UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Mattheus Baptista Jacobi

Letícia Emi Miyazaki

# DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE PLASMA ELETROLÍTICO PARA TRATAMENTO DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

Mattheus Baptista Jacobi

Letícia Emi Miyazaki

# DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE PLASMA ELETROLÍTICO PARA TRATAMENTO DE MATERIAIS

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli Coorientador: Prof. Dr. Márcio Mafra

CURITIBA 2018

### **TERMO DE APROVAÇÃO**

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR DE PLASMA ELETROLÍTICO PARA TRATAMENTO DE MATERIAIS", realizado pelo alunos Mattheus Baptista Jacobi e Letícia Emi Miyazaki, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

> Prof.Dr. Euclides Alexandre Bernadelli DAMEC, UTFPR Orientador

Prof. Dr. Márcio Mafra DAMEC, UTFPR Coorientador

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova DAMEC, UTFPR Avaliador

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis DAMEC, UTFPR Avaliador

Curitiba, 18 de Junho de 2018.

### RESUMO

BAPTISTA JACOBI, Mattheus (aluno), MIYAZAKI, Letícia Emi (aluna). Desenvolvimento de um reator de plasma eletrolítico para tratamento de materiais. 55 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O desenvolvimento de novos tratamentos superficiais para biocompatibilidade é tema importante no cenário atual da engenharia de materiais. Devido a suas características, os tratamentos a plasma eletrolítico vêm sido estudados para criar tais superfícies. No trabalho aqui apresentado, desenvolve-se um reator de plasma eletrolítico com melhor controle de parâmetros de processo, como temperatura, área de tratamento e concentração do meio. Após o desenvolvimento do projeto conceitual, uma avaliação de viabilidade de manufatura foi feita, o projeto preliminar descrito e um projeto detalhado desenvolvido com facilidade de manufatura em mente. Posteriormente, foi construído um protótipo do reator, o qual foi testado e caracterizado em relação a temperatura de processo, manutenção de concentração de eletrólito, tensão e corrente de processo, delimitação de área de tratamento, e características finais da superfície tratada. A adição de um sistema de refrigeração, agitador magnético e delimitação de área tratada se mostraram efetivos à melhoria do controle de parâmetros, porém o controle de concentração de eletrólito não foi possível.

Palavras-chave: Plasma eletrolítico. Reator. Tratamento Superficial.

### ABSTRACT

BAPTISTA JACOBI, Mattheus (aluno), MIYAZAKI, Letícia Emi (aluna). Desenvolvimento de um reator de plasma eletrolítico para tratamento de materiais. 55 p. Monografia (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018

The development of new superficial treatments for biocompatibility is an important theme in the current materials engineering scenario. Due to their characteristics, electrolytic plasma treatments have been studied to create such surfaces. In the work here presented, an electrolytic plasma reactor is developed with improved process parameter control, such as temperature, treatment area and electrolyte concentration. After the development of the conceptual project, a viability analysis was made, the preliminary project described and a detailed project developed with ease of manufacture in mind. Posteriorly, a prototype reactor was built, which was tested and characterized in regard to process temperature, treatment area delimitation, and final treated surface characteristics. The addition of a cooling system, magnetic stirrer and treatment area delimitation have proven effective in improving parameter control, however electrolyte concentration maintenance was not possible.

Keywords: Electrolytic plasma. Reactor. Superficial treatment.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de um reator de plasma eletrolítico	10
Figura 2 - Seção transversal de titânio puro comercial carbonitretado por 3 m 900ºC	in a 13
Figura 3 - Esquema do fenômeno de descarga e desenvolvimento da microestru do revestimento gerado durante o PEO	tura 14
Figura 4 - Esquema das reações típicas de um processo	15
Figura 5 - Politriz eletrolítica ElectroMet 4	16
Figura 6 - Fotos de equipamentos utilizados comumente na indústria	17
Figura 7 - Esquemático de reator de béquer	18
Figura 8 - Representação de um reator com câmera próxima ao local de reação	18
Figura 9 - Esquemático de reator refrigerado	19
Figura 10 - Esquemático de reator com parede dupla	20
Figura 11 - Desenho de um reator com agitador magnético	20
Figura 12 - Representação de um reator para decomposição de cloroforme	21
Figura 13 - Esquemático de um reator com limitação de área de contato con eletrodo	m o 22
Figura 14 - Casa da qualidade	23
Figura 15 - Vista explodida do projeto conceitual	24
Figura 16 - (a) Reator em versão preliminar; (b) Reator em versão final	26
Figura 17 - Montagem final do reator de plasma	28
Figura 18 - Sistema original de resfriamento por serpentina	29
Figura 19 - Bocais utilizados para delimitação de área de tratamento	30
Figura 20 - Contra eletrodo livre de deposição em sua superfície	31
Figura 21 - Vista explodida	31
Figura 22 - Esquemático de circuito elétrico	32

Figura 23 - (a) Seção inferior; (b) Seção superior33
Figura 24 - Esquemático do sistema de refrigeração34
Figura 25 - Pontos de medição de temperatura durante o tratamento
Figura 26 - Curvas de aquecimento
Figura 27 - Bolhas na superfície do fluido eletrolítico
Figura 28 - (a) Peça tratada em ciclo de 1 min; (b) peça tratada em ciclo de 10 min. 
Figura 29 - Superfície tratada em solução de NaOH 0,5M durante 60s – Ampliação de 20x40
Figura 30 - Superfície tratada em solução de NaOH 0,5M durante 60s – Ampliação de 50x40

## SUMÁRIO

1	INT	RO	DUÇÃO	9
1	.1	Obj	etivos	11
	1.1	.1	Objetivo Geral	11
	1.1	.2	Objetivos Específicos	11
1	.2	Cor	nteúdo ou Etapas do Trabalho	11
2	FUI	NDA	MENTAÇÃO TEÓRICA	12
2	2.1	Pro	Cessos	12
	2.1	.1	Nitretação e Carbonitretação por Plasma Eletrolítico	12
	2.1	.2	Oxidação por Plasma Eletrolítico	13
2	2.2	AN	ÁLISE DE EQUIPAMENTOS EXISTENTES	16
	2.2	.1	Polimento Eletrolítico	16
	2.2	.2	Reatores Industriais	16
	2.2	.3	Reatores de laboratório	17
3	Pro	jeto	Conceitual e Preliminar	23
3	8.1	Pro	jeto conceitual	23
3	.2	Pro	jeto preliminar	25
3	.3	Aná	alise de viabilidade de fabricação	27
4	Pro	jeto	detalhado	28
4	.1	Cél	ula eletrolítica	28
	4.1	.1	Características e alterações de projeto	28
	4.1	.2	Sistema elétrico	32
4	.2	Sist	tema de refrigeração	32
5	Val	idaç	ão do Reator	34
5	5.1	Tes	stes e caracterização	34
	5.1	.1	Curva de Aquecimento	34
	5.1. Ele	.2 trólit	Corrente e Tensão de Tratamento em Função da Concentração o	do 37
	5.1	.3	Análise metalográfica	38
6	6 Conclusões 4			
RE	FER	ÊNC	CIAS	42
AP	APÊNDICE A – Desenhos de fabricação 44			

### 1 INTRODUÇÃO

Muita atenção tem sido dada à saturação eletrolítica por plasma (PES) nos últimos anos, se comparada com processos convencionais de tratamentos termoquímicos. Muitos estudos sobre o tema focam em tratamentos catódicos envolvendo a saturação de elementos leves, como carbono, nitrogênio e boro. (WU et al., 2017)

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é uma técnica relativamente nova de modificação de superfície, e destaca-se por sua capacidade de criar camadas de óxidos cerâmicos em ligas leves de AI, Ti e Mg. Tal tratamento pode ser usado para melhorar resistências à corrosão e desgaste. (JIANG, WANG, 2010)

A eletrólise tradicional é interrompida a partir de uma tensão crítica, na qual ocorre a formação de um envelope de vapor-gás (VGE, do termo inglês Vapour-Gas Envelope) ao redor de um dos eletrodos. A VGE é formada no eletrodo de menor área superficial, no qual encontram-se condições ótimas para a ebulição do eletrólito. No caso de correntes pulsadas, há a interrupção periódica da VGE. (BELKIN; YEROKHIN; KUSMANOV, 2016)

Em algumas indústrias, como aplicações biomédicas e implantes dentários, é necessária a modificação das propriedades superficiais do titânio e suas ligas. Para este fim, o processo de anodização, especialmente o processo de anodização por plasma, permite a formação de uma camada densa de óxidos na superfície do titânio. Este aumento controlado da camada de óxido de titânio gera uma superfície nanotexturizada, com boa capacidade de reter líquidos e tecido ósseo, bem como um baixo risco de liberação de partículas durante a inserção do implante. (CARVALHO, 2010; QUINTERO et al., 2014)

A configuração típica de um reator de plasma eletrolítico permite apenas o tratamento por imersão (Figura 1), realizando o tratamento em toda a superfície da peça, dificultando a determinação da área de tratamento e, por consequência, dos parâmetros elétricos do processo.



Figura 1 - Representação esquemática de um reator de plasma eletrolítico Fonte: Adaptado de Qingbiao Li, Jun Liang e Qing Wang, Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals

No reator apresentado na Figura 1, (1) representa uma gaiola, montada envolvendo o reator, (2) representa uma fonte geradora de tensão AC, (3) representa a peça a ser tratada, (4) o tanque de aço inoxidável, que também atua como contra-eletrodo, (5) um extrator de vapores, (6) uma janela para observação, (7) um misturador, e (8) uma bomba, usada para filtrar e resfriar o meio.

Durante experimentos realizados no laboratório de plasma da UTFPR, notou-se a necessidade de tratar apenas uma região da superfície da peça. A indisponibilidade de equipamento específico a este requisito dificultou a análise dos resultados, e desta situação surgiu a possibilidade deste trabalho. (BRANDALIZE; NETTO, 2016).

O desenvolvimento de um reator de plasma eletrolítico capaz de gerar um tratamento parcial da superfície traz mais facilidade ao calcular parâmetros de tratamento como resistividade no meio e corrente elétrica. O projeto se revela multidisciplinar, envolvendo conhecimentos tanto da área de projetos quanto de materiais.

### 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um protótipo de reator de plasma eletrolítico capaz de garantir tratamento em apenas uma região delimitada da superfície de uma peça, de modo a melhorar a reprodutibilidade do processo.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Construir o protótipo de reator de plasma eletrolítico;
- Realizar tratamentos no protótipo;
- Caracterizar as amostras por microscopia óptica;
- Caracterizar a curva de aquecimento do reator

### 1.2 Conteúdo ou Etapas do Trabalho

O trabalho foi realizado em três etapas principais:

- Desenvolvimento do projeto conceitual
- Manufatura do protótipo
- Testes e caracterização do reator

A primeira etapa descrita foi realizada na matéria TCC 1, e as outras duas foram desenvolvidas ao longo do TCC 2. O projeto conceitual desenvolvido inicialmente foi adaptado para a construção do protótipo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Visto que o objetivo do projeto é desenvolver um reator focando nos tratamentos a serem realizados, a fundamentação teórica enfatiza os processos comumente realizados neste tipo de reator.

Nesta seção são apresentados também, diferentes reatores utilizados em trabalhos de pesquisa na área.

### 2.1 Processos

#### 2.1.1 Nitretação e Carbonitretação por Plasma Eletrolítico

O processo de carbonitretação é amplamente utilizado em ligas de titânio, com o intuito de melhorar suas propriedades superficiais. Dentre as propriedades adquiridas pela liga no processo, destacam-se principalmente o aumento da resistência ao desgaste, da biocompatibilidade e da resistência à corrosão. (ALIOFKHAZRAEI et al., 2008; KUSMANOV et al., 2016)

No processo, o componente é submetido a um eletrólito saturado com carbono e nitrogênio, a uma temperatura alta o suficiente para a difusão de íons para a superfície a ser tratada. Desta forma, uma camada de nitretos e carbetos é aderida à superfície da peça, resultando na mudança das propriedades superficiais. (ALIOFKHAZRAEI et al., 2008)

A Figura 2 apresenta uma vista lateral da superfície carbonitretada de uma amostra de titânio, na qual nota-se a distinção entre a camada de substrato gerada pelo tratamento, a camada difusiva, que marca a transição entre substrato e matriz, e a matriz metálica original do componente.



Figura 2 - Seção transversal de titânio puro comercial carbonitretado por 3 min a 900ºC Fonte: Aliofkhazraei, Taheri, Sabour Rouhaghdam, & Dehghanian, 2008

#### 2.1.2 Oxidação por Plasma Eletrolítico

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) ocorre de forma similar ao processo de carbonitretação, porém formando óxidos na superfície através de um meio eletrolítico oxidante. A oxidação pode ser conduzida a temperaturas mais baixas do que a carbonitretação, visto que os substratos utilizados geralmente apresentam maior afinidade ao oxigênio. Aditivos podem ser utilizados em conjunto com o eletrólito, de forma a facilitar o processo e melhorar as características finais do componente tratado. (JIANG, WANG, 2010)

Em geral, os revestimentos provenientes da oxidação por plasma eletrolítico são compostos por uma camada externa porosa, uma camada intermediária compacta e uma camada interna fina. Na Figura 3, é representado um esquema do desenvolvimento de um revestimento durante uma oxidação por plasma eletrolítico com corrente constante.



Figura 3 - Esquema do fenômeno de descarga e desenvolvimento da microestrutura do revestimento gerado durante o PEO. Fonte: Li Q, Liang J, Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals, 2013.

Sabe-se que no substrato da superfície de metais existe um filme passivo, fino que garante uma proteção muito limitada. À medida em que a tensão cresce, é produzida uma grande quantidade de bolhas de gás, que resulta em um filme poroso com uma estrutura perpendicular ao substrato. Esse estágio corresponde à anodização tradicional. No momento em que a tensão ultrapassa uma determinada tensão, denominada tensão de ruptura, ocorre uma ruptura dielétrica em algumas regiões de menor espessura do filme, acompanhado de uma descarga de faíscas. Nessa etapa, são geradas várias faíscas na superfície da amostra, formando um grande número de microporos uniformes. (JIANG, WANG, 2010)

Com corrente uniforme, é necessário aumentar a tensão para garantir a tensão de ruptura. As faíscas reduzem em quantidade e a cor passa de branco para amarelo até chegar em um laranja-vermelho. Essa transição do amarelo para o laranja-vermelho é denominada estágio de microarco, no qual o crescimento da espessura do revestimento é mais rápido. Conforme a espessura aumenta, o valor da tensão também se eleva. A redução da quantidade das faíscas é acompanhada por um aumento da intensidade, que resulta em uma superfície mais grosseira. (JIANG, WANG, 2010)



**Figura 4 - Esquema das reações típicas de um processo. Fonte:** Li Q, Liang J, Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals, 2013.

A oxidação por plasma eletrolítico é um processo influenciado por diversos fatores, tanto intrínsecos quanto extrínsecos. O material do substrato é de importância crucial, visto que revestimentos PEO em diferentes materiais apresentam composição e propriedades distintas, como espessura da camada e dureza. A composição do eletrólito influência nas taxas de crescimento, estrutura, composição e distribuição dos elementos no revestimento.

A temperatura afeta o tratamento de forma que, em temperaturas muito baixas, o processo de oxidação enfraquece, gerando revestimentos de menor dureza e menor espessura, enquanto que em temperaturas demasiadamente altas, a dureza e espessura diminuem significantemente. (LI; LIANG; WANG, 2013)

A utilização de diferentes aditivos pode ser uma grande influência para o processo, podendo afetar os parâmetros elétricos e as características dos revestimentos obtidos. (LI; LIANG; WANG, 2013)

### 2.2 ANÁLISE DE EQUIPAMENTOS EXISTENTES

#### 2.2.1 Polimento Eletrolítico

Inicialmente, adotou-se a politriz eletrolítica como base para o posicionamento dos elementos do projeto, dadas as semelhanças entre os tratamentos realizados nos dois equipamentos. Na politriz não há a formação do VGE, porém há uma diferença de potencial aplicada ao meio eletrolítico.



Figura 5 - Politriz eletrolítica ElectroMet 4 Fonte: Disponível em < https://shop.buehler.com/equipment/auxiliary-supportequipment/products/electromet-4-polishing-cell>. Acesso em: 15 mai. 2017.

Na Figura 5 está representada uma politriz eletrolítica ElectroMet 4, fabricada pela empresa Buehler. O processo de polimento é realizado através de um jato de solução que atinge a região desejada da peça a ser polida, enquanto a solução é mantida sob uma diferença de potencial fornecida pelos eletrodos: O cátodo cilíndrico é mantido em contato com a solução no reservatório, e o ânodo é um disco mantido próximo à peça.

#### 2.2.2 Reatores Industriais

Em aplicações industriais, a PED é utilizada devido a sua velocidade e versatilidade. A alta temperatura e formação do VGE na superfície levam a uma limpeza eficiente de diversos tipos de contaminação, como óleos minerais e vegetais

usados para prevenção de ferrugem, camadas residuais de galvanização ou laquê e isolamento de enamel em fios elétricos. o processo de limpeza leva apenas entre 6 e 30 segundos. Após a limpeza, ocorre a deposição da camada resistente à corrosão.

Na figura 6, estão representados reatores industriais utilizados pela empresa Plasmacraft, principalmente para polimento e tratamento superficial.



Figura 6 - Fotos de equipamentos utilizados comumente na indústria Fonte: Disponível em <a href="http://plasmacraft.net/equipment">http://plasmacraft.net/equipment</a>>. Acesso em 27 mar. 2017

### 2.2.3 Reatores de laboratório

Os componentes representados na Figura 1 compõem um reator completo, no entanto, na prática, muitos artigos e pesquisas são realizados com setups mais simples. Foram explorados artigos relevantes ao tema, e nestes encontra-se uma preferência por um arranjo fonte-béquer, com eletrodos cilíndricos lado-a-lado. Nesta seção, apresentam-se vários esquemáticos de trabalhos pesquisados, com comentários sobre suas características e funcionalidades.

Na Figura 7, apresenta-se uma célula eletrolítica composta de um béquer de 800mL, coberta com uma tampa de teflon, perfurada para saída de gases e entradas de eletrodos e refrigeração. (MILLS et al., 2002)

Nesta configuração de célula eletrolítica observa-se que o ânodo é fabricado a partir de uma tela metálica em formato circular. Durante o ensaio a amostra é posicionada no interior desta tela, permitindo a formação de uma camada homogênea por toda a superfície da amostra. Outra importante observação é que a utilização de um anodo fabricado com tela permite a troca / renovação do eletrólito durante o ensaio.



Figura 7 - Esquemático de reator de béquer Fonte: Adaptado de R. Mills, E. Dayalan, P. Ray, B. Dhandapani, J. He. Highly stable novel inorganic hydrides from aqueous electrolysis and plasma electrolysis

Na Figura 8 é representado um reator onde um tubo oco de vidro foi inserido no frasco de vidro, possibilitando o posicionamento da fibra óptica a aproximadamente 5mm do centro, onde o cátodo foi colocado. A pesquisa estuda as características da descarga de plasma em diferentes tensões através da técnica de "In situ optical emission spectroscopy" (OES). (PAULMIER; BELL; FREDERICKS, 2007)



Figura 8 - Representação de um reator com câmera próxima ao local de reação Fonte: Adaptado deThierry Paulmier, John M. Bell, Peter M. Fredericks; Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique Part 2: Physico-chemical analysis of the plasma discharge

Na figura 9 é representado um reator refrigerado a água, com ânodo envolvendo a peça a ser tratada. O trabalho envolve o controle da intensidade da descarga de plasma, feito pela variação da tensão aplicada. (PAULMIER; BELL; FREDERICKS, 2008)



Figura 9 - Esquemático de reator refrigerado.

Fonte: Thierry Paulmier, John M. Bell, Peter M. Fredericks; Plasma electrolytic deposition of titanium dioxide nanorods and nanoparticles

A Figura 10 apresenta um reator com uma célula de parede dupla de vidro, por onde água termostática é bombeada para refrigeração, de forma a manter a temperatura do processo a  $36 \pm 3^{\circ}$ C. O sistema utiliza uma fonte DC com output máximo de 1500V/5A, e uma placa de aço inoxidável como contra-eletrodo. (YU et al., 2016)

Nota-se que, diferentemente dos reatores apresentados anteriormente, a amostra não é posicionada dentro do ânodo, resultando em um tratamento desigual das superfícies da peça. Considerando que a pesquisa realizada buscava apenas

estudar as características do mecanismo de formação da camada gerada pelo tratamento, não foi priorizada a formação de uma camada homogênea.



Figura 10 - Esquemático de reator com parede dupla. Fonte: Xiwen Yu, Li Chen, Honglei Qin, Mingyue Wu, Zongcheng Yan; Formation process of in situ oxide coatings with high porosity using one-step plasma electrolytic oxidation

Na Figura 11 apresenta-se um reator cilíndrico de vidro, refrigerado por água e com cátodo de aço inoxidável mantido separado do ânodo por partículas de vidro sinterizadas. Um agitador magnético ajuda na troca de calor e manutenção da concentração da solução. (LIU et al., 2016)





Fonte: Adaptado de Yongjun Liu, John C. Crittenden, Lei Wang, Panliang Liu; Dechlorination and decomposition of chloroform induced by glow discharge plasma in an aqueous solution

A Figura 12 mostra um reator composto de uma câmara de vidro, fonte DH1722A-6 DC com tensão e corrente ajustáveis entre 0 ~ 1000 V e 0 ~ 500 mA, e sistema de recirculação de água para refrigeração, que mantém a temperatura da solução estabilizada em 18 - 20°C. O cátodo utilizado é feito de aço inoxidável.

O experimento é realizado com a inserção do ânodo na solução após a fonte ser conectada aos eletrodos. (LIU et al., 2016)



Figura 12 - Representação de um reator para decomposição de cloroforme Fonte: Adaptado de Yongjun Liua,b,\*, John C. Crittendenb, Lei Wangc, Panliang Liub; Dechlorination and decomposition of chloroform induced by glow discharge plasma in an aqueous solution

Na Figura 13 esquematiza-se um reator utilizando uma célula PyrexTM com sistema de refrigeração a água. O "driving electrode" representado é um arame de platina coberto com um tubo de vidro, de forma a controlar a área em contato com a solução. O eletrodo de aterramento é um arame de platina imerso na solução. A fonte DC utilizada é a GWinsek-GPR-60H15D, que fornece até 600 V, conectada a uma unidade de pulso YOU-SHANG PG06R-900-10. (HSIEH; WU; HSU, 2014)



Figura 13 - Esquemático de um reator com limitação de área de contato com o eletrodo Fonte: Adaptado de An-hsuan Hsieh, Kevin C.-W. Wu, Cheng-che Hsu; Kinetic study of Acid Orange 7 degradation using plasmas in NaNO3 solution sustained by pulsed power

Há métodos específicos para atingir tratamentos parciais de certas geometrias, como utilizado por An-hsuan Hsieh, Kevin C.-W. Wu e Cheng-che Hsu. Tal método envolve cobrir regiões da peça a serem preservadas, evitando assim seu contato com a solução eletrolítica. Este procedimento se torna útil no caso de peças cilíndricas e esbeltas, porém se revela limitado para geometrias planas. O Projeto aqui apresentado busca reduzir esta limitação, desenvolvendo um equipamento próprio para o tratamento de faces planas.

### **3 PROJETO CONCEITUAL E PRELIMINAR**

### 3.1 Projeto conceitual

Durante a etapa de TCC 1, foi desenvolvido um projeto conceitual do reator. Foram primeiramente definidas as necessidades de projeto a partir de uma casa da qualidade, apresentada na figura 14.

		6	8	$\left\langle +\right\rangle$	~
Column #	1	2	+X 3	4	5
Direction of Improvement:	•	•	х	х	х
Demanded Quality	Sistema de Refrigeração	Tratamento em Fluxo	Agitador de solução	Medição de Temperatura	Delimitação da Área
Reprodutibilidade		0			Θ
Controle de Área Tratada			0		Θ
Manutenção da Temperatura do Meio Eletrolítico	Θ	0	3	0	3
Manutenção da Concentração	Θ	0	0		

Figura 14 - Casa da qualidade

A politriz eletrolítica Electromet apresentada na figura 5 serviu de base para o desenvolvimento desta etapa, cujo resultado pode ser visto na figura 15. Inicialmente, o movimento do agitador magnético seria utilizado para a geração de pressão, de modo a criar um jato de eletrólito que atingiria a peça, posicionada no topo do reator. Uma serpentina de aço inoxidável seria utilizada para a refrigeração do sistema. Após o projeto conceitual, modificações foram realizadas para se desenvolver o projeto preliminar.



Figura 15 - Vista explodida do projeto conceitual

Na figura, encontram-se os componentes:

- (1) Tampa de acrílico seria furada para permitir a passagem de mangueiras e do contato elétrico do cátodo
- (2) Serpentina de resfriamento Feita de aço inoxidável para resistência à corrosão
- (3) Base do cátodo utilizado para o direcionamento do jato de eletrólito e como suporte para o anel que seria utilizado como contra eletrodo
- (4) Agitador magnético para a geração do jato e manutenção da concentração
- (5) Caixa de acrílico para armazenar o meio eletrolítico
- (6) Base Armazenamento da bomba e base do agitador magnético
- (7) Placa traseira Parte da base
- (8) Bomba e trocador de calor Simplificados no desenho como apenas um componente
- (9) Motor Junto com o encaixe magnético, formam a base do agitador
- (10) Encaixe magnético responsável pela movimentação do agitador magnético

Para as etapas seguintes, notou-se uma grande complexidade na geometria de diversas peças deste projeto, o que levou a alterações fundamentais no funcionamento do reator. Após a realização do projeto preliminar, foram realizados o projeto detalhado e os desenhos de fabricação.

### 3.2 Projeto preliminar

Após uma avaliação do projeto conceitual, foi feito o desenvolvimento do projeto preliminar. Após análises da viabilidade de fabricação de cada peça, verificou-se a necessidade de realizar várias alterações para viabilizar a manufatura do protótipo. Na figura 16 são apresentadas duas propostas de reator, a primeira (Figura 16-a) sendo a versão preliminar, e a segunda (Figura 16-b) a versão final do reator após as alterações.



Figura 16 - (a) Reator em versão preliminar; (b) Reator em versão final. Dentre as alterações do projeto conceitual para o preliminar, destacam-se:

- Posição da peça do topo para a lateral do reator a posição no topo requer um jato de eletrólito disparado contra a peça, o que requer a criação de peças com geometrias complexas para a geração de pressão. Com a peça na lateral, o fluxo de eletrólito é realizado pela ação de um agitador magnético.
- Contra eletrodo Inicialmente, o contra eletrodo seria um anel a ser posicionado próximo à peça. Isto foi substituído por uma placa de aço inoxidável, o que permite também controle sobre a distância entre os polos da corrente elétrica.
- Fixação da peça O projeto conceitual utilizava uma pequena alavanca para aplicar pressão à parte de trás da peça e mantê-la no lugar. Isso foi substituído primeiramente por uma braçadeira, e depois por um parafuso inserido em uma placa.
- Material da cuba de acrílico O material foi alterado de acrílico para vidro, devido à suscetibilidade do acrílico à reação com o meio eletrolítico.
- Adição de um trocador de calor de placas, para permitir em trabalhos futuros o fluxo de eletrólito.

### 3.3 Análise de viabilidade de fabricação

Após o desenvolvimento do projeto preliminar do protótipo, foi feita uma análise de viabilidade em cada peça, para determinar quais seriam fabricadas na própria universidade, e quais seriam compradas externamente. A Tabela 1 apresenta os resultados desta análise para os principais componentes.

Componente	Viabilidade	Comentário
Célula eletrolítica	Fabricação própria	As placas de vidro foram compradas e unidas com silicone de alta resistência à temperatura.
Contra eletrodo	Fabricação própria	O contra eletrodo foi fabricado a partir de uma chapa de aço inox.
Placa de fixação traseira	Fabricação Própria	A placa foi feita de acrílico, pois não entra em contato com o eletrólito.
Bombas	Compra externa	O desenvolvimento de bombas está fora do escopo do projeto.
Trocador de calor	Compra externa	Tomou-se a decisão de comprar o trocador pela economia de tempo e baixo custo de aquisição.
Reservatório frio	Fabricação própria	O reservatório foi adaptado de uma caixa de plástico comum.
Base do sistema de refrigeração	Fabricação Própria	Foi feita uma base de madeira para organizar os componentes de maneira compacta e segura.
Dimmer	Compra externa	A dificuldade em encontrar componentes eletrônicos adequados levou à compra externa dos dimmers para as bombas.

Tabela 1 - Análise de viabilidade

### 4 PROJETO DETALHADO

Para o desenvolvimento do reator, o projeto foi separado em duas subseções: a primeira consistindo do desenvolvimento da cuba eletrolítica e a segunda o do sistema de refrigeração. Seguindo a metodologia de engenharia simultânea, cada seção foi desenvolvida em paralelo, possibilitando a realização de alterações em função das necessidades de projeto da outra.

Conforme apresentado na Tabela 1, algumas peças foram compradas e outras foram fabricadas. Os desenhos de fabricação das peças se encontram disponíveis no apêndice A. A figura 17 representa a montagem final do reator de plasma.



Figura 17 - Montagem final do reator de plasma.

### 4.1 Célula eletrolítica

### 4.1.1 Características e alterações de projeto

A cuba eletrolítica foi feita de vidro, para possibilitar a visualização do tratamento e impedir a reação do meio com a própria cuba. Inicialmente, considerouse uma cuba inteiriça de vidro, porém a dificuldade de fabricação levou ao descarte desta ideia. Testes rápidos com silicone vermelho de alta temperatura revelaram uma alta resistência deste aos fluidos eletrolíticos a serem usados (principalmente NaOH e ácido sulfúrico), o que levou ao desenvolvimento da cuba utilizando placas de vidro unidas por silicone.

Listam-se abaixo as principais mudanças feitas após o projeto preliminar, ao longo do desenvolvimento do projeto detalhado:

 Alteração da serpentina para uma parede de refrigeração – Foi desenvolvida uma serpentina para a refrigeração do eletrólito, porém o pequeno diâmetro e as perdas nas junções e curvas levaram à alteração do projeto. A montagem da serpentina pode ser vista na figura 18. Na versão final, a troca de calor passou a ser realizada por uma parede de alumínio.



Figura 18 - Sistema original de resfriamento por serpentina.

 Alteração do material do bocal de teflon para cerâmica – Inicialmente, o bocal de delimitação de área de tratamento era feito de teflon com um anel de cerâmica inserido, com demonstrado na figura 19a. Notou-se, após testes iniciais, que a geração de calor próximo à superfície da peça causava deformação plástica no teflon, causando vazamentos durante o tratamento. O bocal foi então substituído por um bocal inteiriço de cerâmica (Figura 19b), o qual após polimento impediu o vazamento de fluido durante o tratamento.



Figura 19 - Bocais utilizados para delimitação de área de tratamento.

Alteração da geometria do contra eletrodo – Para facilidade de manufatura, o contra eletrodo foi feito a partir de apenas uma chapa de aço inoxidável 304, a qual foi dobrada para permitir o apoio nas paredes do reator. O aço inoxidável foi selecionado como material para o contra eletrodo devido à sua resistência à alta corrosividade do meio, o que aumenta sua vida útil, e impede a formação e liberação de partículas que podem comprometer os resultados do tratamento. A figura 20 apresenta o contra eletrodo imediatamente após um ciclo de tratamento, demonstrando sua estabilidade química quando utilizado em solução de NaOH.



Figura 20 - Contra eletrodo livre de deposição em sua superfície

Na figura 21 apresenta-se a vista explodida da célula eletrolítica. Nela, encontram-se todos os componentes utilizados para o funcionamento desta seção do protótipo.



Figura 21 - Vista explodida

Os suportes de teflon ( numerados "4" na imagem) foram adicionados para evitar vazamentos pelos furos feitos para o suporte da placa traseira. Devido à baixa precisão do processo de corte de vidro, o vazamento de eletrólito persistiu após a adição destes componentes. Foi utilizado novamente o silicone de alta temperatura, para a vedação desta parede do reator.

### 4.1.2 Sistema elétrico

A figura 22 apresenta o esquemático do circuito elétrico formado no tratamento de amostras. O contato entre amostra e o restante do circuito é feito pelo parafuso de fixação. Para a medição de parâmetros elétricos, são utilizados dois multímetros, um em série para a corrente elétrica, e o outro em paralelo para a tensão.



Figura 22 - Esquemático de circuito elétrico

#### 4.2 Sistema de refrigeração

Na Figura 23a, encontra-se a vista lateral da seção inferior do sistema de refrigeração, enquanto que em 23b observa-se a vista lateral da seção superior.



Figura 23 - (a) Seção inferior; (b) Seção superior

Na figura estão indicados:

 Bombas de 370W, presas à base de madeira através de borrachas, para evitar a transmissão de vibração.

(2) Dimmers, utilizados para controlar a potência das bombas. Cada dimmer é ligado em série na fase da bomba.

(3) Reservatório de fluido frio. O fluido utilizado é água com um aditivo anticorrosivo e refrigerante.

(4) Trocador de calor de placas.

Foi medida a corrente de funcionamento das bombas, variando-se a potência no dimmer. Para a rotação máxima na bomba, foi encontrada uma corrente de 3,4A, enquanto que para a mínima, 5A.

É utilizado um trocador de calor de placas, o que em conjunto com os materiais apropriados utilizados na parte interna das bombas, permite em projetos futuros o fluxo do próprio fluido eletrolítico, para o estudo de outros parâmetros e melhor refrigeração do sistema. Na Figura 24, encontra-se um esquemático do sistema de refrigeração. (1) representa o reservatório do líquido refrigerante, (2) e (5) as bombas hidráulicas, (3) o trocador de calor e (4) a cuba.



Figura 24 - Esquemático do sistema de refrigeração

O circuito 1-2-3 representa o fluxo de fluido do reservatório frio, enquanto que o circuito 3-4-5 representa o fluxo de fluído da célula eletrolítica. Atualmente, há um reservatório de fluído refrigerante na célula eletrolítica, que troca calor com o fluido eletrolítico através de uma parede de alumínio na parte lateral da cuba eletrolítica.

### 5 VALIDAÇÃO DO REATOR

#### 5.1 Testes e caracterização

Após a montagem do protótipo, foram realizados alguns testes para a caracterização do reator. Todos os testes foram realizados utilizando uma solução de NaOH como meio eletrolítico.

### 5.1.1 Curvas de Aquecimento

Foram realizados dois tratamentos de 10 min em amostras de alumínio: O primeiro com o sistema de refrigeração ligado, e o segundo com o sistema desligado e sem a presença do agitador magnético, simulando um tratamento tradicional. Ambos os experimentos foram realizados utilizando tensão de 140V, com a temperatura do eletrólito medida de 1 em 1 min. A partir destes dados, foram geradas duas curvas de aquecimento. Foram feitas medidas em 3 pontos distintos

 1
 2
 3

 Ontra-eletrodo
 Amostra

no reator, como demonstrado na Figura 25: o ponto 1 sendo o mais próximo do contra eletrodo, 2 sendo o ponto intermediário e 3 o ponto mais próximo do VGE.

Figura 25 - Pontos de medição de temperatura durante o tratamento

Como demonstrado na figura 26a, O Reator sem sistema de refrigeração apresentou um rápido aumento, bem como um gradiente crescente do contra eletrodo até a amostra, da temperatura no fluido.

Na figura 26b, está descrito o comportamento do reator com o sistema de refrigeração. Devido à presença do agitador magnético, as medidas destes 3 pontos foram as mesmas em todos os intervalos de tempo, e por isso é apresentada apenas uma curva de aquecimento.

A temperatura apresentou variação aproximadamente linear durante ambos os tratamentos, chegando a 60°C após 10 minutos no ponto 3 da reação nãorefrigerada, e 30°C na reação refrigerada.

Foi feita uma análise de correlação seguindo a metodologia apresentada em "Estatística – Notas de aula", pelo professor Inácio Andruski Guimarães. A partir dos dados calculados na tabela 2 e da equação para o coeficiente de correlação de



Pearson (equação 1), demonstra-se um alto índice de correlação em todas as curvas de aquecimento.

### Figura 26 - Curvas de aquecimento

Dado	Valores calculados	
$\sum_{n=1}^{n}$	B = 1535	
$\sum_{i=1}^{x_i y_i} x_i y_i$	A1 = 2227	
	A2 = 2309	
	A3 = 2733	
$\sum_{i=1}^{n} x_i$		
$\sum_{i=1}^{n} e_i$	55	
n N	B = 282	
$\sum y_i$	A1 = 388	
<i>i</i> =1	A2 = 403	
	A3 = 463	
$\sum_{i=1}^{n} x_i^2$		
$\sum_{i=1}^{2}$	385	
$\sum_{n=1}^{n}$	B = 7384	
$\sum_{i=1}^{n} y_i^2$	A1 = 14474	
<i>i</i> =1	A2 = 15607	
	A3 = 21125	

Tabela 2 - Análise de correlação

$$r = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - (\sum_{i=1}^{n} x_i)(\sum_{i=1}^{n} y_1)}{\sqrt{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \sqrt{n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} y_i)^2}}$$

Equação 1 - Coeficiente de correlação de Pearson

Na tabela, x é o tempo de medição e y a temperatura medida. Os valores de B são calculados para o reator com refrigeração, E os de A1 A2 e A3 são para os respectivos pontos de medição no experimento sem refrigeração. O cálculo do coeficiente de Pearson fornece uma correlação de 0,96 para o reator com refrigeração, 0,97 para o ponto 1 sem sistema de refrigeração, 0,96 para o ponto 2 e 0,98 para o ponto 3, sendo 1 o mais alto índice de correlação possível.

#### 5.1.2 Corrente e Tensão de Tratamento em Função da Concentração do Eletrólito

A corrente de tratamento foi medida em função da concentração de eletrólito usada. Para este teste, foram utilizadas várias soluções de NaOH, com concentrações de 0,25, 0,5 e 0,75 mol/l.

Foram realizados 3 tratamentos de 1 min, cada um utilizando uma concentração diferente de NaOH em água. A Tabela 3 reúne os dados coletados nestes tratamentos.

Concentração (mol /l)	Corrente de tratamento	Tensão (V)
	(A)	
0,25	0,15	165
0,50	0,50	140
0,75	1,00	110

Tabela 3 - Corrente de tratamento em função da concentração de NaOH

Como se pode ver, há maior intensidade de corrente em concentrações maiores de eletrólito.

A Figura 27 apresenta a característica da superfície do fluido eletrolítico após o tratamento. A presença de bolhas indica mudança de concentração no meio, o que não pode ser controlado no setup atual.



Figura 27 - Bolhas na superfície do fluido eletrolítico

#### 5.1.3 Análise metalográfica

Foi realizado um tratamento de 1min de duração no reator, utilizando uma amostra polida de alumínio e tensão de 140V. Os resultados foram analisados através de microscopia óptica. A figura 28a apresenta a característica da face tratada da amostra utilizada no tratamento anteriormente mencionado. Nota-se a diferença de coloração entre a área tratada e não-tratada, determinada pela circunferência interna do bocal utilizado. Para comparação, a figura 28b apresenta a amostra utilizada para o levantamento da curva de aquecimento, a qual após 10 minutos de tratamento apresentou superfície extremamente porosa, resultado do tempo excessivo de ciclo.



Figura 28 - (a) Peça tratada em ciclo de 1 min; (b) peça tratada em ciclo de 10 min.

O tratamento de 1 minuto foi realizado utilizando um meio eletrolítico de NaOH em solução 0,5mol/l, com a tensão do tratamento se mantendo em aproximadamente 140V à ausência de abertura de arco, e obtendo picos de aproximadamente 250V durante os momentos de formação do VGE. A duração do tratamento foi de 1 minuto. As Figuras 29 e 30 apresentam a característica da superfície quando observada ao microscópio óptico em ampliações de 20x e 50x, respectivamente.



Figura 29 - Superfície tratada em solução de NaOH 0,5M durante 60s – Ampliação de 20x



Figura 30 - Superfície tratada em solução de NaOH 0,5M durante 60s – Ampliação de 50x

### 6 CONCLUSÕES

Levando-se em consideração o objetivo original, de desenvolver e construir um reator capaz de tratar apenas uma área da amostra, a Figura 28 demonstra a efetividade do projeto desenvolvido. Os dados de temperatura comprovam também, a eficiência do agitador magnético em homogeneizar a temperatura do banho, e do sistema de refrigeração em reduzir o aumento de temperatura. Um dos objetivos secundários, de controle da concentração por meio do controle de temperatura, não foi atingido, como evidenciado pelas bolhas na superfície do meio eletrolítico representadas na Figura 26. Não foi prototipada uma versão da célula com saídas para o fluxo do meio eletrolítico, o que é possibilitado pelo uso do trocador de calor de placas no sistema de refrigeração. Para trabalhos futuros, então, recomenda-se o estudo do controle de concentração do meio, possivelmente pela adição de uma tampa, e um estudo das características do processo com eletrólito em fluxo.

### REFERÊNCIAS

ALIOFKHAZRAEI, M. et al. Study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding for CP-Ti(Materials Science (2007) 43:6 (791-799)). **Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 145, 2008.

BACK N, OGLIARI A, Dias A, Silva JD. Projeto integrado de produtos. Planejamento, concepção e modelagem. 2008.

BELKIN, P. N.; YEROKHIN, A.; KUSMANOV, S. A. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1194–1218, 2016.

BRANDALIZE, D.; NETTO, J. P. Influência do Tempo e da Concentração de Hidróxido de Sódio na Oxidação Eletrolítica de Titânio por Plasma. [s.l.] UTFPR, 2016.

CARVALHO, B. M. DE. Revisão Bibliográfica dos Diferentes Tipos de Tratamento de Superfície 2010. 2010.

HSIEH, A.; WU, K. C.; HSU, C. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Kinetic study of Acid Orange 7 degradation using plasmas in NaNO 3 solution sustained by pulsed power. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1558–1563, 2014.

JIANG, B. L. WANG, Y. M. Surface Engineering of Light Alloys - Al, Mg and Ti alloys. In: **Woodhead Publishing in materials**. [s.l: s.n.]. p. 110–146.

KUSMANOV, S. A. et al. Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1291–1296, 2016.

LI, Q.; LIANG, J.; WANG, Q. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals. **Modern Surface Engineering Treatments**, p. 75–99, 2013.

LIU, Y. et al. Dechlorination and decomposition of chloroform induced by glow discharge plasma in an aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 84–90, 2016.

MILLS, R. et al. Highly stable novel inorganic hydrides from aqueous electrolysis and plasma electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 24, p. 3909–3926, 2002.

PAULMIER, T.; BELL, J. M.; FREDERICKS, P. M. Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique. Part 2: Physico-chemical analysis of the plasma discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 21 SPEC. ISS., p. 8771–8781, 2007.

PAULMIER, T.; BELL, J. M.; FREDERICKS, P. M. Plasma electrolytic deposition of titanium dioxide nanorods and nano-particles. n. May 2014, 2008.

QUINTERO, D. et al. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 1223–1231, 2014.

WU, J. et al. Investigation of anodic plasma electrolytic carbonitriding on medium carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 288–293, 2017.

YU, X. et al. Formation process of in situ oxide coatings with high porosity using onestep plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 432–438, 2016.

























