

Tratamento da Superfície do Vidro Comum através de Microplasmas

J. C. NASCIMENTO¹, E. C. B. B. ARAGÃO¹, R. S. SILVA², M. P. GOMES¹,
V. W. RIBAS¹, B. N. SISMANOGLU^{1,*},

[1] Lab. Óptica e Espectroscopia, ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica,
São José dos Campos, SP, Brasil,

[2] UNIESP - União das Instituições de Ensino Superior, São Paulo, SP, Brasil.

Submetido em 16/07/2014; Aceito em 10/03/2015; Publicado em 24/12/2015

Resumo. Os microplasmas são plasmas de laboratório gerados em orifícios com dimensões pequenas, da ordem de algumas centenas de micrômetros. São operados em pressões moderadas e também na pressão atmosférica, sendo portanto versáteis e fáceis de produzir sem a necessidade de bomba mecânica de alto vácuo, além de poderem ser operados em paralelo. Nesta operação, grande número de microplasmas podem ser acessos concomitantemente, aumentando a área de aplicação. Neste trabalho, microplasmas operados em paralelo e na pressão moderada de $40Torr$ foram utilizados no tratamento de superfície de vidro, aumentando a sua molhabilidade e melhorando suas características de adesão. O dispositivo de microplasma utilizado neste trabalho corresponde a uma matriz com 16 furos com diâmetro de $400\mu m$ cada. A intensidade de corrente elétrica usada foi de aproximadamente $2,5mA$ no modo de pré-descarga, na tensão de $380V$ e temperatura do gás de aproximadamente $500^{\circ}C$.

Palavras-chave. Microplasmas, Molhabilidade.

Abstract. Microplasmas are laboratory plasmas generated in small holes, on the order of a few hundred microns. They are operated at moderate to atmospheric pressure and is therefore versatile and easy to produce without the need of high-vacuum pump, enabling parallel operation. The latter is achieved using a large number of microplasmas burning simultaneously, increasing the area of application. In this work, parallel operated microplasmas at moderate pressure of $40Torr$ were used for treatment of the glass surface, increasing its wettability and improving their adhesion characteristics. The microplasma apparatus used in this work represents an array of 16 holes each having a diameter of $400\mu m$. The intensity of the current was about $2.5mA$ in the pre-discharge mode, the voltage of $380V$ at the gas temperature of $500^{\circ}C$.

1. Introdução

O plasma é um gas parcialmente ionizado que contém íons, radicais, elétrons, partículas neutras e excitadas e geralmente é referido como sendo o quarto estado da matéria.

*bogoss@ita.br

Uma das características do plasma é a sua atividade química. No plasma, radicais e outras espécies químicas são formados e estes são fortemente reativos, podendo servir como base para aplicações tecnológicas às mais diversas [1]. Para estas aplicações, os plasmas são produzidos em laboratório, geralmente dentro de câmaras evacuadas e mantidas à baixa pressão. Este tipo de plasma é usado, por exemplo, para ativação de superfícies de polímeros (por exemplo, alterar a molhabilidade de superfícies de polietileno), para corrosão de materiais, para crescimento de células solares, etc.

Os plasmas em estado de não-equilíbrio termodinâmico e acesos na pressão atmosférica são particularmente interessantes, pois são operados à temperaturas relativamente baixas, que não destroem os materiais processados. Nos últimos anos, plasmas deste tipo revolucionaram a tecnologia de processamento de estado sólido e também atuaram fortemente no processamento de equipamentos médicos e na biomedicina [2, 3, 4, 5, 6]. Geralmente, produz-se um plasma através de uma descarga elétrica em meio gasoso, induzido eletricamente através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Neste caso, as espécies ativas carregadas eletricamente (íons e elétrons) ganham energia do campo elétrico aplicado. Nos plasmas considerados frios, o aquecimento das partículas pesadas do gás não se compara com a temperatura alcançada pelos elétrons, pois os elétrons não conseguem elevar a temperatura das partículas pesadas devido à enorme diferença de massa. Nos plasmas operados à baixa pressão a temperatura do gás, em certos casos, se equipara à temperatura ambiente. Plasmas deste tipo têm grande importância na pesquisa fundamental e na tecnologia de plasmas, porém, é cercado de algumas dificuldades importantes. Para sua geração, eles devem ser confinados em câmaras de descarga evacuadas através de bombas de vácuo, onde o acesso à observação ou ao material a ser tratado é bastante limitado, além de ser bastante oneroso. A geração de plasmas com pressões mais baixas exige o emprego de bombas de vácuo mais sofisticadas e, portanto, muito mais caras.

Reduzindo-se a dimensão do plasma, consegue-se elevar a pressão de operação. Este foi um dos objetivos deste trabalho, ou seja, o estudo de microdescargas elétricas conhecidas por $\text{\$microcatodos\$\text{ocos abertos\$\text{T}}$ ou, simplesmente, $\text{\$microplasmas\$\text{T}}$, operados em reator cilíndrico de quartzo na pressão que varia de 10 a 1000 Torr. Apesar do microplasma operar em pressão atmosférica, ele é considerado um plasma frio. Finalmente, estes microplasmas foram utilizados para o tratamento de superfícies de vidros visando a alteração de sua molhabilidade.

1.1. Fundamentação teórica

Os plasmas podem ser classificados em plasmas de baixa temperatura (de 3000 a 70000K) e plasmas de alta temperatura (acima de 70000K). Os de baixa temperatura se dividem em plasma frio (ou fora do equilíbrio termodinâmico) e plasma térmico (em equilíbrio termodinâmico) [1]. No plasma frio, os elétrons estão bem mais “quentes” que as partículas pesadas (por exemplo, elétrons com temperatura de 20000K e átomos ou moléculas a 600K) [1]. No plasma térmico, as temperaturas de todas as partículas são iguais. Salientamos que nos plasmas térmicos o equilíbrio termodinâmico é local, ou seja, num pequeno volume do plasma. Os microplasmas operados na pressão atmosférica têm temperatura de elétrons elevada e temperatura do gás mais baixa. Além disso, têm baixo grau de ionização e, conseqüentemente, pequena densidade de partículas carregadas. Os

elétrons e íons nunca atingem equilíbrio termodinâmico local, sendo esta a razão pela qual a temperatura do gás não seja tão elevada. Verifica-se experimentalmente que, com a redução da distância intereletródos de uma descarga elétrica luminescente, consegue-se operá-la em pressões mais elevadas e até na pressão atmosférica. Neste caso, as dimensões destas distâncias são da ordem de dezenas de micrômetros. Por exemplo, consegue-se acender na pressão atmosférica uma microdescarga num furo catódico com diâmetro de aproximadamente $200\mu m$ usando-se gás *Ar* (Figura 1) [5].

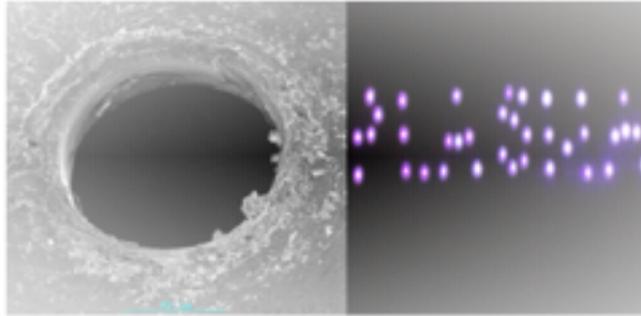


Figura 1: Furo catódico (microscópio de varredura eletrônica) e microplasmas acesos (direita) em furos com diâmetro de $200\mu m$ em folhas de alumínio (Laboratório de Óptica e Espectroscopia - ITA).

O termo microdescarga ou microplasma é usado para definir descargas elétricas que têm dimensões de poucos μm até alguns mm , desde que possuam no mínimo uma ordem de grandeza inferior ao de descargas elétricas convencionais similares operadas em baixa pressão. Por exemplo, os catodos ocos convencionais à baixa pressão podem ser gerados num tubo metálico oco com diâmetro de $5cm$ no regime de catodo oco à pressão de $0,1Torr$ em gás argônio [5]. Consegue-se fabricar um dispositivo de descarga elétrica similar a estes reduzindo-se o diâmetro do orifício a aproximadamente $200\mu m$, operando-o na pressão que varia de 10 a $1000Torr$. Nestes dispositivos, denominados de “microcatodos ocos abertos” (MCO), não se consegue reproduzir o regime de catodo oco com a eficiência de ionização proporcionada pelos elétrons pendulares, observada nas descargas de catodo oco convencionais em pressão baixa, pois não se observa nos MCO este efeito, devido ao tamanho reduzido do orifício catódico. O regime em MCO é conhecido como regime autopulsante [2].

Porém, dispositivos deste tipo conseguem reproduzir sistemas altamente reativos em pequena escala, contendo partículas carregadas, espécies excitadas, radicais e fótons, mesmo sendo aplicada uma quantidade pequena de energia. Como exemplificação, numa descarga em ar, a seção de choque de ionização do N_2 e do O_2 são $2,5 \times 10^{-16}cm^2$ e $2,0 \times 10^{-16}cm^2$, respectivamente [3]. Considerando-se que $p = 20Torr$ e $T_g = 400K$, o livre caminho médio para ionização será de $83\mu m$, que é menor que o diâmetro do furo ($D = 200\mu m$). O livre caminho médio (L) calculado anteriormente foi obtido através da equação $L = 1/\sigma N$ onde σ é a seção de choque efetiva e N é a densidade do gás ($N = p/kT$ sendo p a pressão, k a constante de Boltzmann e T a temperatura). A temperatura do gás deveria ser de $970K$ para que o livre caminho médio correspondente

fosse superior a este diâmetro, temperatura esta que não condiz com os resultados experimentais [4]. Deste modo, o clássico efeito de catodo oco não ocorre no regime autopulsante. O modo de operação autopulsado foi estudado por Aubert et al. [2] e foi atribuído à descarga modulada num regime autopulsante, onde um decréscimo da tensão acompanha o aumento da corrente elétrica.

As microdescargas tem atraído a atenção da comunidade científica e da indústria [5] em geral devido às suas múltiplas qualidades: tamanho reduzido; operação estável em pressão baixa e também na pressão atmosférica, nos modos corrente-contínua (CC), radiofrequência (RF), corrente alternada (CA) e micro-ondas; estado de não-equilíbrio termodinâmico, ou seja, os diversos modos de energias são distintos, $T_e \approx T_{exc} > T_{vib} > T_g$, onde $T_e = \text{temperatura de elétrons}$, $T_{exc} = \text{temperatura de excitação}$, $T_{vib} = \text{temperatura vibracional}$ (de moléculas poliatômicas) e $T_g = \text{temperatura do gás}$; a densidade de elétrons é grande comparada à densidade correspondente às descargas gasosas de baixa pressão, sendo da ordem de $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ na pressão atmosférica. Todas estas propriedades levam a um número muito grande de aplicações para as diversas configurações de microplasmas [6, 7, 8]. Com isto, surgiu um número muito grande de aplicações tecnológicas, onde não só o dispositivo de microdescarga deve ser miniaturizado, mas também todo o sistema adjacente, como fontes de energia, sistemas de gás e sistemas de evacuação. Uma das aplicações é o tratamento de polímeros e vidros. A proposta deste trabalho é mostrar uma aplicação de MCOA operada em pressões próximas a 50 Torr para aumentar a molhabilidade de placas de vidro. Para obter uma área de tratamento razoável, iremos operar microplasmas do tipo MCOA associados em paralelo, ou seja, alimentados por uma única fonte de tensão (CC).

Até agora, nos referimos à descarga de MCOA com um único microfuro central, que gerava um plasma luminescente estável de pequena dimensão. Para a maioria das aplicações práticas, plasmas de áreas mais extensas deverão ser gerados. Para estes dispositivos, na região brilhante de pré-descarga ou descarga de Townsend, a curva característica de tensão-corrente apresenta variação de resistividade positiva e o plasma comporta-se como um resistor.

A Figura 2 mostra a curva característica de tensão-corrente de um dispositivo de microcatodo oco aberto contendo 16 furos (a Figura 3 apresenta também outros dispositivos com 56 e 117 furos). O diâmetro dos furos é de $400 \mu\text{m}$ e a pressão de operação de 40 Torr . Observa-se nesta figura que, para uma densidade de corrente maior do que aquela correspondente à região de Townsend (A), a transição para a descarga brilhante normal ocorre em um dos furos, acompanhada por uma queda na tensão da descarga. Quando todas as descargas do dispositivo operam no modo Townsend, o valor da corrente elétrica por furo pode ser estimado simplesmente dividindo a corrente total pelo número de furos que apresentam a descarga. aumentando-se mais a corrente, observa-se que as descargas vão se extinguindo uma após outra ou, em certos casos, a descarga se concentra em apenas um furo, situação indicada na Figura 2 pelo ponto B. Isto ocorre por causa do aquecimento que leva à instabilidade térmica.

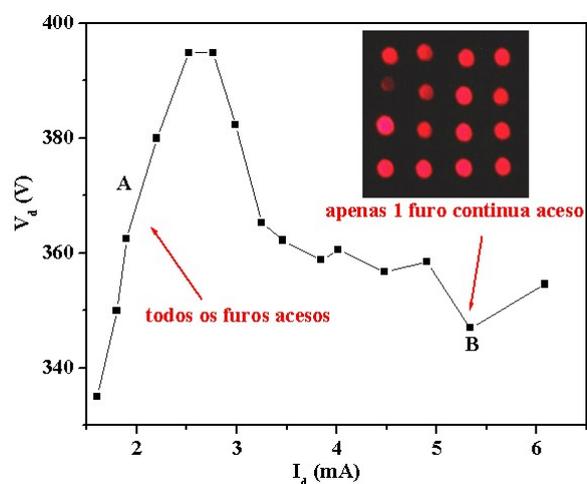


Figura 2: Curva de tensão-corrente para uma associação de 16 descargas em paralelo em MCOA operado em *Ar* no modo CC, furos com diâmetro $D = 400\mu m$.

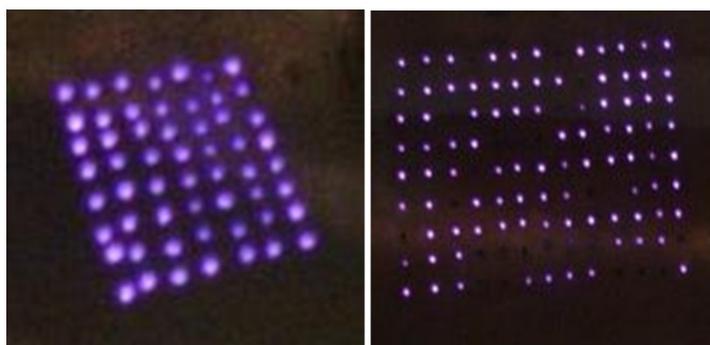


Figura 3: 56 furos (esquerda) e 117 furos acesos em folha de cobre.

O gás utilizado no tratamento do vidro será o *Ar* e também a mistura deste com alguns gases, como N_2 , O_2 , He , H_2 ou ar, sendo a porcentagem destes de $n\%$ ($n = 2, 4$ ou 6) na mistura com o gás *Ar*. A molhabilidade na superfície do vidro será aferida através da medição do ângulo de contato antes e após o tratamento. O objetivo de usar o gás *Ar* com um dos gases assinalados anteriormente é para observar, através da técnica da espectroscopia óptica, quais são as espécies ativas da descarga em *Ar* responsáveis pela melhora da molhabilidade do vidro. A superfície do vidro sofre modificação estrutural após o tratamento devido a ação de radicais e espécies ativas geradas na descarga elétrica. O espectro de emissão da descarga elétrica em *Ar* e nas misturas com os outros gases de reação mostra linhas atômicas e rotacionais de *ArI*, *ArII*, *OH*, N_2 , além de outros, que podem indicar os elementos responsáveis pela alteração da estrutura da superfície do vidro. O vidro é bastante empregado na indústria eletrônica, na produção de painéis de tela plana, além de outros, e sua hidrofobicidade natural

exige tratamento prévio para reduzir ou ainda aumentar as propriedades hidrofóbicas, de acordo com a aplicação que se queira. Na produção de telas planas para a indústria eletrônica, o vidro a ser utilizado precisa ter sua hidroflicidade melhorada a fim de que se possa fazer as conexões elétricas com mais facilidade.

No artigo [9], usa-se descarga de barreira dielétrica associada a um pré-tratamento da superfície do vidro acrescentando-se neste uma fina camada de óleo polidimetilsiloxano. Deste modo, o plasma ativa as moléculas do vidro e as moléculas do óleo para promover a sua integração e formar uma superfície hidrofóbica no vidro. Em plasmas análogos usando ar como gás de reação, observa-se a propriedade hidrofílica após o tratamento. Deste modo, microplasmas podem ser usados no tratamento de superfícies de vidros para torná-los hidrofílicos.

2. Materiais e métodos

O dispositivo de microplasma utilizado neste trabalho corresponde a uma matriz com 16 furos, com diâmetro de $400\mu m$ cada, separados por uma distância aproximada de $800\mu m$ (Figura 2). Este dispositivo foi inserido dentro de uma câmara de descarga. Deste modo, consegue-se uma área de aplicação de aproximadamente $6mm \times 6mm$ a ser tratada para modificação das propriedades de sua superfície. A intensidade de corrente elétrica usada foi de aproximadamente $2,5mA$ no modo de pré-descarga, a fim de possibilitar a operação em paralelo, na pressão de $40Torr$, na tensão de descarga de $380V$ e temperatura do gás de aproximadamente $500^{\circ}C$. A Figura 4 mostra a placa de vidro posicionada defronte do dispositivo de MCOA a $1mm$ deste, no potencial flutuante do plasma.



Figura 4: Placa de vidro sendo tratada pelo plasma e este dispositivo inserido na câmara de descarga.

Durante o tratamento, o fluxo de gás Ar foi mantido a $500sccm$ e a bomba mecânica manteve o sistema estável na pressão de $40Torr$. Os gases N_2 , O_2 , He , H_2 e Ar , adicionados individualmente ao gás Ar , tiveram fluxo de 10, 20 e $30sccm$, controlados por fluxímetros. Deste modo, fez-se o tratamento do vidro com os seguintes gases ou mistura de gases: Ar ; $Ar + n\%N_2$; $Ar + n\%O_2$; $Ar + n\%He$; $Ar + n\%H_2$ e $Ar + n\%Ar$, para $n = 2, 4$ e 6 . A grande variação de espécies químicas presentes no plasma oferece inúmeras possibilidades de modificação da atmosfera que cobre a superfície do material a ser tratado, alterando assim a natureza química e morfológica desta superfície. A

natureza das mudanças depende da composição do meio gasoso e dos parâmetros do processo. Nos últimos anos, adotou-se a técnica de plasmas frios à baixa pressão para o estudo e modificação da molhabilidade de vidros e plásticos, através da medição do ângulo de contato [10].

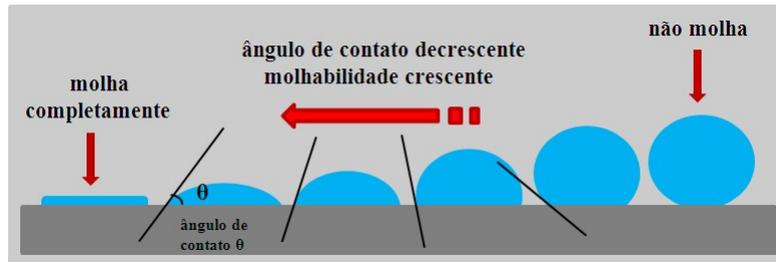


Figura 5: Ilustração do ângulo de contato para uma gota sobre uma superfície sólida [11].

O ângulo de contato θ é definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido, de uma gotícula de água DI e uma superfície lisa e plana (Figura 5). Valores baixos de θ indicam que o líquido espalha, ou molha, bem como altos valores indicam pouca molhabilidade. Tecnicamente, a molhabilidade ilustra a facilidade que uma superfície tem de realizar ligações de hidrogênio, por exemplo, em superfícies de poliolefinas. Se $\theta = 0^\circ$, a superfície é altamente hidrofílica; se $\theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica; se $\theta \geq 90^\circ$, a superfície é hidrofóbica e, por fim, se $\theta > 160^\circ$, a superfície é superhidrofóbica (Figura 6).

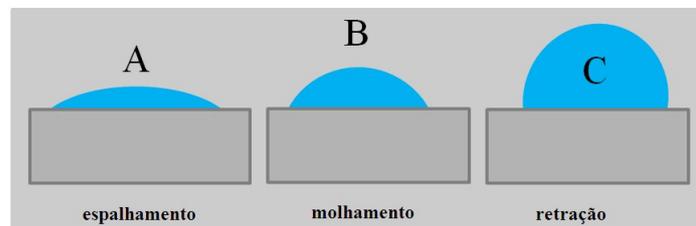


Figura 6: Ângulo de espalhamento para os casos: A \tilde{U} alta energia da superfície, $\theta \sim 0^\circ$; B $\theta < 90^\circ$; C \tilde{U} baixa energia de superfície, $\theta > 90^\circ$ [11].

Por exemplo, o tratamento com descarga corona em plásticos também é uma operação para aumentar a molhabilidade da superfície, pois os filmes plásticos não apresentam as condições ideais para a fixação de revestimentos tais como tintas, adesivos e metalização e é necessário alterar a tensão superficial, a molhabilidade e a compatibilidade química, para as aplicações industriais. A tensão superficial está relacionada à força coesiva e as forças entre moléculas diferentes são chamadas de forças adesivas. Para que um líquido forme uma película uniforme sobre um sólido, ao invés de formar gotículas, é necessário que sua tensão superficial seja inferior às forças adesivas entre o líquido e o sólido. Quando isso ocorre, o líquido tem uma excelente molhabilidade sobre o sólido.

As superfícies do vidro possuem baixa molhabilidade e são apolares, ou seja, incompatíveis com tintas e adesivos, que são polares. As tintas líquidas possuem tensão superficial de 36 a 38 dinas/cm para as tintas a base de solventes e de 40 a 45 dinas/cm para tintas à base de água. Quando se aplica uma tinta líquida sobre um vidro sem tratamento, ocorrerá a formação de gotículas, porque a tensão superficial da tinta é superior às forças adesivas entre o filme e a tinta [12]. Por isso, há a necessidade de se fazer o tratamento superficial nos vidros para modificar suas superfícies e melhorar suas características de adesão.

3. Resultados e discussões

O vidro utilizado neste estudo ofereceu um ângulo de contato de 70° , sem o tratamento. Isto mostra que a superfície do vidro é fracamente hidrofílica (Figura 7).

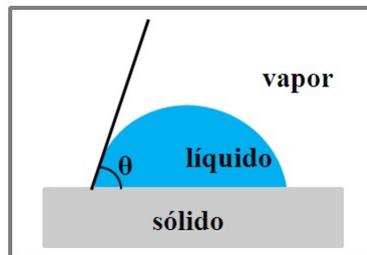


Figura 7: Ângulo de contato para o vidro sem tratamento, $\theta = 70^\circ$ [11].

A Figura 8 mostra o ângulo de contato medido na superfície do vidro tratado com gás *Ar* em função do tempo, de 0 a 5min de tratamento. Nesta figura, observa-se que, após 4min de tratamento, obteve-se o menor ângulo de contato, de aproximadamente 28° , que se manteve até os 5min de tratamento. Este processo de alteração da molhabilidade na superfície do vidro, com a melhora da sua hidrofílicidade em função do tempo de tratamento à microplasma, é devida à presença de espécies ativas geradas na descarga elétrica, alterando as propriedades químicas da superfície do vidro tratado. Porém, a geração destas espécies ativas depende das características do microplasma e por isto adicionamos de 2 a 6% de diversos tipos de gases disponíveis no LOE ao gás de reação.

Deste modo, fez-se tratamento de 4min (onde se obteve o melhor resultado para o ângulo de contato, que foi o valor mínimo medido de 28° , para a aplicação com gás *Ar*) com as seguintes misturas de gases: $Ar + n\%N_2$; $Ar + n\%O_2$; $Ar + n\%He$; $Ar + n\%H_2$ e $Ar + n\%ar$, para $n = 2, 4$ e 6. A descarga elétrica gerada com esta mistura de gases manteve-se acesa para a tensão de sustentação de 400V, na intensidade de corrente de 2,5mA, na pressão de 40Torr, praticamente igual às condições usadas para o tratamento exclusivo com gás *Ar*.

Na Figura 9 se observa que, para todos os tratamentos com as misturas de gases, quando se eleva a concentração dos gases adicionados ao gás *Ar* na mistura, de 2 a 6%, eleva-se também o ângulo de contato, ou seja, em todos os tratamentos que duraram 4min, houve um rendimento baixo para a diminuição do ângulo de contato, isto é, para

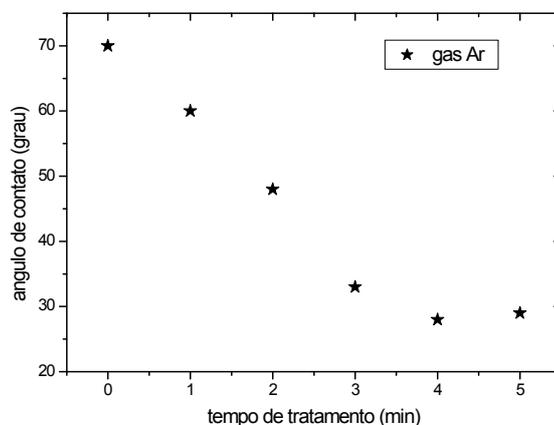


Figura 8: Ângulo de contato da gota d'água na superfície do vidro em função do tempo de tratamento, para um fluxo de 500 sccm de gás Ar na pressão de 40 Torr.

a melhoria da propriedade hidrofílica do vidro. Para tempos menores de 4 min, o ângulo foi maior que este ângulo mínimo observado na Figura 9.

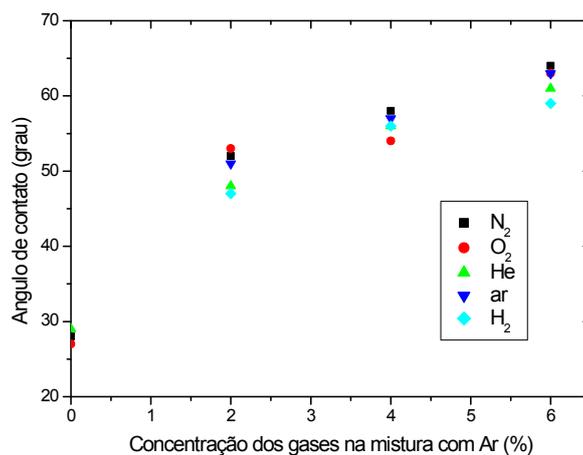


Figura 9: Ângulo de contato em função da concentração de gases na mistura com gás Ar, durante 4 min de tratamento.

Na literatura [10, 13] há a informação de que os átomos de argônio excitados (Ar^*) e as moléculas diatômicas do radical OH (provenientes do vapor de água residual no reator) são os responsáveis pela modificação da superfície do vidro. Na Figura 10, vemos o espectro das linhas intensas de $ArI(5p - 4s)$ com energias de 14,5 eV que surgem no microplasma usado no tratamento do vidro. Na Figura 11, observamos o espectro das transições $4p - 4s$ dos átomos excitados Ar^* , com energias de 13 eV em seu nível superior. Estas duas figuras mostram que os elétrons deste plasma possuem energia suficientemente alta para levarem os átomos de Ar a este patamar de excitação

através de colisões inelásticas.

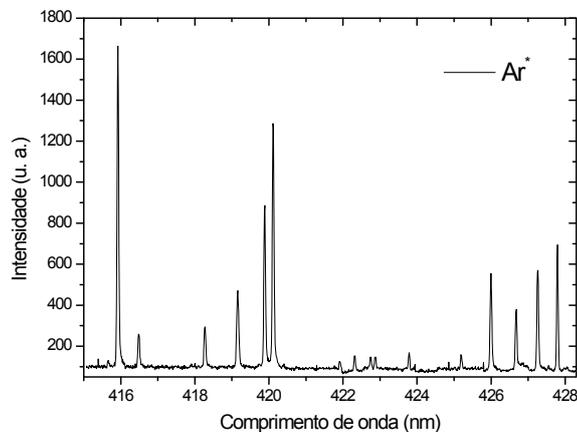


Figura 10: Linhas espectrais de Ar^* (transições $5p - 4s$) na região dos $400nm$.

Verifica-se na Figura 12 que a intensidade de uma dada linha de Ar^* (linha espectral $415,86nm$) diminui nas descargas onde se faz a mistura de gases. Isto mostra que há uma redução da população de átomos de argônio excitados nos processos onde se fez a descarga elétrica com o gás argônio associado com uma determinada concentração de gás atômico ou molecular, como o oxigênio, o nitrogênio e outros. Isto pode explicar que, com a redução de espécies excitadas do gás argônio, perde-se a capacidade do tratamento onde se objetiva a melhoria da hidroflicidade. Esta redução se justifica pela desexcitação de Ar^* em processos colisionais com as partículas dos gases adicionados. A Figura 13 também mostra a redução da população de OH nas descargas com a mistura do gases, $Ar + N_2$ e $Ar + O_2$.

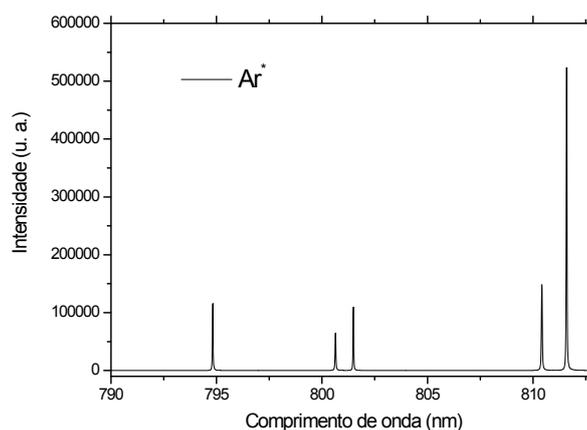


Figura 11: Linhas espectrais de Ar^* (transições $4p - 4s$) na região dos $800nm$.

Faremos agora algumas considerações acerca do fato de que, com a adição de deter-

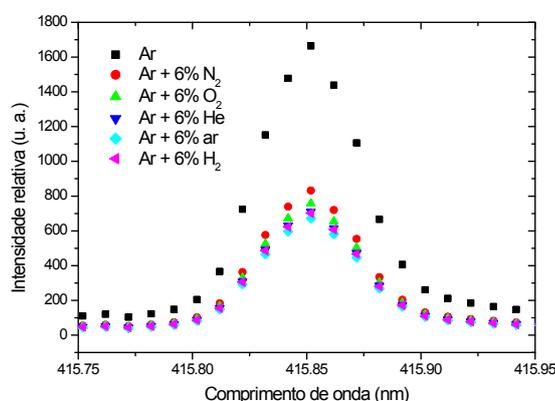


Figura 12: Intensidade da linha de $Ar^* 415,86nm$ para várias concentrações de gases.

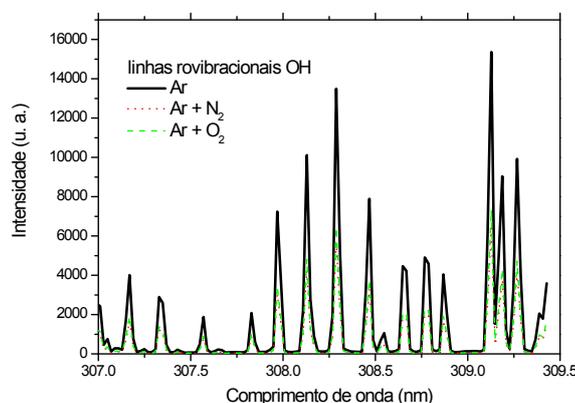


Figura 13: Espectro de emissão das linhas OH para a mistura de gases.

minados gases ao gás de reação usado (o gás Ar), mesmo que em pequenas concentrações para tratamento da superfície do vidro, o ângulo de contato ficou maior comparado com o tratamento com Ar puro. No caso do tratamento com a mistura de gases $Ar+nN_2$, os processos de excitação de N_2 no plasma através de colisões com Ar^* (argônio excitado), faz com que a densidade de Ar^* reduza consideravelmente, assim como a população de OH , que são os elementos principais para a modificação da superfície.

Para o tratamento com a mistura $Ar+nO_2$, observou-se também que, com o aumento da concentração de O_2 , houve uma piora no tratamento do vidro visando a hidroflicidade, ou seja, o ângulo de contato não sofreu redução considerável. Sabe-se que as moléculas de O_2 agem através do efeito “quenching”, contribuindo para a eliminação de Ar^* e OH^* , enfraquecendo o efeito da modificação da superfície.

O oxigênio é bastante eletronegativo, e a redução de elétrons prejudica a formação de átomos de argônio e moléculas OH excitados. Faremos agora, em primeira aproximação, uma descrição das possíveis reações que ocorrem na descarga com $Ar+nO_2$ e $Ar+n(ar)$.

A densidade de potência elétrica, calculada através dos parâmetros elétricos da seção

anterior, será $\eta = j\epsilon \cong 3,82 \times 10^{12} W/m^3 \cong 10^{13} W/m^3$. Este nível de energia dispensada na descarga não leva a um considerável aquecimento do gás (através do aquecimento Joule) porque a microdescarga em pequena escala facilita a condução de calor para o ar atmosférico e para o catodo. Por outro lado, o fluxo de gás frio refrigera o plasma e os eletrodos e controla o seu aquecimento no plasma, inclusive através da expansão de impurezas geradas no plasma.

Por simplicidade, pode-se afirmar que a eficácia da descarga depende da vida média dos elétrons, τ , a qual é determinada pelos seguintes processos: captura eletrônica pelo $Ar^+(e + Ar^+ \rightarrow Ar^*(excitado), k = 4,0 \times 10^{-13} Te(eV)^{-0,5})$; recombinação dissociativa do $Ar_2^+(e + Ar_2^+ \rightarrow Ar^* + Ar, k = 5,38 \times 10^{-8} Te(eV)^{-0,66})$; pela captura eletrônica pelo anodo e também pelo oxigênio, ($e^- + O_2 + M \rightarrow O^- + M$, onde $M = O_2, N_2$ ou H_2O [1]). Considerando-se apenas o processo de captura eletrônica pelo oxigênio, a densidade de elétrons cai de acordo com a lei [1]:

$$\left(\frac{dn_3}{dt}\right)_{O_2} = -vn_e \quad (3.1)$$

onde v é a frequência de captura eletrônica. Podemos escrever, então:

$$\left(\frac{dn_3}{dt}\right)_{O_2} = -n_e[O_2]^2 k_{O_2} - n_e[O_2][N_2] k_{N_2} - n_e[O_2][H_2O] k_{H_2O} \quad (3.2)$$

onde k_M é o coeficiente da taxa de reação. Se considerarmos que $\tau = 1/\nu$ neste processo de captura e utilizando-se, por exemplo, os seguintes dados: $p = 709 Torr$, $T_g = 680 K$, $I_d = 30 mA$, 1% de ar, ar saturado com 100% de umidade relativa (4% de H_2O) e com 20% de gás oxigênio, $k_{O_2} = 2,5 \times 10^{-30} cm^6/s$, $k_{N_2} = 0,16 \times 10^{-30}$, $k_{H_2O} = 14 \times 10^{-30}$, obtemos, finalmente, $\tau \cong 0,39 ms$.

Com base neste enfoque, a densidade de potência necessária para sustentar a descarga neste processo de captura eletrônica pode ser calculada, resultando assim em $\eta(O_2) = n_e V_i / \tau \cong 4,9 \times 10^6 W/m^3$, onde $V_i = 4,8 \times 10^{-18} J$ é a efetiva energia de ionização do Oxigênio na colisão de três corpos. Observa-se então que $\eta(O_2) \ll \eta$, ou seja, muito pouco do processo de perda de elétrons na descarga é devido à captura eletrônica pelo oxigênio atmosférico.

Em artigo recente [14], uma simulação através do emprego do modelo híbrido para descargas brilhantes (modelo de Monte Carlo para a distribuição de elétrons associado ao modelo de fluido para as demais partículas) mostrou que, nas descargas em argônio com pequena adição de gás oxigênio, a produção de elétrons se dá com máxima intensidade na região de luminescência negativa, próximo ao catodo, devido principalmente à ionização por impacto eletrônico (98% do processo de produção $\tilde{U} e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+$). Para 1% de concentração de gás O_2 , a produção de elétrons devido à ionização por impacto de elétrons em O_2 é de apenas 1% ($e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O_2^+$). Isto ocorre porque a seção de choque do Ar e do O_2 são similares. A produção de elétrons através do impacto de elétrons na ionização dissociativa do O_2 também é baixa (0,3%): $e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O^+ + O$.

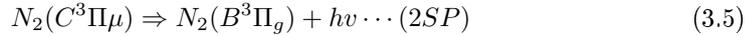
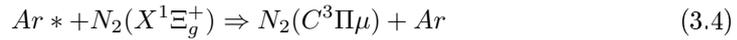
A Figura 13 ilustra que, com a adição de O_2 , as linhas rovibracionais do radical OH na região de 307 a 310 nm sofrem queda de intensidade, indicando que há uma

diminuição da população de espécies OH , o que pode explicar a ineficácia do tratamento com a mistura de gases. A população de estados excitados de radicais OH pode ser gerada pela dissociação direta por excitação eletrônica da molécula de água:



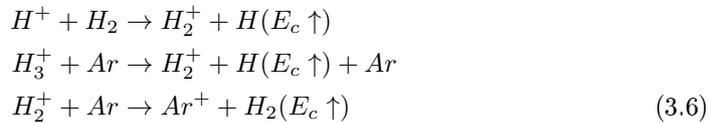
A geração de radicais OH também é explicada por colisão direta da molécula de água por átomos de argônio metaestáveis ou Ar^* . Com a adição de moléculas de oxigênio ou nitrogênio (ou mesmo adição de ar) na descarga elétrica, a população de espécies que geram os radicais OH diminuem, o que pode explicar o resultado observado na Figura 13 e, por conseguinte, a piora no processo do tratamento do vidro.

A Figura 14 mostra a banda rovibracional do segundo sistema positivo (2SP) do N_2 ($N_2C^3\Pi\mu - N_2B^3\Pi_g$) que surge nas descargas com $Ar + nN_2$ ou $Ar + n(ar)$. Átomos de argônio excitados (Ar^*) são os responsáveis pela elevação da população de moléculas N_2 no estado excitado $N_2^*(N_2C^3\Pi\mu)$ que posteriormente decaem para o estado $N_2B^3\Pi_g$, gerando o espectro da Figura 14. A reação para o N_2 que gera esta banda é dada por:



Deste modo, podemos concluir que a adição de ar ou N_2 na descarga de gás Ar ocasionou a excitação de moléculas N_2 por colisão com átomos de oxigênio excitados, diminuindo a população destes, que por consequência afetou a eficiência no tratamento da superfície do vidro. Também, a concentração de O_2 e N_2 na descarga ocasionou a queda da população de radicais OH , o que também afetou no processo de tratamento do vidro.

De acordo com as referências [15] e [16], átomos de hidrogênio altamente energéticos podem ser formados através de reações que envolvem H^+ , H_2^+ e H_3^+ em H_2 ou em Ar . Íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ podem ser os responsáveis pela geração de átomos de hidrogênio com elevadas temperaturas devido ao fato da relevância das seções de choque e da velocidade de deriva destas reações, no microplasma altamente colisional:



A molécula $H_2(E_c \uparrow)$ com alta energia cinética pode se dissociar através de colisões com elétrons e produzir $H(E_c \uparrow)$. Conseqüentemente, átomos de hidrogênio com altas temperaturas podem se originar através de colisões de H^+ , H_2^+ e H_3^+ com H_2 e Ar . O processo de excitação deste átomo de hidrogênio altamente energético se dá através do impacto eletrônico:

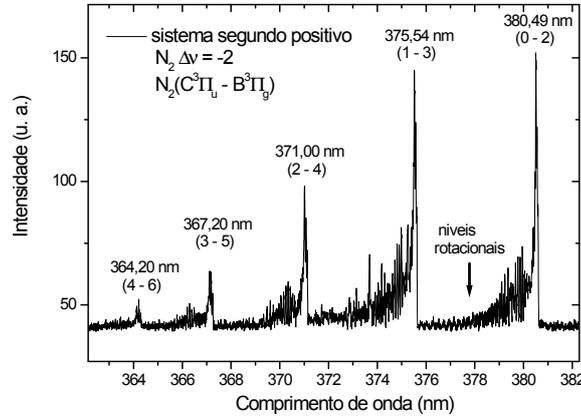
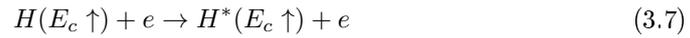
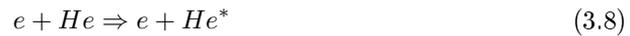


Figura 14: Bandas rovibracionais do segundo sistema positivo do N_2 na descarga com concentrações de gás nitrogênio.



Nestas reações, observa-se a presença de átomos de argônio excitados e, deste modo, a presença de moléculas de hidrogênio no processo da descarga elétrica com a mistura de gases $Ar + nH_2$ pode reduzir a população de Ar^* . Deste modo, explica-se o resultado observado nas Figuras 12 e 13.

Linhas de He foram identificadas em 388,9; 447,1; 471,3; 492,2; 501,6; 587,6; 667,8; 706,5 e 728,1nm, e linhas atômicas de oxigênio foram observadas em 777,4 e 844,5nm. As emissões de He originam-se principalmente através de processos de excitação por impacto direto de elétrons



que requerem elétrons com energias acima de 22,7eV. As emissões de oxigênio em 777,4nm são provavelmente devidas à ionização Penning do oxigênio



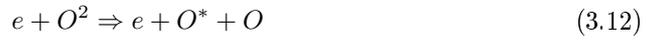
com energia de ionização da ordem de 12eV, ou através da ionização por impacto de elétrons



seguido da dissociação por impacto de elétrons



Outros processos de excitação do oxigênio incluem excitação dissociativa por impacto de elétrons



ou dissociação por impacto de elétrons do O_2



seguido da excitação devido ao impacto direto de elétrons



Portanto, com a elevação da concentração de oxigênio na mistura de gases, $Ar+nO_2$ ou $Ar + c(ar)$, $n = 2, 4$ e 6% , mais elétrons serão perdidos devido à captura eletrônica promovida pelo oxigênio (o oxigênio é eletronegativo), reduzindo portanto a densidade de elétrons que possuem energia suficiente para a produção de partículas metaestáveis, como o argônio metaestável.

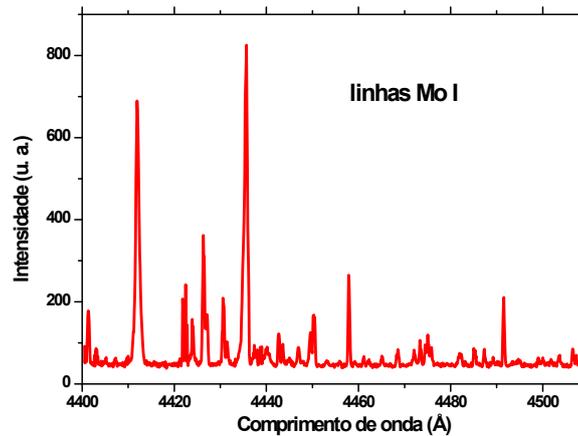


Figura 15: Linhas atômicas de Mo observadas em descargas na mistura gasosa $Ar+nO_2$ ou $Ar + n(ar)$.

Observa-se a emissão de linhas de Mo nas descargas elétricas usando a mistura de gases citada anteriormente (Figura 15). A emissão de átomos de Mo indica “sputtering” (pulverização catódica) do material do catodo, devido a concentração alta de O_2 na mistura gasosa. Alguns destes átomos de Mo podem se unir com o O_2 para fornecer o dióxido de Molibdênio, MoO_2 . A Figura 16 mostra a erosão sofrida no orifício do MCOA, após $20min$ de operação, com possíveis depósitos de cristais de MoO_2 . As emissões OH nestas descargas podem ser também originadas da reação



onde o oxigênio atômico excitado colide com a molécula de água. Com o aumento da concentração do gás O_2 na mistura $Ar + nO_2$ ou $Ar + n(ar)$, a densidade de oxigênio excitado diminui devido a redução de elétrons energéticos, levando a uma redução na população do radical OH excitado.

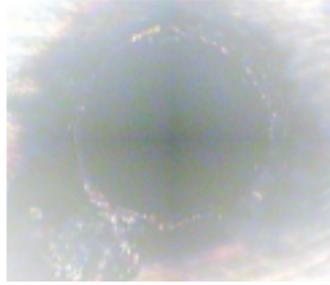


Figura 16: Orifício catódico do MCOA após uso durante 20min.

4. Conclusões

Neste trabalho, uma matriz com 16 furos, com diâmetro de $400\mu m$ cada, separados por uma distância aproximada de $800\mu m$, foi usada para tratamento da superfície do vidro comum. Uma área total de aplicação de aproximadamente $6mm \times 6mm$ foi tratada para modificação das propriedades de sua superfície. A intensidade de corrente elétrica usada foi de aproximadamente $2,5mA$ no modo de pré-descarga a fim de possibilitar a operação em paralelo, na pressão de $40Torr$, na tensão de descarga de $380V$ e temperatura do gás de aproximadamente $500^\circ C$. Durante o tratamento, o fluxo de gás Ar foi mantido a $500sccm$ e a bomba mecânica manteve o sistema estável na pressão de $40Torr$. Os gases N_2 , O_2 , He , H_2 e ar, adicionados individualmente ao gás Ar , tiveram fluxo de 10, 20 e $30sccm$, controlados por fluxímetros. Deste modo, fez-se o tratamento do vidro com os seguintes gases ou mistura de gases: Ar ; $Ar + n\%N_2$; $Ar + n\%O_2$; $Ar + n\%He$; $Ar + n\%H_2$ e $Ar + n\%ar$, para $n = 2, 4$ e 6 . O tratamento foi de $4min$ (onde se obteve o melhor resultado para o ângulo de contato, que foi o valor mínimo medido de 28° , para a aplicação com gás Ar) com as seguintes misturas de gases: $Ar + n\%N_2$; $Ar + n\%O_2$; $Ar + n\%He$; $Ar + n\%H_2$ e $Ar + n\%ar$, para $n = 2, 4$ e 6 . Os resultados mostram que a adição de ar ou N_2 na descarga de gás Ar ocasionou a excitação de moléculas N_2 por colisão com átomos de oxigênio excitados, diminuindo a população destes, que por consequência afetou a eficiência no tratamento da superfície do vidro. Também concluímos que a concentração de O_2 e N_2 na descarga ocasionou a queda da população de radicais OH , o que também afetou no processo de tratamento do vidro.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio parcial das seguintes Agências de fomento: FAPESP (Processo 12/13064-4), CNPq (Processo 406035/2013-0 e 310419/2012-3 DT) e CAPES (Processo 88881.030340/2013-01BJT e 23038.005804/2014-87ITA).

Referências

- [1] Y. P. RAIZER, *Gas Discharge Physics*. New York, USA: Springer-Verlag, 1997.
- [2] X. AUBERT, G. BAUVILLE, J. GUILLON, B. LACOUR, V. PUECH, and A. ROUSEAU, “Analysis of the Self-Pulsing Operating Mode of a Microdischarge,” *Plasma Source Science and Technology*, vol. 16, pp. 23–32, nov. 2007.
- [3] P. LABOIRE, J. M. ROCARD, and J. A. REES, *Electronic Cross-Sections and Macroscopic Coefficients*, vol. 2. Ed. Dunod Paris, 1971.
- [4] C. PENACHE, M. MICLEA, A. BRAEUNING-DEMIAN, O. HOHN, S. SCHOESSLER, T. JAHNKE, K. NIEMAX, and H. SCHMIDT-BOECKING, “Characterization of a High-Pressure Microdischarge using Diode Laser Atomic Absorption Spectroscopy,” *Plasma Source Science and Technology*, vol. 11, pp. 476–483, sep. 2002.
- [5] R. S. PESSOA, B. N. SISMANOGLU, J. AMORIM, H. S. MACIEL, and G. PETRACONI, *Gas Discharges, Fundamentals and Applications*, pp. 175–190. ed. J. Amorim, Transworld Research Network, Kerala, India, cap. 7, Hollow Cathode Discharges: Low and High-Pressure Operation, 2007.
- [6] F. IZA, et al., “Microplasmas: Sources, Particles Kinetics, and Biomedical Applications,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, pp. 322–344, 2008.
- [7] R. FOEST, M. SCHMIDT, and K. BECKER, “Microplasmas, an Emerging Field of Low-Temperature Plasma Science and Technology,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 248, pp. 87–102, dec. 2006.
- [8] EPJD *The European Physical Journal D, Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 60, no. 3, 2010.
- [9] Z. FANG, X. QIU, Y. QIU, and E. KUFFEL, “Dielectric Barrier Discharge in Atmospheric Air for Glass-Surface Treatment to Enhance Hydrophobicity,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, pp. 1216–1222, aug. 2006.
- [10] T. H. C. COSTA, M. C. FEITOR, C. ALVES JR, and C. M. BEZERRA, “Caracterização de Filmes de Poliéster Modificados por Plasma de Gás Oxigênio à Baixa Pressão,” *Revista Matéria*, vol. 13, no. 1, pp. 65–76, 2008.
- [11] L. S. ALHANATI, “Texto e Figuras Produzidos pelo Prof. L. S. Alhanati.” http://alfaconnection.pro.br/pag_avsf/fqm0101.htm. Acessado em Dez. 2013.

- [12] P. K. YASUMURA, *Caracterização de Propriedades de Papel para Impressão por Jato de Tinta*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, SP, Brasil, 2012.
- [13] Y. H. CHOI, J. H. PAEK, W. T. JU, and Y. S. HWANG, “Characteristics of Atmospheric Pressure N₂ Cold Plasma Torch using 60-Hz AC Power and its Application to Polymer Surface Modification,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 193, pp. 319–324, apr. 2005.
- [14] A. BOGAERTS, “Effects to Oxygen Addition to Argon Glow Discharges: a Hybrid Monte Carlo-Fluid Modeling Investigation,” *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, pp. 1266–1279, oct. 2009.
- [15] A. V. PHELPS, “Cross Section and Swarm Coefficients for H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H , H_2 , and H^- in H_2 for Energies from 0.1eV to 10keV,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, n. 3, pp. 653–690, jan. 1990.
- [16] A. V. PHELPS, “Collisions of H^+ , H_2^+ , H_3^+ , ArH^+ , H^- , H and H_2 with Ar and of Ar^+ and ArH^+ with H_2 for energies from 0.1eV to 10keV,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 21, n. 4, pp. 883–897, mar. 1992.