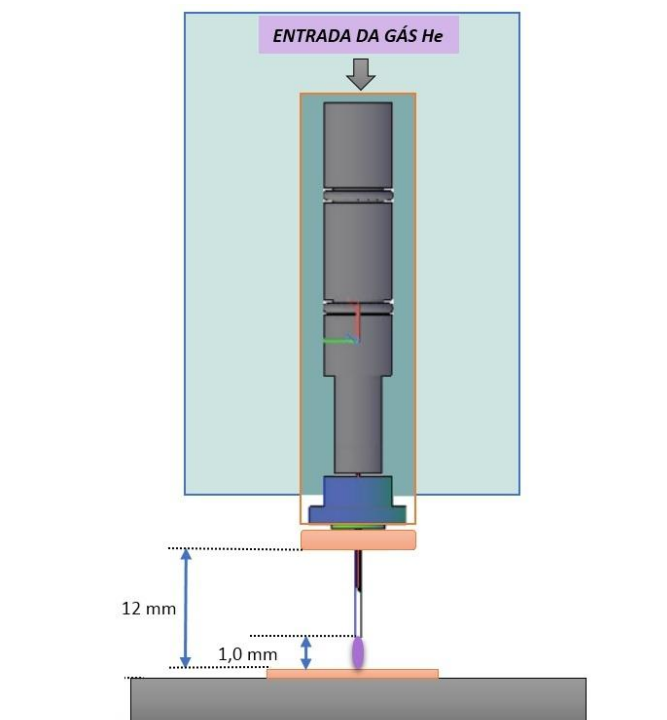
O tratamento de amostras PET foi realizado utilizando o dispositivo de microjato com ponteira simples na vertical e uma base de alumínio para acomodação das amostras PET. O gás utilizado para o tratamento das amostras PET foi o Hélio (He) e o esquema elétrico utilizado foi o mesmo já descrito anteriormente, onde a tensão de pico a pico aplicada assumiu valores no intervalo de 3,0 kV a 4,5 kV na frequência de 37 kHz. O intervalo de trabalho para a voltagem foi escolhido em virtude da segurança do dispositivo, haja visto que para valores de voltagem superiores à 5,0 kV pode ocorrer a ruptura do capilar de borossilicato danificando a ponteira do dispositivo.

Inicialmente, o tratamento por plasma foi aplicado num ponto no substrato, ou seja, a distância entre o substrato e a pluma de plasma se manteve constante variando-se a posição da base com o substrato fixo. A Figura 3.12 apresenta o dispositivo de microjato na vertical e o esquema de tratamento pontual no substrato.

O valor das distâncias entre as partes do aparato foi estabelecido de forma a gerar uma pluma de plasma estável que atingisse o substrato num determinado ponto. Dessa forma, utilizou-se uma base de alumínio de altura 10 mm como suporte para de amostras PET de espessura média 0,35 mm. A distância entre a extremidade inferior do capilar e o substrato ficou estabelecida em $(1,0 \pm 0,1)$ mm para um capilar de borossilicato de 18 mm. O uso deste

capilar de 18 mm ao invés do de 9 mm se justifica em função da maior projeção da pluma de plasma para uma mesma potência da descarga.

Figura 3.12 – Distâncias envolvidas entre as partes do esquema de tratamento de polímeros por plasma



Fonte: própria.

A fim de garantir que a pluma de plasma operasse no mesmo regime em todas as análises optou-se por manter a vazão do gás constantemente aberta sendo a descarga de plasma liberada através do gerador de função de onda. Como o plasma gerado se encontra no estado de pluma utilizou-se a base de alumínio propositalmente com o intuito de provocar uma projeção maior da pluma de plasma, já que a mesma é condutora de corrente elétrica, o que possibilitou utilizar uma vazão de gás reduzida.

Para o tratamento com microplumas de plasma foram realizados dois procedimentos, a saber:

a) Tratamento pontual para análise da região tratada pelo plasma: neste caso, apenas um ponto central determinado da amostra foi tratado com plasma a fim de determinar o raio de ação do tratamento em função dos parâmetros: vazão do gás, potência da descarga e tempo de tratamento.

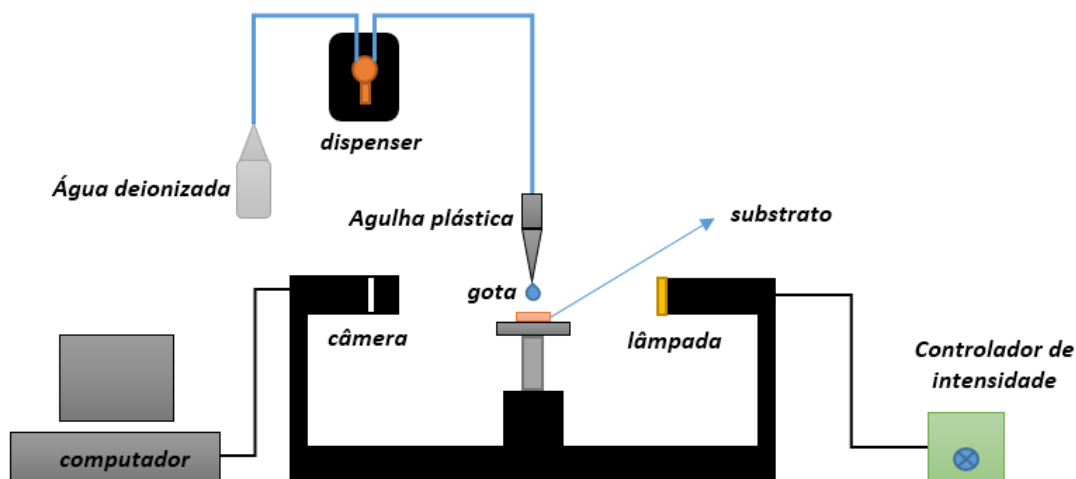
b) Tratamento pontual por varredura numa grade: neste tipo de tratamento, a superfície do substrato foi dividida em pontos equidistantes formando uma grade. Para uma dada tensão e vazão do gás fixos, os pontos da grade foram tratados para diferentes tempos de tratamento a fim de verificar o comportamento do ângulo de contato com o tempo.

3.2.3 – Medida do Ângulo de Contato θ para o Politereftalato de Etileno (PET)

O tratamento por plasma produzido pelo dispositivo de microdescarga foi utilizado para modificar a superfície de materiais poliméricos (PET), onde a interação dessas superfícies com o plasma podem produzir modificações de suas estruturas químicas e morfológicas (ESENA, 2005). As medidas do ângulo de contato foram realizadas com a finalidade de analisar a área efetiva tratada do substrato e a variação desta, bem como, do ângulo de contato com os parâmetros: vazão do gás, potência, e tensão aplicada.

O tempo de tratamento estabelecido para todas as amostragens foi de 8 s, pois foi verificado ser um tempo suficiente para garantir a modificação da superfície do substrato. Dessa forma, estabelecida a área tratada e a variação desta com os parâmetros já citados fez-se a medição do ângulo de contato para um ponto de tratamento. Estas medições foram realizadas em torno deste ponto. Para realizar uma análise sistemática foi adotado um método de interpolação descrito a seguir. A medida do ângulo de contato θ para as amostras PET foi realizada utilizando um medidor de ângulo de contato com gota estática automatizado (marca Ramé-Hart, modelo 100-00), conforme ilustra a Figura 3.13.

Figura 3.13 – Medição do ângulo de contato para as amostras PET.



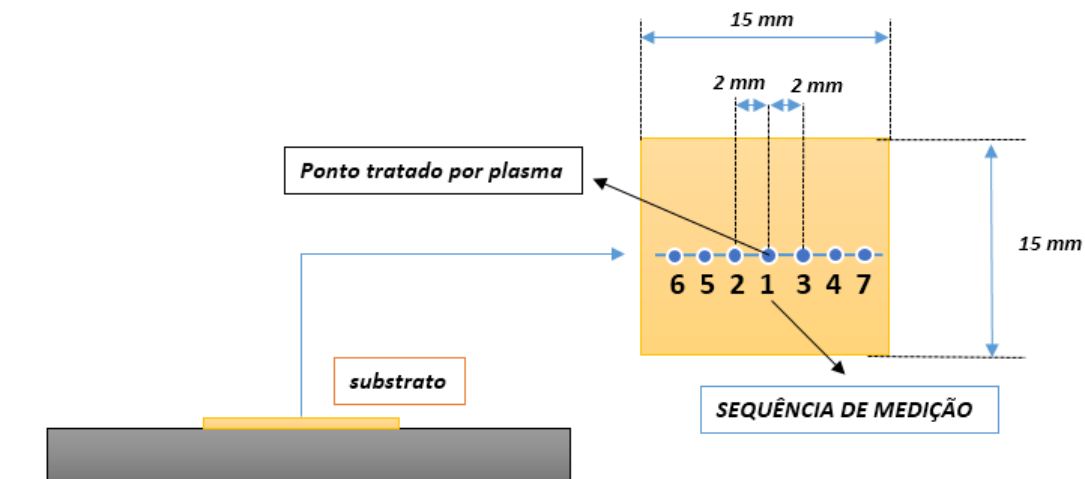
Fonte: própria.

Este aparelho consiste basicamente em uma câmera de captura CCD de imagem, uma lâmpada com um regulador de intensidade, um *dispenser* o qual adiciona ou retira água deionizada à uma agulha plástica fixada ao dispositivo e uma plataforma de aço para a acomodação da amostra (substrato). Para o cálculo do ângulo, a câmera faz a captura da imagem da gota depositada no substrato e manda para um computador e este, através de um programa computacional do equipamento que mostra o perfil da gota e calcula o ângulo de contato.

3.2.3.1 – Medida do Ângulo de Contato θ em Linha para as Amostras PET

A fim de determinar a área de tratamento efetiva das amostras PET para uma determinada análise pontual foi realizada uma varredura horizontal (em x) a partir de um determinado ponto demarcado na amostra. O esquema de tratamento realizado utilizando a micropluma de plasma de He pode ser visualizado através da Figura 3.14.

Figura 3.14 – Varredura linear de amostras PET a partir do ponto central.



Fonte: própria.

Na Figura, o ponto representado por 1 corresponde ao ponto tratado por plasma. O tempo de tratamento adotado foi de 8 s, exceto para a análise do ângulo (θ) com o tempo. O ângulo de contato foi medido para cada ponto determinado pela linha na ordem de 1 até 7. A distância estabelecida entre os pontos foi de 2 mm e o volume da gota utilizado foi de 0,17 μL , ou seja, o menor volume de gota possível, já que para gotas de tamanhos maiores a distância entre as gotas teria que ser maior, além da possibilidade de ocorrer coalescência

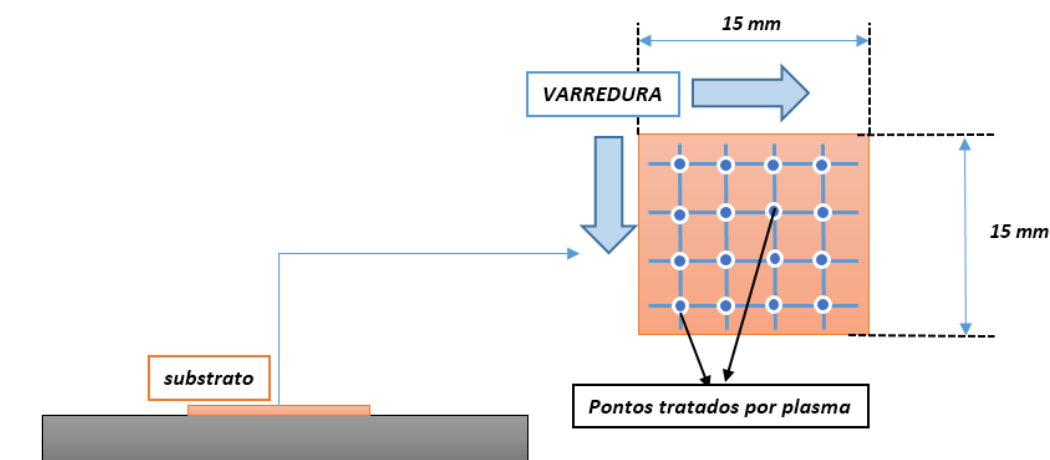
entre elas, o que prejudicaria a amostragem. E portanto gotas menores favorecem uma maior precisão da medida do ângulo

É possível ainda observar que a medida do ângulo de contato se dá primeiramente do ponto tratado (central) para os externos na ordem de 1 a 7. Como o tempo é crucial para a medida do ângulo, ou seja, com o passar do tempo o ângulo tende a variar. Preferencialmente mediu-se os pontos mais próximos ao ponto tratado medindo o ângulo dos pontos mais externos por último. Os parâmetros utilizados para avaliar o comportamento do ângulo foram: tempo de tratamento, vazão do gás e potência da descarga.

3.2.3.2 – Medida do ângulo de contato θ por varredura para as amostras PET

A análise do ângulo de contato, neste caso, foi realizada para cada ponto da grade da Figura 3.15 em função do tempo de tratamento no substrato.

Figura 3.15 – Tratamento por varredura de amostras PET utilizando micropluma de plasma.



Fonte: própria

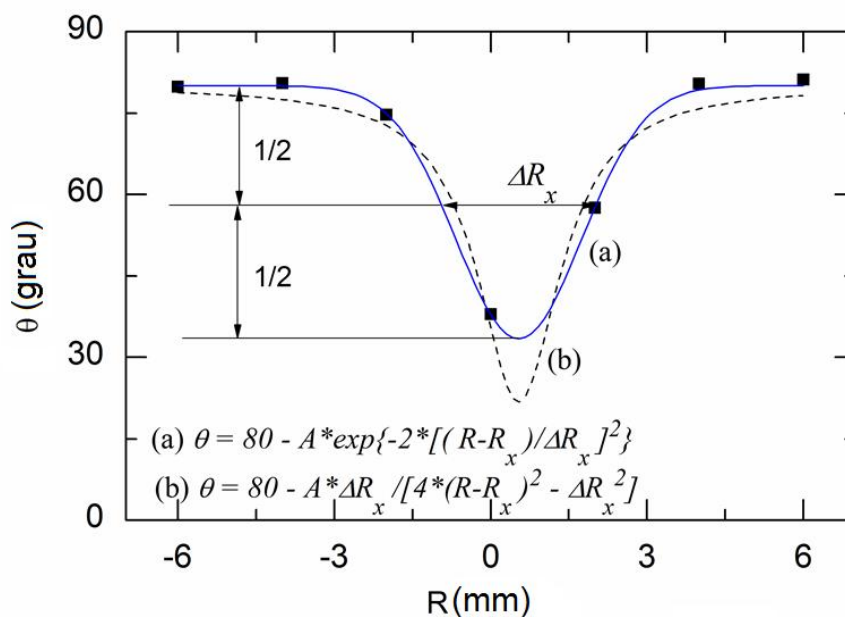
Como já dito anteriormente, as amostras apresentam dimensão e 15 mm x 15 mm e uma espessura média de 0,35 mm. A varredura se deu ponto a ponto na direção horizontal da esquerda para a direita e na vertical de cima para baixo. A distância entre os pontos tratados foi de 6 mm, sendo estabelecida em função do tamanho da gota utilizada (0,25 μ L), cujo diâmetro é aproximadamente o diâmetro do ponto de tratamento (0,8 mm- 1,0 mm). Neste caso, uma distância menor poderia causar um erro devido ao espalhamento das gotas de água com o tratamento e em alguns casos até mesmo a coalescência entre uma gota e outra, como já verificado experimentalmente em casos de gotas muito próximas.

A medida do ângulo θ se deu ponto a ponto na superfície do substrato, onde para cada ponto utilizou-se um tempo de tratamento que variou de 0s até 6 min. A tensão de pico a pico ficou estabelecida em 4,5 kV e foram utilizadas duas vazões de He, 0,02 L/min e 0,04 L/min. O procedimento de medição do ângulo foi realizado de modo que logo após a cada tratamento realizado no ponto da grade a medida do ângulo de contato fosse feita. Assim, para cada tratamento pontual realizado, mediu-se o ângulo de contato logo em seguida. Tal procedimento se justifica, pois se todos os pontos fossem tratados de uma só vez e somente depois de todos tratados fosse realizada a medida do ângulo poderia ocorrer alguma modificação na superfície do polímero para os pontos já tratados inicialmente. Isto porque com o tempo, haveria modificação na superfície do substrato prejudicando a medida do mesmo.

3.3 – MEDIÇÕES FORA DO PONTO DE TRATAMENTO

Para uma análise sistemática, os pontos experimentais foram interpolados segundo uma função gaussiana ou lorentziana usando o programa Origin. O ajuste segundo estas funções é mostrado na Figura 3.16.

Figura 3.16 – Ajuste dos pontos experimentais a uma função tipo (a) gaussiana com Chi-quadrado reduzido igual a 0,997 e (b) lorentziana com 13,8.



Fonte: própria.

O ângulo de contato em torno do ponto de tratamento foi medido dentro das dimensões do tamanho da gota e se seu espalhamento sobre a superfície. A largura total à meia altura ΔR_x é mostrada apenas para a gaussiana na Figura 4.14. Para a função gaussiana, tem-se a forma geral:

$$y = y_0 + Ae^{\frac{-2(x-x_0)^2}{\Delta x^2}} \quad (3.2)$$

e a função lorentziana :

$$y = y_0 + A \frac{\Delta x}{4(x - x_0)^2 + \Delta x^2} \quad (3.3)$$

onde x_0 é o deslocamento do pico em relação a $x=0$, y_0 é deslocamento vertical onde se encontra a base da curva, A é uma constante e Δx é a largura total à meia altura da curva.

Dessa forma, considera-se como área tratada um círculo de diâmetro $(\Delta R \pm S)$ obtido conforme expressão abaixo:

$$\Delta R = (\Delta R_1 + \Delta R_2)/2 \quad e \quad S^2 = S_{R1}^2 + S_{R2}^2 \quad (3.4)$$

onde, $\Delta R_1 \pm S_{R1}$ e $\Delta R_2 \pm S_{R2}$ são respectivamente as larguras das curvas obtidas pelos ajustes.

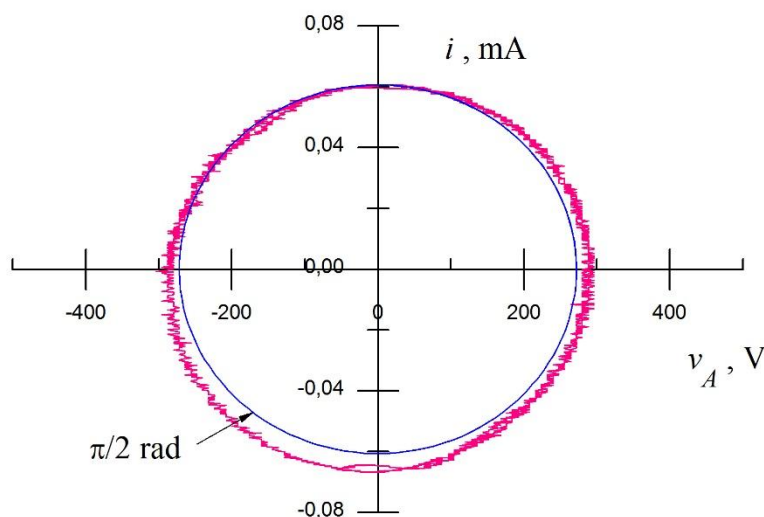
4 RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 – CARACTERÍSTICAS DO DISPOSITIVO ELÉTRICO DE GERAÇÃO DE MICRODESCARGAS DE PLASMA

O plasma gerado é do tipo microjato, entretanto, como já visto anteriormente existem diversas formas e dispositivos de geração de plasma e regimes de operação. Dentre os dispositivos de microjatos de plasmas é possível uma variedade de configurações como já descrito por LU, 2012.

Para caracterizar eletricamente o dispositivo mediu-se a voltagem v_R sobre um resistor de carga $R_d = 470 \, \Omega$ e a voltagem total na descarga v_A com de uma sonda marca *Tektronix* de atenuação 1000X. A Figura 3.6 mostra os típicos sinais da corrente e da voltagem no dispositivo. A figura de Lissajous obtida com estes sinais é mostrada na Figura 4.1, sobreposta à figura formada por dois sinais senoidais defasados de $\pi/2$ rad. Observa-se que experimentalmente a corrente e a voltagem estão defasadas aproximadamente de $\pi/2$ rad podendo o circuito ser de caráter capacitivo ou indutivo.

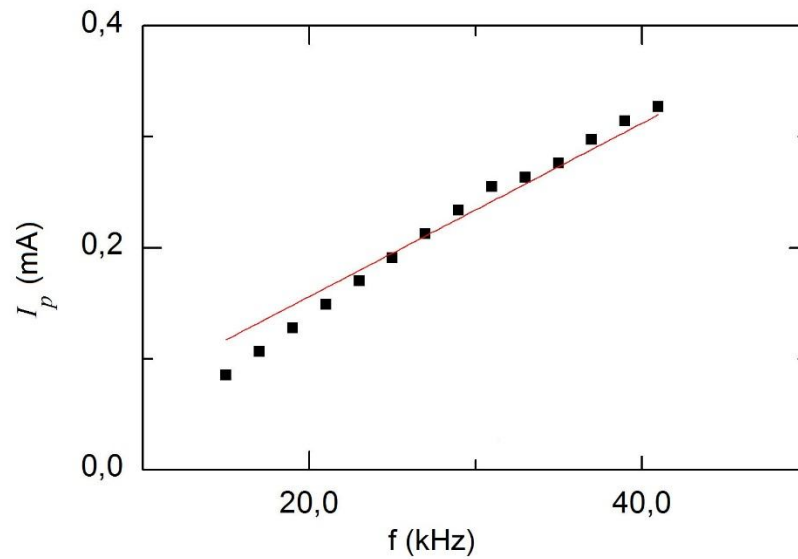
Figura 4.1 – Defasagem entre os sinais de tensão e corrente no dispositivo de microjato



Fonte: própria.

A Figura 4.2 mostra o comportamento da corrente elétrica de pico no dispositivo em função da frequência. Como a corrente elétrica que atravessa o dispositivo aumenta com a frequência da fonte, o comportamento do dispositivo é predominantemente capacitivo.

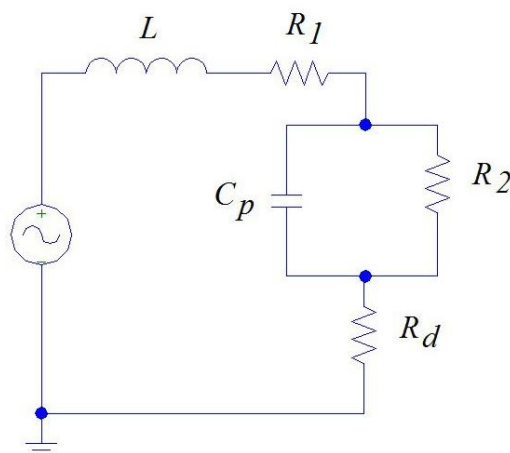
Figura 4.2 – Comportamento da corrente com a frequência para o dispositivo de microjato para tensão de pico $V_p = 600$ V.



Fonte: própria

Utilizando um programa de simulação *Orcad* (versão Estudante) foram testados diversos circuitos. O circuito que melhor resultou na observação experimental possui a estrutura da Figura 4.3. A indutância L corresponde à indutâncias parasitas no circuito e R_d o resistor de carga.

Figura 4.3 – Circuito equivalente do dispositivo de microjato.



Fonte: própria.

Para a impedância Z deste circuito, tem-se:

$$Z = R_1 + R_d + \frac{R_2}{4C^2 f^2 \pi^2 \left(\frac{1}{4C^2 f^2 \pi^2} + R_2^2 \right)} + j \left(2Lf\pi + \frac{R_2^2}{2Cf\pi \left(\frac{1}{4C^2 f^2 \pi^2} + R_2^2 \right)} \right) \quad (4.1)$$

onde $j=\sqrt{-1}$, f é a frequência utilizada (37kHz), R_1 é a resistência externa, L corresponde à indutância associada ao circuito, R_2 é a resistência do plasma e C é a capacitância do plasma. Assim, a corrente de pico para a tensão de pico V é $I_p=V/|Z|$ ou seja:

$$I_p = \frac{V}{\sqrt{\frac{16C^2 f^4 L^2 \pi^4 R_2^2 + (R_1 + R_2 + R_d)^2 + 4f^2 \pi^2 (L^2 + 2CLR_2^2 + C^2 R_2^2 (R_1 + R_L)^2)}{1 + 4C^2 f^2 \pi^2 R_2^2}}} \quad (4.2)$$

Com valores fixos de $L=1\text{nH}$ e $R_d=470\ \Omega$ foram determinados os valores para R_L , R_2 e C que fornecessem o melhor ajuste dos pontos experimentais. Utilizando o programa Origin (ORIGINLAB, 2014) foi feito o ajuste usando o método dos mínimos quadrados. O melhor ajuste ocorreu com $R_L=100\ \Omega$, $R_2=10^9\ \Omega$ e $C_p=2.10^{-12}\text{F}$ e a correspondente reta de ajuste é mostrada na Figura 4.3 em vermelho. A defasagem θ entre os sinais da corrente e tensão pode ser obtida pela razão entre valores reais e imaginários da impedância. O valor obtido foi $89,95^\circ$, próximo da defasagem de $\pi/2$ rad. conforme ilustra a Figura 4.1.

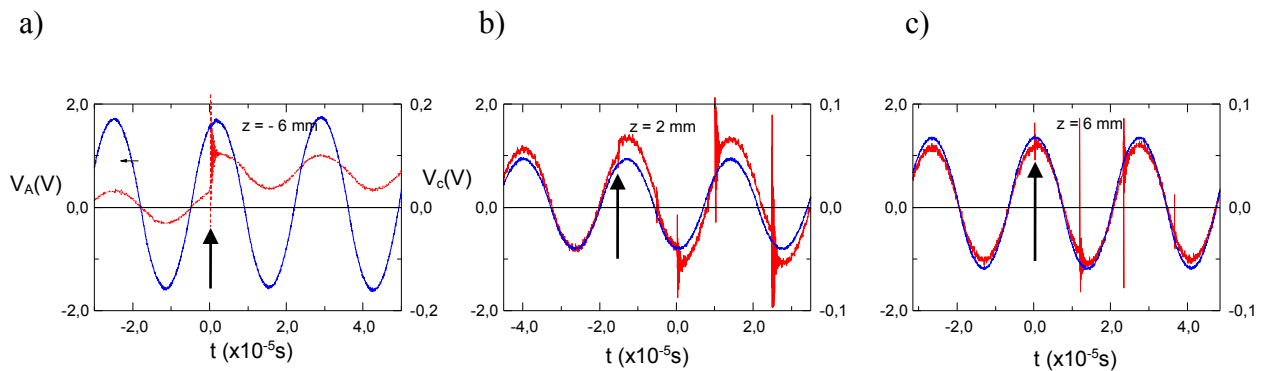
4.2 – TENSÃO DE RUPTURA DIELÉTRICA DO GÁS

A ruptura dielétrica do plasma foi estudada utilizando gás argônio variando a posição do catodo em relação à extremidade da agulha (anodo). Neste caso, adotou-se $z=0$ neste local (extremidade) com o eixo z orientado ao longo da agulha. A voltagem foi medida no anodo utilizando uma sonda marca Tektronix com fator de atenuação 1000X. Assim, o instante da ruptura foi identificada a partir da voltagem em um capacitor (capacitância 468 nF) conectado entre o catodo e o terra. A tensão aplicada foi uma senoidal na frequência de 37 kHz. A Figura 4.4 mostra os típicos sinais da voltagem aplicada e a voltagem no capacitor obtidas para três posições distintas do catodo.

Para $z > 0$ o sinal da voltagem no capacitor mostra um aumento quando ocorre a ruptura. As cargas geradas pela descarga são acumuladas no capacitor. Os sinais desta voltagem tem uma forma diferente para $z < 0$. Ou seja, após a ruptura dielétrica, o sinal

senoidal aparece sobreposto a um nível DC. Para explicar este comportamento foram testados dois circuitos, uma para representar o instante da ruptura e outro para depois da ruptura, resultado este, mostrado na Figura 4.6. A ruptura ocorre entre os instantes t_1 e t_2 sobre um circuito composto do capacitor de diagnóstico (468 nF) e da capacitância parasita (40 nF) da região da descarga.

Fig. 4.4 - Sinais da voltagem aplicada v_A e da voltagem v_C no capacitor para diferentes posições z do anodo em relação à extremidade do anodo (agulha): (a) $z = -6,0$ mm, (b) $z = 2,0$ mm e (c) $z = 6,0$ mm. A seta vertical em cada gráfico mostra o instante da ruptura dielétrica.



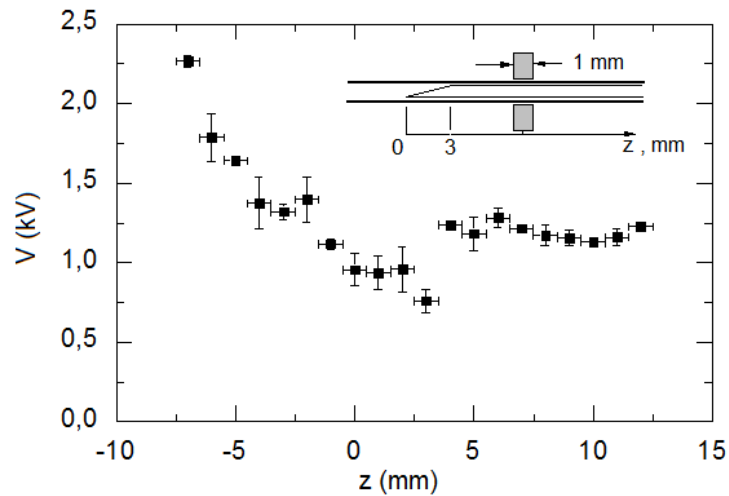
Fonte: própria.

As medições foram realizadas com pelo menos três sinais claros da ruptura dielétrica como mostram os sinais da Figura 4.4. O valor médio da tensão de ruptura para diversas posições do anodo é mostrado na Figura 4.5, onde para a posição $z = 2$ mm, o anodo encontra-se sobre o chanfro da ponta da agulha, onde as bordas abruptas neste eletrodo fazem com que a ruptura ocorra em valores menores de voltagem em virtude do campo elétrico intenso nestas bordas.

Para a posição em que $z = 6$ mm, a configuração entre os eletrodos é coaxial com a descarga se desenvolvendo radialmente. Neste caso, o efeito das bordas é menos intenso, sendo assim observa-se que a voltagem para a ruptura aumenta sensivelmente em relação ao caso anterior onde este efeito era mais evidente.

A obtenção dos sinais se deu pela tomada de pelo menos 4 descargas para cada posição z do anodo, onde eventualmente a ruptura dielétrica ocorria também durante os picos positivos da voltagem aplicada. Os valores médios da tensão de ruptura (de pico) para uma distância z entre 5 e 13 mm é $1,2 \pm 0,2$ kV. De modo geral utilizou-se o catodo na posição $z > 0$ em virtude da menor tensão de ruptura.

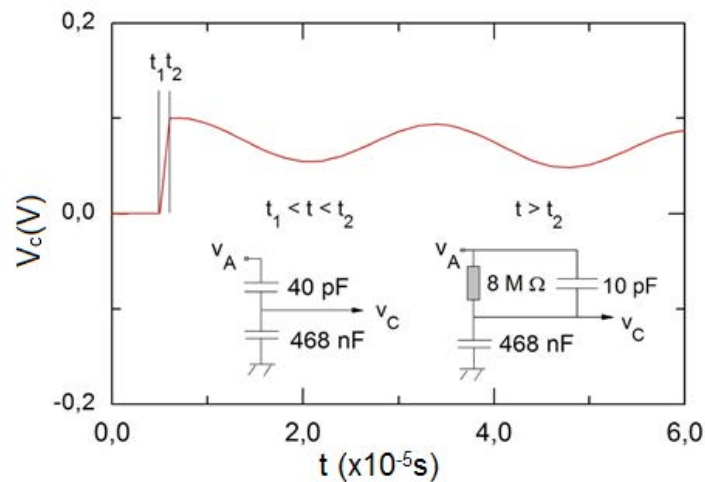
Figura 4.5 - Voltagem de ruptura V_B em função da posição do catodo em relação à extremidade do anodo.



Fonte: própria.

Analisando as figuras *a*, *b* e *c* da Figura 4.4, observa-se que a tensão de ruptura é maior para $z < 0$, já que a distância entre os eletrodos aumenta. Mantendo-se a pressão constante e aumentando a distância entre os eletrodos aumenta-se a tensão de ruptura. Com a ruptura, a carga se acumula no capacitor e o circuito equivalente da região da descarga passa a ser uma resistência de $8 \text{ M}\Omega$ em paralelo com uma capacitância de 10 pF como mostra a Figura 4.6. Com este valor de resistência o tempo característico RC do circuito aumenta aparecendo na forma de uma tensão contínua no intervalo de tempo de observação.

Figura 4.6 – Circuito equivalente para $z < 0$ para ruptura do meio ocorrendo entre os instantes t_1 e t_2 .



Fonte: própria.

4.3 – CARACTERÍSTICAS DE EMISSÃO ÓTICA

O comprimento da pluma de plasma gerado pelo dispositivo de microdescarga foi analisado para dois diferentes gases, hélio e argônio em função da vazão do gás, tensão aplicada e potência da descarga. As medições preliminares mostraram que os capilares de quartzo resistiam à descargas com tensão muito elevada e plumas muito intensas. Em virtude de pequenas diferenças no capilares de quartzo tornou-se difícil realizar uma análise qualitativa da descarga. Optou-se por capilares de borossilicato, encontrados no comércio a um custo bem menor que o quartzo. Estes por sua vez suportaram apenas voltagens moderadas e se fundiam a tensões muito elevadas. O tubo de quartzo foi restrito a plasma gerado por Ar e para o gerado por He utilizou-se tubo de borossilicato.

A descarga de plasma altera seu comportamento em função de diversos parâmetros como potência do plasma pelo catodo, comprimento do tubo capilar, vazão do gás, tipo de gás, tensão aplicada e corrente elétrica pelo catodo. A seguir são apresentadas as análises do comportamento da pluma de He e Ar em função da variação destes parâmetros.

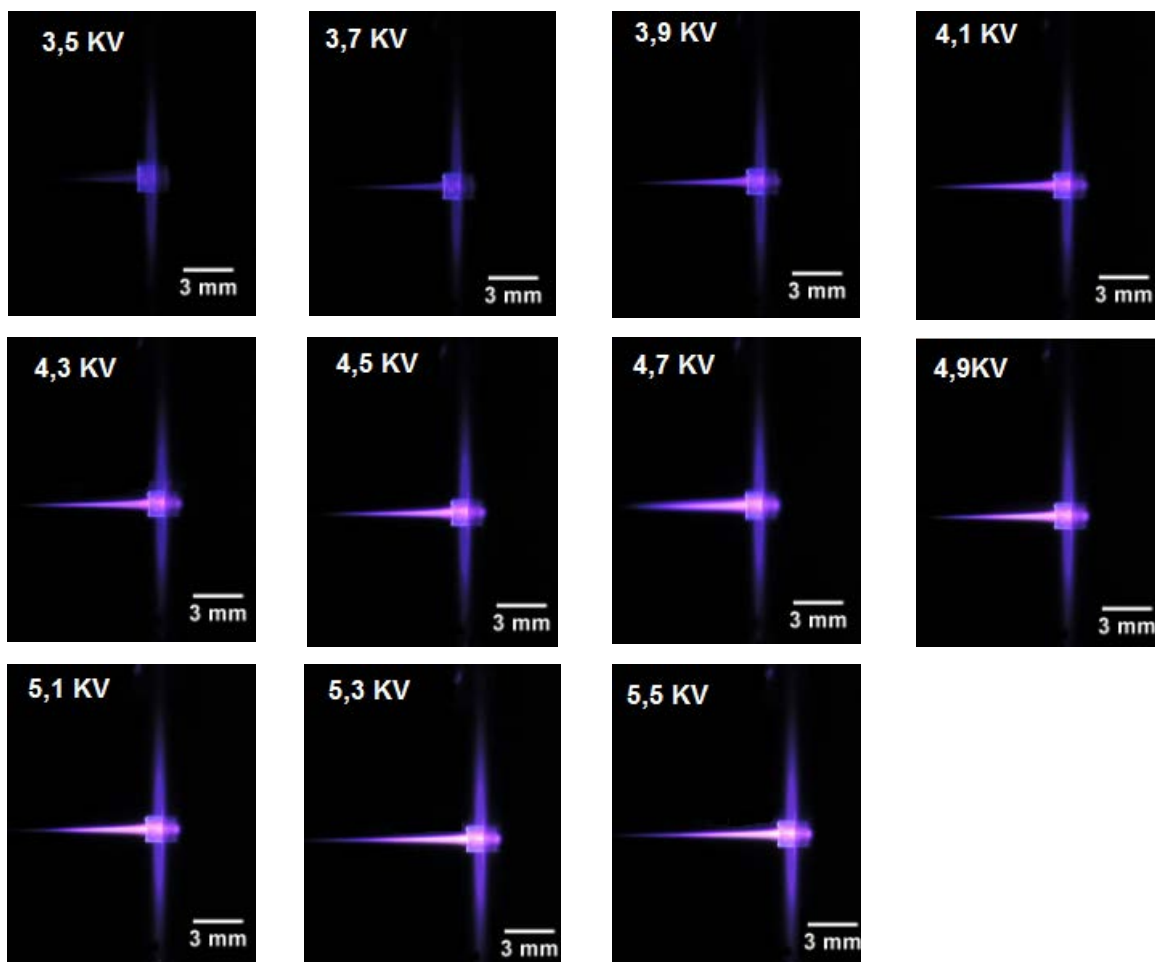
4.3.1 – Análise do Comportamento da pluma de He e Ar em função da potência da descarga para um capilar de comprimento 6 mm

A Figura 4.7 apresenta as fotos das plumas de plasma de He para diferentes valores de tensão aplicada, onde a amostragem foi feita através de 11 fotos das plumas de He. O comprimento da pluma de plasma foi determinado em função da variação da tensão de pico a pico dada pela fonte de tensão AC operando na frequência de 37 kHz. No caso, a vazão do gás se manteve constante e igual a 2,56 L/min (2 SCFH – *standart cubic feet per hour*), assim como a distância entre os eletrodos. A variação da tensão de pico a pico assumiu valores de 3,5 kV até 5,5 kV na frequência de 37 kHz e as fotos das plumas de plasma foram registradas pela câmera fotográfica conforme mostra a Figura 4.7.

Em virtude do tamanho do capilar (6 mm), bem como do seu diâmetro (1 mm) é possível observar um comportamento de pluma laminar em função do fluxo de gás estabelecido (2,56 L/min). Considerando o plasma de He como um fluido é possível ratificar o comportamento laminar da pluma de acordo com o número de Reynolds, ou seja, para $Re < 2100$ (BRUNETTI, 2005), o fluido apresenta um escoamento laminar (Apêndice B). Na vazão de 2,56 L/min e diâmetro do capilar de 1 mm, o valor do número de Reynolds é de aproximadamente $Re = 440$, ou seja, a pluma apresenta um escoamento laminar. É possível

observar ainda que com o aumento da tensão de pico a pico, o comprimento da pluma se torna mais evidente, assim, como sua luminescência.

Figura 4.7 – Fotografias das plumas de plasma de He para tubo de capilar de 6 mm de comprimento e vazão de 2,56 L/min para diversas tensões pico a pico.

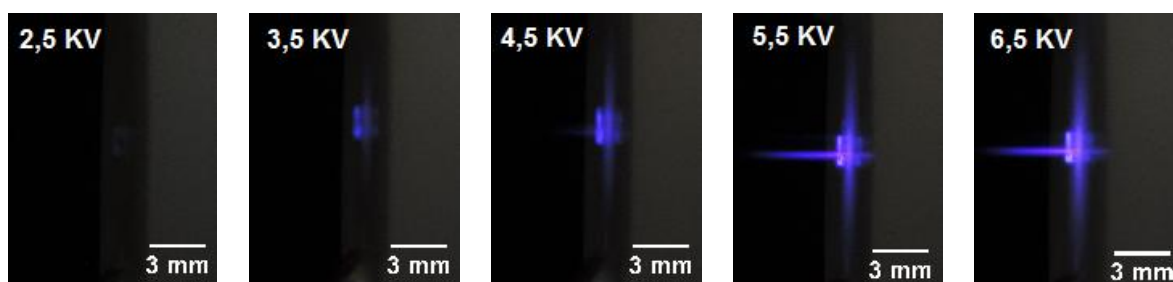


Fonte: própria.

Com o aumento da tensão de pico a pico é possível observar um aumento na projeção das plumas de plasma para fora do capilar, bem como, uma mudança no comportamento da pluma. A mudança pode ser devido a variação no regime da descarga como observado em dispositivos similares (LI, 2007).

A Figura 4.8 apresenta as fotos das plumas de argônio, onde a amostragem se deu através de 5 imagens. No caso, o comprimento da pluma de plasma foi determinado um função da variação da tensão de pico a pico senoidal na frequência de 37 kHz com a vazão igual a 0,4 L/min (1 SCFH – *standart cubic feet per hour*).

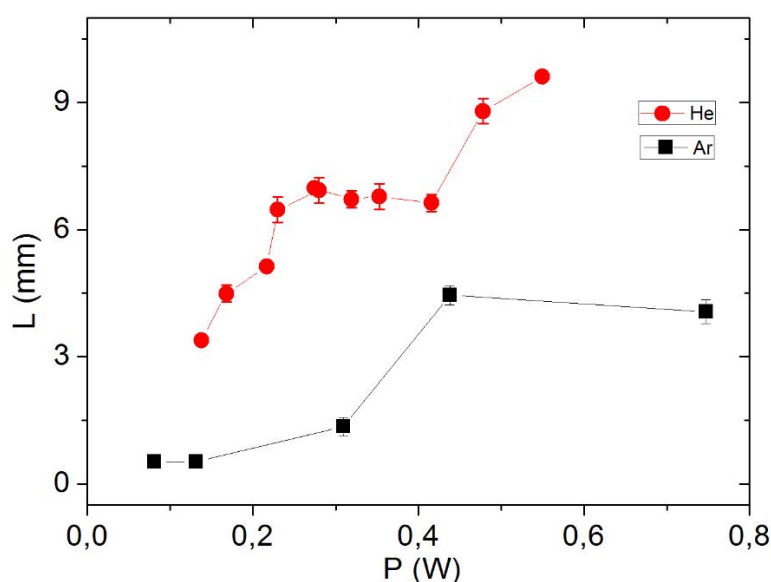
Figura 4.8 - Fotografias das plumas de plasma de Ar para tubo de capilar de 6 mm de comprimento e vazão de 0,4 L/min em função da tensão pico a pico



Fonte: própria.

Com o aumento da tensão de pico a pico aplicada é possível observar um aumento na projeção da pluma para fora do capilar, embora a projeção do plasma de argônio é mais difícil que a da pluma de He, em virtude de sua menor condutividade. A projeção é mais evidente a partir dos 5,5 kV. É possível verificar ainda que a pluma apresenta um escoamento laminar, onde o número de Reynolds para a vazão de gás estabelecida é cerca de $Re = 590$. A variação do comprimento das plumas de hélio e argônio com base na amostragem das imagens pode ser observada através da Figura 4.9.

Figura 4.9 - Variação do comprimento L da pluma de He e Ar para diferentes potências P em um tubo capilar de comprimento 6mm.



Fonte: própria.

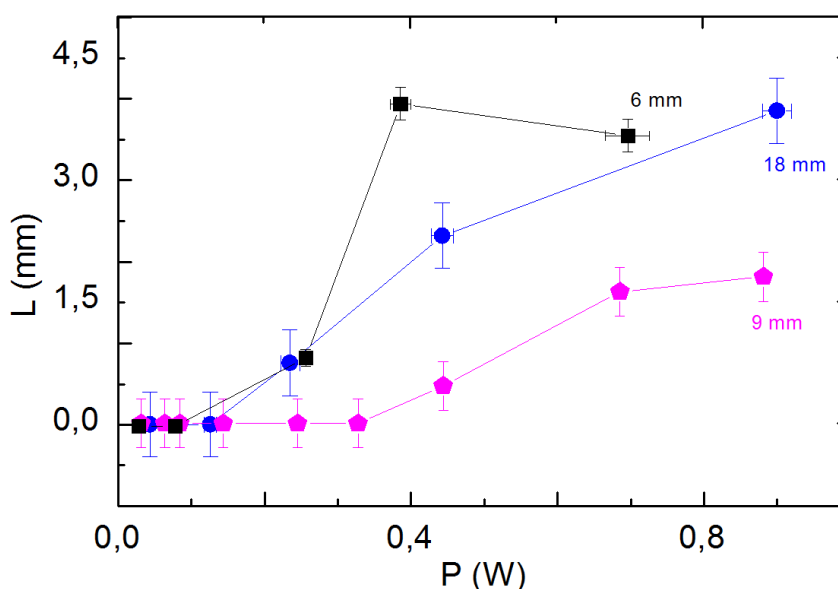
De acordo com o gráfico, verifica-se que o comprimento L da pluma varia de modo diferente para os dois gases. A pluma de He aumenta e atinge um comprimento constante em

torno de 7 mm, mas depois volta a crescer. Já a pluma de Ar aumenta, atinge um máximo em torno de 4 mm e depois diminui. Como a potência é da descarga DBD e o comprimento da pluma é da descarga na ponta da agulha torna-se necessários outros diagnósticos que necessitam ser implantados para caracterizar o mecanismos da geração da pluma com a descarga.

4.3.2 – Análise do comportamento da pluma de argônio em função da potência da descarga para diferentes comprimentos de capilares

A análise do comprimento da pluma de plasma de Ar em função da potência da descarga foi realizada para três comprimentos de capilares distintos, ou seja, de 6, 9 e 18 mm. Neste caso, a vazão do gás foi estabelecida em 0,4 L/min e a variação da potência se deu através da variação da tensão aplicada. A Figura 4.10 ilustra o comportamento da pluma de Ar para ambos os capilares com a potência da descarga.

Figura 4.10 – Variação do comprimento da pluma L de Ar com a potência P da descarga para diferentes comprimentos de capilares.



Fonte: própria

Através do gráfico observa-se que com o aumento da potência da descarga, de modo, geral, o comprimento da pluma aumenta, tanto para o capilar de 6mm quanto para o de 9 mm e 18 mm. Inicialmente, em baixa potência não há projeção da pluma, embora a tensão de ruptura dielétrica tenha sido atingida em função dos valores de potência estabelecidos. É fato

que para uma mesma potência de descarga que o comprimento da pluma de Ar para o capilar de 18 mm é maior que o de 9 mm, onde na potência aproximada de 0,9 W, o capilar de 18 mm produz plumas de aproximadamente 4 mm e o de 9 mm plumas de cerca de 2 mm. O capilar de 6mm apresenta uma pluma de maior comprimento na potência de cerca de 0,4 W que os demais, entretanto, a partir deste valor uma mudança no comportamento da pluma e seu comprimento diminui.

Comparando o comprimento da pluma de Ar para diferentes comprimentos de capilares, ou seja, para o de 6mm com os de 9 e 18mm da Figura 4.10 nota-se que não existe uma proporção direta entre o comprimento da pluma e o comprimento do capilar, pois o regime da pluma pode mudar dependendo das condições de operação. Como o capilar de comprimento 18mm apresentou um regime de pluma mais estável que os demais utilizou-se o mesmo para futuros tratamentos de superfície.

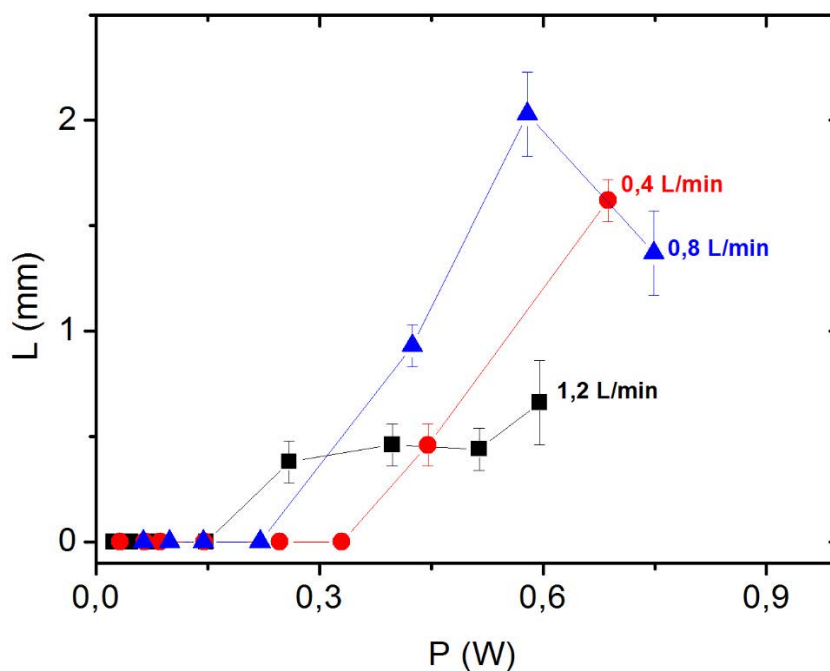
4.3.3 – Análise do Comportamento da pluma de argônio em função da potência da descarga para diferentes vazões de gás

A análise do comprimento da pluma de plasma de Ar em função da potência da descarga foi realizada para três valores de fluxo de gás, 0,4 ; 0,8 ; 1,2 L/min utilizando um capilar de 9 mm de comprimento. A Figura 4.11 ilustra o comportamento da pluma de Ar para diferentes vazões em função da potência aplicada.

Pelo gráfico é possível observar o aumento do comprimento (L) da pluma com o aumento da tensão aplicada, o que é de se esperar, já que o aumento da potência sugere um aumento do campo elétrico na ponta da agulha, e para um determinado fluxo de gás, há um aumento das partículas formadoras do plasma no interior do capilar. De modo geral, verifica-se que entre os valores 0,1 W e 0,2 W que não há projeção da pluma para os três valores de vazão, entretanto, o valor da potência para este tipo de descarga sugere que a tensão de ruptura do gás já tenha sido atingido.

A partir de 0,2 W há uma pequena projeção da pluma para a vazão de 1,2 L/min atingindo um valor de aproximadamente 0,5 mm, onde este valor permanece praticamente constante com o aumento da potência. Para as demais vazões de gás, o comprimento da pluma começa a aumentar a partir da potência de 0,2 W para a vazão de 0,8 L/min e a partir de 0,3 W para a vazão de 0,4 L/min, ou seja, quanto menor a vazão maior deve ser a potência aplicada para que haja a projeção da pluma de plasma.

Figura 4.11 – Variação do comprimento L da pluma de Ar com a potência aplicada P para diferentes valores de vazão do gás.



Fonte: própria

De acordo com os valores de vazões do gás, é possível obter o número de Reynolds para cada caso, onde para as vazões de 0,4 L/min, 0,8 L/min e 1,2 L/min, vale respectivamente, 591, 1182 e 1773, ou seja, quanto maior a vazão do gás, mais o escoamento deste transita para um regime não laminar dentro do capilar, o que pode alterar o comportamento da pluma de plasma. Além disso, é possível observar que para a vazão de 0,8 L/min o comprimento da pluma é inibido a partir da potência de 0,6 W, o que pode sugerir uma mudança no regime do plasma.

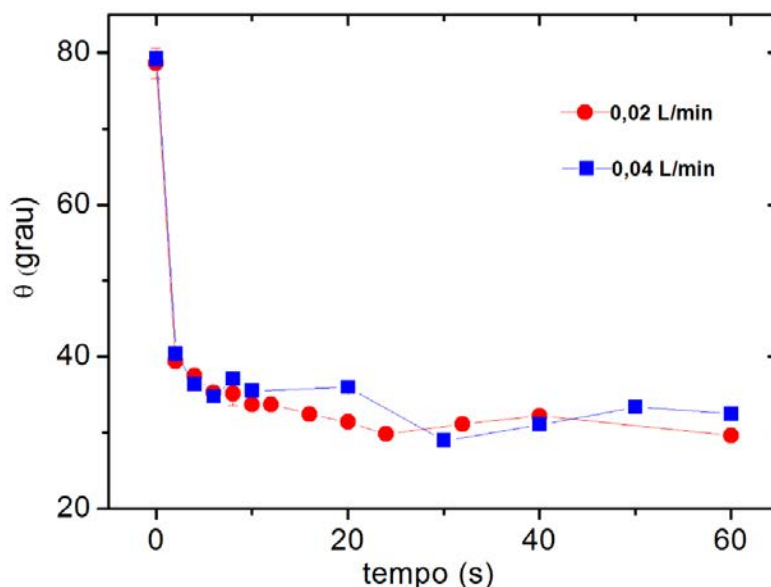
4.4 – MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO

As medidas do ângulo de contato foram realizadas a fim de determinar o efeito tempo de tratamento com plasma na modificação da molhabilidade da superfície das amostras PET em água, bem como, avaliar a dimensão da área tratada em função dos parâmetros: vazão de gás, tensão aplicada e potência da descarga. Foram realizados dois tipos de análises descritas a seguir.

4.4.1 – Análise da molhabilidade em água de uma amostra PET em função do tempo de tratamento

A fim de determinar o efeito do tratamento com microdescargas de plasma para diferentes tomadas de tempo mediu-se o ângulo de contato para cada ponto determinado na superfície. A Figura 4.12 apresenta a variação do ângulo de contato de uma amostra PET em função do tempo para duas vazões de gás He diferentes no ponto de tratamento.

Figura 4.12 – Gráfico da variação do ângulo de contato no ponto de tratamento como o tempo.



Fonte: própria.

A partir do gráfico é possível verificar que o ângulo de contato para a amostra não tratada ($t = 0$) é de aproximadamente 78° . Em 2 s o ângulo de contato diminui bruscamente para ambas as vazões passando de 78° para aproximadamente 39° . Dessa forma, a partir dos 2 s até cerca de 30 s o ângulo de contato atinge seu valor mínimo de aproximadamente 30° atingindo um regime de saturação.

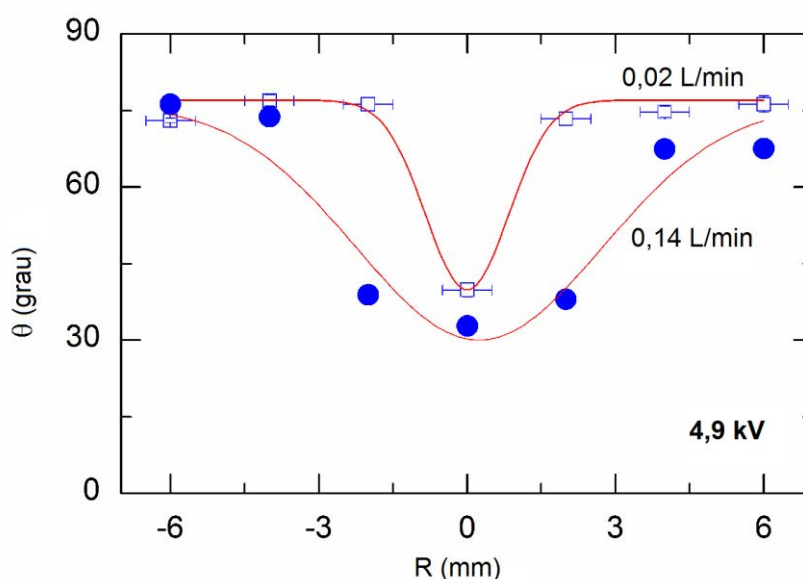
O valor do ângulo encontrado para a amostra PET não tratada sugere que a superfície deste originalmente é hidrofílica, já que $\theta < 90^\circ$. Entretanto, com o decorrer do tempo de tratamento, ocorrem modificações na superfície do substrato tornando-a mais hidrofílica. O fato é que o polietileno tereftalato (PET) apresenta interações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio (polar), mas como polímeros são macromoléculas de cadeias carbônicas, estas fornecem uma não-polaridade à molécula. O balanço dessas características resulta ainda em

um caráter polar do PET ($\theta = 78^\circ$) para a amostra não tratada. O tratamento com o He (gás nobre e inerte) possivelmente favorece a subtração de grupos H^+ e a introdução de O^{2-} e OH^- modificando a superfície do substrato para um caráter mais polar.

4.4.2– Análise da dimensão da área tratada ΔR para diferentes vazões de gás com a tensão de pico a pico

A Figura 4.13 mostra dois perfis típicos de ângulo de contato para diferentes vazões. A incerteza na posição foi tomada com base no tamanho da gota de água ($0,17 \mu L$) utilizada e nesta análise é evidenciada apenas para a vazão de $0,02 \text{ L/min}$ para fins de comparação. Tal procedimento foi adotado também nas demais análises ao longo do texto. Pelo gráfico da figura é possível observar a diferença no comportamento de θ para duas vazões distintas, uma mínima e outra máxima.

Figura 4.13 – Gráfico da variação do ângulo de contato θ com a posição R da área tratada para duas vazões diferentes na tensão de pico a pico de $4,9 \text{ kV}$



Fonte: própria.

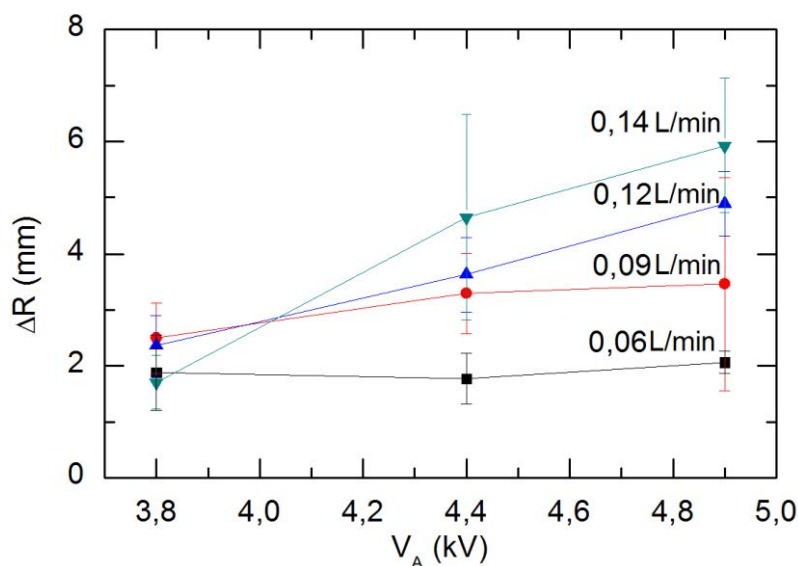
As curvas contínuas são resultados do ajuste dos dados experimentais a uma lorentziana ($0,02 \text{ L/min}$) e a uma gaussiana ($0,14 \text{ L/min}$). Dessa forma, para a tensão máxima aplicada verifica-se que há um aumento da dimensão da área tratada com o aumento da vazão do gás, além disso, o tratamento com plasma apresenta um maior efeito no que diz respeito à

molhabilidade da área do substrato para a maior vazão o que pode ser ratificado pelo menor ângulo de contato na posição $R = 0$, onde o mesmo atinge um valor mínimo de 30° .

É possível verificar através da Figura 4.13 diferentes regimes para a pluma em função da vazão utilizada. Para a vazão de 0,14 L/min verifica-se um aumento da área tratada, pois um aumento da vazão faz com que a pluma não seja pontual e se espalhe pela superfície do material ativando espécies químicas ocasionando um aumento da energia de superfície do polímero. Já para a vazão de 0,06 L/min esse efeito é pequeno ou inexistente. Portanto, a vazão do gás influencia diretamente o comportamento da dimensão da área tratada.

De acordo com os valores medidos do ângulo de contato em função da tensão aplicada para diferentes vazões de gás obteve-se o comportamento da área tratada. A Figura 4.14 apresenta o comportamento do diâmetro (ΔR) da área tratada com a tensão de pico a pico aplicada para diferentes vazões de gás He.

Figura 4.14 – Gráfico da variação do diâmetro da área tratada ΔR com a tensão de pico a pico aplicada V_A para diferentes vazões de gás.



Fonte: própria.

Neste caso, utilizou-se um intervalo seguro de operação do dispositivo desde uma tensão mínima (3,8 kV) até uma tensão máxima (4,9 kV), ambas de pico a pico. Pelo gráfico da Figura 4.16 verifica-se que para as vazões mais baixas, de 0,06 e 0,09 L/min, a área tratada não varia com a tensão aplicada ou varia muito pouco. Entretanto, para vazões maiores o diâmetro da área tratada sofreu um aumento considerável, como já era esperado, já que um

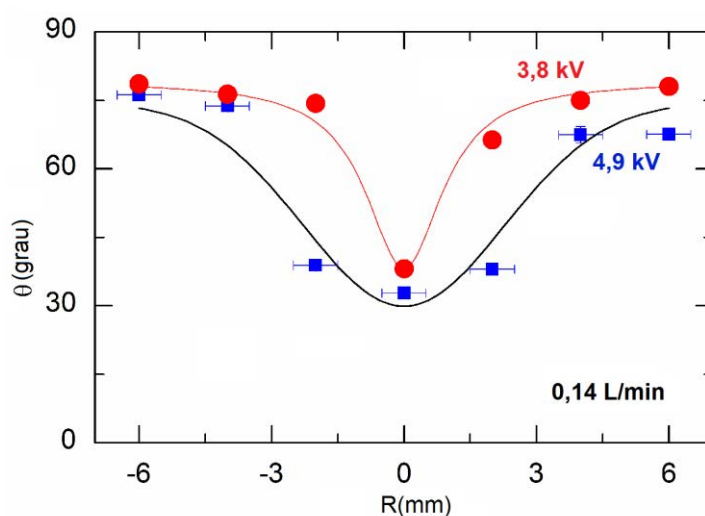
aumento da vazão do gás tem maior influência no que diz respeito à área ativada pelo plasma do que o aumento da tensão aplicada.

Portanto, a pluma de plasma opera em dois regimes, um para vazões maiores (0,14 e 0,12 L/min) e outro para vazões menores (0,09 e 0,06 L/min). Assim, para a vazão de 0,12 L/min, o diâmetro da área tratada variou de aproximadamente $(3,0 \pm 0,3)$ mm e para a vazão de 0,14 L/min a variação foi de (4 ± 1) mm.

4.4.3– Análise da dimensão da área tratada ΔR para diferentes valores de tensão de pico a pico em função da vazão do gás

A Figura 4.15 ilustra o comportamento do ângulo de contato θ para dois valores de tensão de pico a pico, uma mínima de 3,8 kV e outra máxima de 4,9 kV. A vazão do gás foi mantida constante e igual a 0,14 L/min.

Figura 4.15 – Gráfico da variação do ângulo de contato θ em função da posição R com plasma para diferentes valores de voltagem

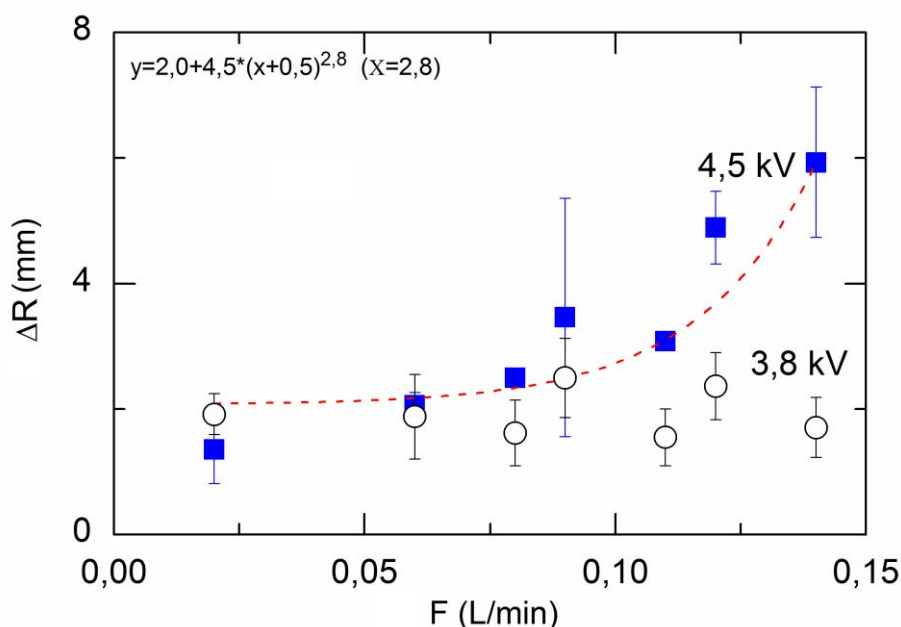


Fonte: própria.

De acordo com o gráfico da Figura 4.15 se observa o aumento da área tratada com o aumento da tensão aplicada. Neste caso, para o valor de máximo fluxo de gás (0,14 L/min), o diâmetro da área tratada atinge um valor máximo de (6 ± 1) mm para a tensão de pico a pico máxima de 4,9 kV. No gráfico em questão, a curva de ajuste dos pontos para a tensão de pico a pico de 3,8 kV é uma lorentziana e para a tensão de pico a pico de 4,9 kV, uma gaussiana.

Enfim, com o aumento da tensão aplicada o tratamento no ponto se tornou mais efetivo em função da área tratada ser maior. Portanto, houve uma diminuição do ângulo de contato até um valor mínimo de aproximadamente 30° . Dessa forma, fica evidente que valores de tensão maiores proporcionam uma maior potência da descarga de plasma para um valor de fluxo constante, onde neste caso, na tensão máxima houve maior modificação da molhabilidade da superfície tratada do substrato. A Figura 4.16 ilustra o comportamento do diâmetro ΔR da área tratada com o aumento do fluxo de gás He para dois valores de tensão de pico a pico, um mínimo de 3,8 kV e um máximo de 4,9 kV.

Figura 4.16 – Gráfico da variação do diâmetro da área tratada ΔR com a vazão F do gás para diferentes valores de tensão de pico a pico aplicada.



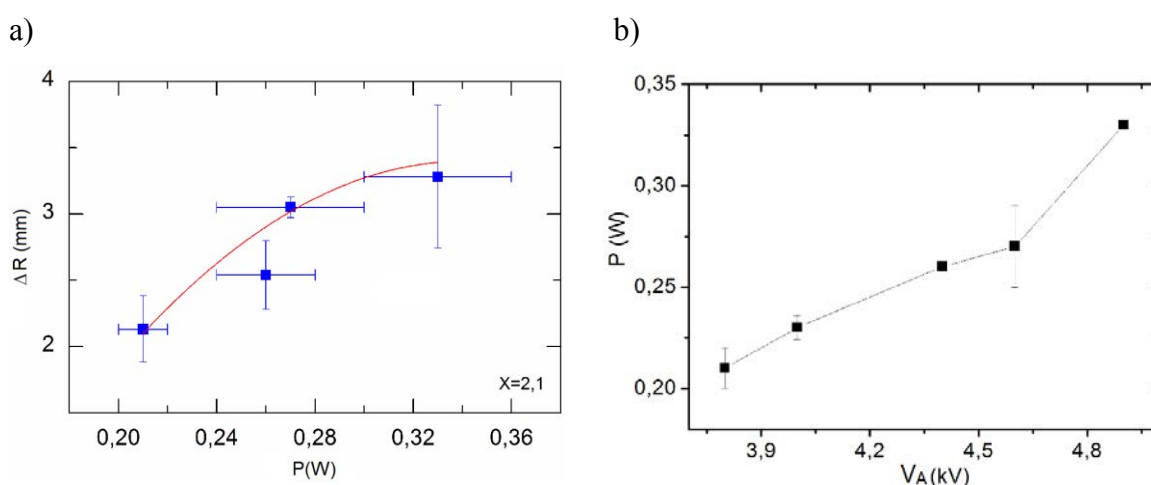
Fonte: própria.

Pela Figura 4.16, pode-se confirmar o aumento de ΔR com o aumento da vazão para diferentes tensões aplicadas. Observa-se uma linha tracejada em vermelho que representa a largura total da curva interpolada tomada como diâmetro do círculo de tratamento. A função da curva de ajuste é indicada no gráfico por y . Dessa forma, verifica-se que para a tensão de pico a pico mínima a área tratada permanece inalterada com o aumento da vazão do gás. Já para a tensão de pico a pico máxima aplicada há um aumento da área da região tratada, onde em fluxo máximo essa área atinge aproximadamente (6 ± 1) mm como já verificado anteriormente.

4.4.4– Comportamento da área tratada com a potência da descarga

A Figura 4.17(a) ilustra o comportamento do diâmetro ΔR da área tratada com a potência para um fluxo de gás constante de 0,09 L/min e tempo de tratamento de 8 s. A Figura 4.17(b) apresenta a variação da potência da descarga em função da tensão aplicada.

Figura 4.17 – (a) Gráfico da variação do diâmetro ΔR da área tratada com a potência P da descarga e curva ajustada com $\text{Chi}=2,1$; (b) Variação da potência da descarga com a tensão de pico a pico.



Fonte: própria

Pela Figura 4.17(a) verifica-se que há um aumento do diâmetro da área tratada com o aumento da potência da descarga para a vazão de 0,09 L/min. O gráfico da Figura 4.17(b) mostra que com o aumento da tensão de pico a pico, a potência da descarga aumenta para uma dada vazão de gás. Desse modo, pode-se dizer que o aumento da tensão provoca o aumento da potência da descarga e esta, o aumento do diâmetro da área tratada. A linha em vermelho na Figura 4.19(a) ilustra a função y com $\text{Chi} = 2,1$ que descreve o comportamento de ΔR com o aumento da potência da descarga.

5 CONCLUSÃO

Para a geração do plasma foram utilizados os gases nobres Ar e He cuja vazão variou de 0,020 L/min até aproximadamente 3,8 L/min. A fonte de tensão utilizada foi do tipo AC e a tensão de pico a pico aplicada no dispositivo variou entre os valores de 2,5kV (mínimo) e 6,5 kV (máximo), pois numa tensão mais elevada ocorria a ruptura do capilar (dielétrico) tanto para o de quartzo quanto para o de borossilicato, embora o de quartzo fosse mais resistente à altas temperaturas que o de borossilicato que rompia numa tensão de pico a pico de valores próximos à 5,5 kV.

A frequência de operação do dispositivo se manteve em 37 kHz. Deste modo, verifica-se que o dispositivo *in off* (sem o plasma) apresenta um comportamento predominantemente capacitivo. A tensão de ruptura dielétrica foi estudada para o gás argônio variando a posição do catodo (anel) em relação ao anodo (agulha) apresentando um valor de aproximadamente 0,1 V para correntes na ordem de miliampère (mA). Vale constatar que a tensão de ruptura aumenta para o catodo longe (fora) do anodo e diminui quando esta em cima do mesmo

Em relação à utilização dos capilares e do tipo de gás para o tratamento de superfícies poliméricas, utilizou-se ponteira simples com capilar de borossilicato de comprimento 18 mm e gás hélio. Tal escolha se deu pelo fato do mesmo utilizar tensões menores (4,0 – 5,0 kV) que o Ar, bem como, oferecer maior projeção e estabilidade da pluma em função de sua maior condutividade térmica. A utilização de gás He possibilitou o uso de capilares de borossilicato que apresenta menor ponto de fusão do que o quartzo.

Analizou-se o comprimento das plumas de He e Ar com a potência do plasma. Verificou-se que com o aumento desta ocorre um aumento do comprimento da pluma, bem como, uma possível mudança de regime do plasma para determinados valores de potência e vazão do gás.

Em relação ao tratamento das amostras de politereftalato de etileno (PET) no qual utilizou-se uma ponteira simples e gás He, este se mostrou claramente efetivo no que diz respeito à modificação da superfície das amostras PET que originalmente apresentam um ângulo de contato próximo à 80°, e logo após o tratamento, o ângulo caiu para valores próximos à 40°.

O ângulo de contato foi medido em diversas posições em torno do ponto de contato da pluma com a superfície. As posições intermediárias foram interpoladas com funções gaussianas e lorentzianas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Isto possibilitou definir um diâmetro ΔR da área tratada. Verificou-se que o este diâmetro aumenta com o

aumento do fluxo de gás para tensões elevadas e permanece constante para tensões baixas. A dimensão maior da área tratada ficou em torno de (6 ± 1) mm para uma pluma de 1 mm.

Para trabalhos futuros sugere-se estudar as características elétricas da pluma e uso de jatos múltiplos para tratamento simultâneo de áreas maiores.

REFERÊNCIAS

- AUBERT, X et al. **Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge**. Plasmas Sources Science and Technology, vol.16, p.23, 2007.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics: an Introduction**, INPECOM/RPE, v. 1, 1979.
- BLAIR, D.T.A. **Breakdown Voltage Characteristics**, in Electrical Breakdown in Gases. Ed. J.M. Meek and Craggs, John Wiley, 1978. p. 558-559.
- BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**. São Paulo: Prentice Hall, 2005. p. 69.
- CAO, Z et al. **Spatially extended atmospheric plasma arrays**. Plasmas Sources Science and Technology, China, v. 19, p. 025003, Feb. 2010.
- CHAPMAN, B. – **Glow Discharge Processes: sputtering and plasma etching**. John Wiley and Sons, Inc, Nova York, 1980.
- ESENA, P et al. **Surface Modification of PET Film by DBD Device at Atmospheric Pressure**. Surface e Coatings Technology, Italy, vol 200, p. 664-667, may 2005.
- ESIBYAN, E. **Plasma-Arc Equipment**. Mir, Moscow, 1973, 151p.
- GALEMBECK, F. **Superfícies de Polietileno, Suas Características e Sua Adesão**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, nov/dez. 1991.
- GIACOMINI, E. **Material – O Vidro**. 27f. Dissertação de mestrado. Capítulo – Faculdade de Engenharia da universidade do Porto. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~vpfreita/mce04008_O_vidro.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2015.
- G3YNH.INFO. **Gas Discharge Tubes – Introduction**. Disponível em: <http://www.g3ynh.info/disch_tube/intro.html>. Acesso em: 20 de abril de 2015.

HARRY, J. E. **Introduction to Plasma Technology**. Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

IMAGEJ – Image Processing and Analysis in Java. Disponível em: < <http://imagej.nih.gov/ij/download.html>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

KIM, J. Y.; BALLATO, J.; KIM, S. **Intense and Energetic Atmospheric Pressure Plasma Jet Arrays^a**. *Plasma Process. Polym.*, v. 9, p. 253-260, january 2012.

KOGELSCHATZ, U. **Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics and industrial applications**. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003. v.23, p. 1-46.

KOMURO, A; ONO, R. **Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects**. *Journal of Physics*, v. 47, p. 155202, march 2014.

KOSTOV, K.G et al. **Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment**. *Brazilian J. Phys.*, v. 39, p.012054, march 2009.

KOSTOV, K.G et al. **Surface Modification of Siloxane Containing Polyurethane Polymer by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p.4121–4127, march 2012.

KUFFEL, E. ZAENGL, W.S. KUFFEL, J. **High Voltage Engineering: fundamentals**. 2.ed. London: Newnes, 2000. 539 p.

LI, X.; TAO, X.; YIN, Y. **An atmospheric-pressure glow-discharge plasma jet and its application**, *IEEE Trans. Plasma Science*, v. 37, n.6, p.759-763, june 2009.

LI, X et al. **A single device of generating glow discharge plasma atmospheric pressure argon**. *Applied Physics Letters*, v. 91, n.161507, oct 2007.

LIEBERMAN, M.A.; LICHTENBERG, A.J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Canada: John Wiley & Sons, 1994.

LU, X; LAROUCSI, M; PUECH, V. **On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bulets**. Plasmas Sources Science and Technology, vol.21, p.1-17, 2012.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de Engenharia**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda. 1991, p.84-85.

MARIÉ, D et al. **On the possibility of long path breakdown affecting the Paschen curves for microdischarges**. Plasmas Sources Science and Technology, Belgrade, v. 21, p. 6, may. 2012.

MARTINS, W. F. M. **Tratamento da Superfície de Tubos de Poliamida 11 por Plasma AC, Flambagem e Peróxido de Hidrogênio para Deposição de Revestimento Hidrofílico Biomédico**. 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MINIPULS 6. Disponível em: <http://www.gbs-elektronik.de/fileadmin/download/datasheets/minipuls6_e.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2015.

NIST - National institute of Standart and Technology. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/ie.pl>>. Acesso em: 20 mar. 2015.

NOESKE, M et al. **Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion**. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 24, p. 171-177, 2004

ORCAD, Disponível em: < <http://www.orcad.com/resources/orcad-downloads#pspice> >. Acesso em: 15 jan. 2014

ORIGINLAB. Disponível em: <http://www.originlab.com/demodownload_ext.aspx?d=1&s=E>. Acesso em: 15 jan. 2014.

PAPADOPOULOS, P.K et al. **Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer ('plasma bullet') propagation.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 47, p. 425203, set. 2014.

PFENDER, E. **Electric Arcs and Arc Gas Heaters in Gaseous Eletronics.** New York: Academic, 1978. v. 1.

RANGEL, E.C. **Síntese e Tratamento de materiais à Plasma.** Guaratinguetá, 2009. 138p. Apostila.

ROTH, J.R. **Industrial Plasma Engineering.** Londres: British Library, 1995. Vol 1: Principles.

ROUSE, H. **Elementary mechanics of Fluids.** New York: Dover Publications, 1978. p. 167.

SHI, J.J. E KONG, M.G., **Mechanisms of the α and γ modes in radio-frequency atmospheric glow-dischargas,** Journal of Applied Physics, v. 97, 023306, 2005.

WU, S et al. **Atmospheric-pressure plasma jets: Effect of glas flow, active species, and snake-like bullet propagation.** Physics of Plasmas, v. 20, n. 023503, feb. 2013.

ZHI, F et al. **Surface Treatment of Polyethylene Terephthalate Film Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Air.** Plasma Science and Technology. v. 6, Nº 6, dec 2004.

APÊNDICE A – MATERIAIS

A.1 - Gases Inertes

Dois gases muito comuns encontrados comercialmente e utilizados em experimentos de laboratório são o argônio e o hélio. A seguir suas características.

a) Argônio (Ar): seu número atômico é $Z=18$, sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ e sua energia de ionização é 15,75 eV. É o mais abundante membro da família dos gases nobres. Esse gás é monoatômico e caracterizado por sua extrema inatividade química. O argônio é incolor, inodoro, não inflamável, não tóxico, insípido e ligeiramente solúvel em água. Ele normalmente é transportado em cilindros de aço acondicionado a uma pressão de 200 bar a 21,1°C. Apresenta condutividade térmica de cerca de 0,018 W/ (m x K) quando gás à 101,325 KPa e a 26,85 °C e massa molar de 39,95 g/mol (NIST, 2015).

b) Hélio (He): seu número atômico é $Z=2$, sua configuração eletrônica é $1s^2$ e sua energia de ionização é de 24,58 eV. É um gás nobre e à temperatura ambiente e pressão atmosférica é um gás não inflamável, não tóxico, incolor, inodoro e insípido. Ele está presente no ar atmosférico à concentração de 5,24 ppm por volume. O hélio é normalmente fornecido como um gás comprimido em cilindros de aço a uma pressão de 150 ou 200 bar a 21°C, ou em casos especiais, como líquido refrigerado em tanques criogênicos especiais. Apresenta uma condutividade térmica de cerca de 0,151 W/ (m x K) quando gás à 101,325 KPa e a 26,85 °C e massa molar de 4,00 g/mol (NIST, 2015).

A.2 Tubos Capilares

Os tubos capilares encontrados comercialmente são confeccionados com borossilicato. Os de quartzo são feitos artesanalmente. A seguir, as características destes materiais.

a) Borossilicato: tipo de vidros muito resistentes à corrosão química, e têm um coeficiente de expansão térmica de $3,0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, ou seja, baixo em relação à outros materiais como o aço e o alumínio. Esta família de vidros tem uma enorme gama de usos: utensílios domésticos (*Pyrex*) e de laboratórios, lâmpadas e ainda é usado em vidros resistentes ao fogo aumentando a resistência ao impacto e baixando o coeficiente de expansão. Desse modo, vidros de

borossilicato apresentam temperatura de trabalho de cerca de 515 °C e uma condutividade térmica de 1,13 W/m. °C. (GIACOMINI, 2015)

b) Quartzo: incluem o único componente do vidro realmente importante, e é caracterizado por altas temperaturas de fusão e trabalho, um coeficiente de expansão térmica baixo (e assim resistência ao choque térmico), e alta resistência química. Tubos de quartzo podem aguentar tranquilamente temperaturas de cerca de 987 °C (temperatura de trabalho) e apresentam coeficiente de expansão térmica que varia desde $0,54 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ até $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ de acordo com sua composição química. Enfim, tubos capilares de quartzo apresentam uma condutividade térmica de 1,38 W/m.°C e o seu alto ponto de fusão (em torno de 1700 °C) o torna caro e difícil de produzir como um vidro derretido primário. Os vidros dessa família são aplicados em laboratórios de alta tecnologia. (GIACOMINI, 2015)

A.3 Politereftalato de Etileno – PET

O PET (Politereftalato de etileno ou Tereftalato de Polietileno) é um polímero termoplástico produzido através de uma reação de polimerização por condensação entre os monômeros de etileno glicol e o do ácido tereftálico ou tereftalato de metila que produz água como subproduto. Apresenta inúmeras propriedades como transparência, leveza, brilho e facilidade de modelagem, o que justifica a gama de aplicações que este polímero possui principalmente em embalagens de modo geral.

Em relação às suas características, o PET apresenta elevada resistência mecânica, térmica e química, além disso, pode se apresentar no estado amorfo, parcialmente cristalino, orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco), alta resistência à gorduras, à tração e à abrasão. (MANO, 1991). A Tabela 1 abaixo apresenta algumas propriedades do PET.

Tabela A1 – Propriedades do Politereftalato de Etileno (PET)

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
Massa Molecular (u)	15.000 – 42.000
Densidade (g/cm ³)	1,33 – 1,45
Índice de Refração	1,65 -1,66
Temperatura de Fusão (°C)	250 – 270
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	70 – 74

Fonte: MANO, 1991.

APÊNDICE B – NÚMERO DE REYNOLDS

O número de Reynolds (Re) é uma grandeza adimensional definida pela razão entre forças inerciais e forças viscosas. Considerando a velocidade de escoamento do fluido constante, Re pode ser obtido através da equação abaixo:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad (1)$$

onde, ρ é a densidade do fluido; v é a velocidade média de escoamento do fluido considerada constante, μ é a viscosidade absoluta do fluido e D é o diâmetro do tubo capilar cilíndrico.

O fluxo (F) do fluido em um tubo capilar cilíndrico de diâmetro D pode ser expresso na forma:

$$F = \frac{\pi D^2 v}{4} \quad (2)$$

Dessa forma, combinando as equações (1) e (2) tem-se:

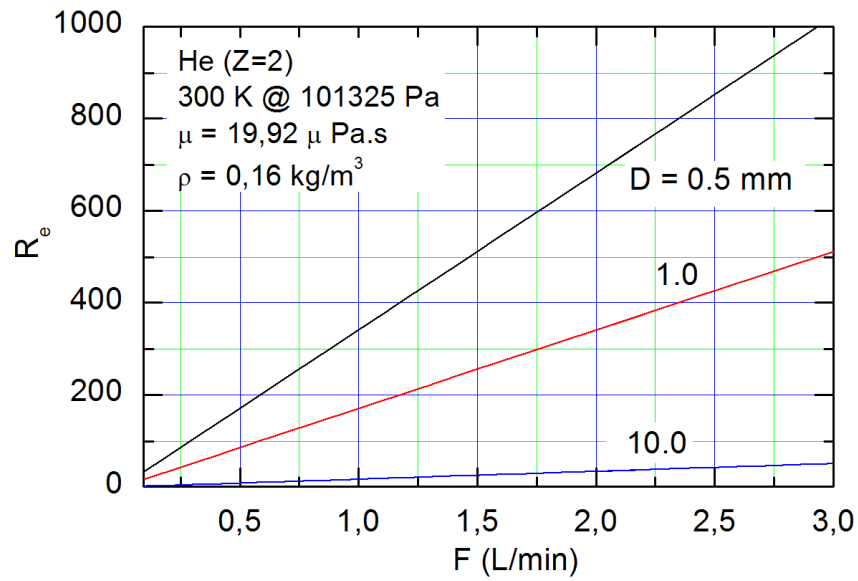
$$Re = \frac{4\rho F}{\pi \mu D} \quad (3)$$

Os escoamentos são classificados como laminar para $Re < 2000$, turbulento para $Re > 2400$. Dentre estes limites $2000 < Re < 2400$ temos o regime de transição.

A Figura B1 abaixo apresenta a variação do número de Re para o gás He em função do fluxo de gás para diferentes diâmetros de tubos capilares considerando a temperatura de 27 °C e 1 atm de pressão. Na Figura B2 temos a mesma variação para o gás Ar nas mesmas condições.

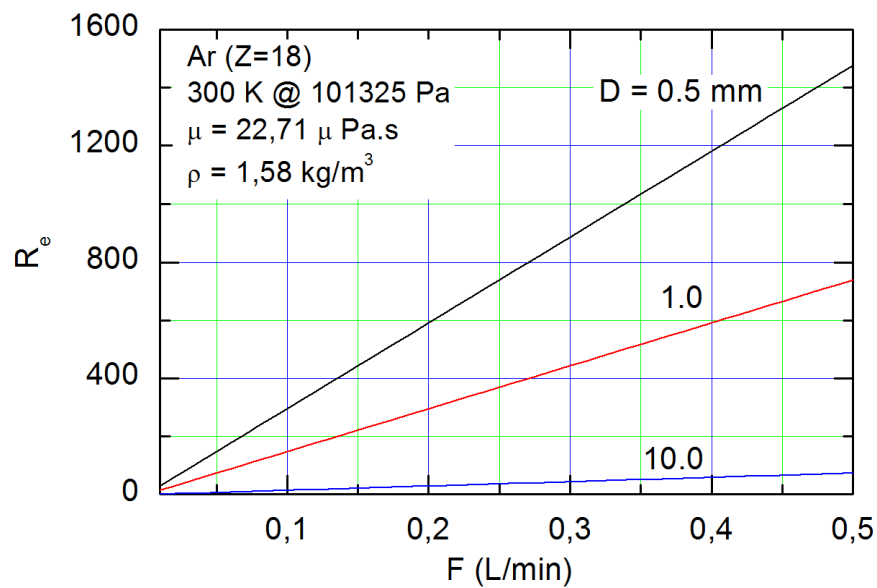
É possível observar para ambos os gases que o número de Reynolds aumenta tanto para fluxos maiores quanto para capilares de maior diâmetro. Além disso, considerando o mesmo fluxo e diâmetro do capilar, pelas figuras observa-se que o número de Reynolds para o gás Ar é 1 (uma) ordem de grandeza maior que o do He o que indica que o Ar pode atingir um regime de turbulência com maior facilidade. Enfim, dentre os limites estabelecidos, o escoamento do gás pode se tornar laminar ou turbulento dependendo também de parâmetros como rugosidade e uniformidade do fluxo.

Figura B1 – Gráfico da variação do número de Reynolds Re com o fluxo de He no interior de tubos.



Fonte: própria.

Figura B2 – Gráfico da variação do número de Reynolds Re com o fluxo de Ar no interior de tubos.



Fonte: própria.