

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

# Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica

Alonso Hernan Ricci Castro

# Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do Título de Mestre em Física na área de Física Aplicada.

**Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov.**

**Co-orientador: Prof. Dr. Carina Barros Mello.**

Guaratinguetá

**2013**

- C355t Castro, Alonso Hernan Ricci Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica / Alonso Hernan Ricci Castro–Guaratinguetá : [s.n], 2013. 86 f: il.  
Bibliografia: f. 81-86
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.  
Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov Coorientadora: Carina Barros Mello
- 1.Jato de plasma 2.Polímeros 3.Modificação de superfície.  
4.Molhabilidade 5.Rugosidade I. Título
- CDU 541.6(043)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

*ALONSO HERNAN RICCI CASTRO*

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

PROGRAMA: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

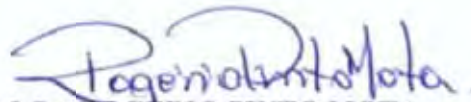


Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto  
Coordenador

*BANCA EXAMINADORA:*



Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV  
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA  
Unesp-Feg



Prof. Dr. GILBERTO PETRACONI FILHO  
ITA

*Junho de 2013*

## DADOS CURRICULARES

**ALONSO HERNAN RICCI CASTRO**

<b>NASCIMENTO</b>	09 / 06 / 1978 - <b>LIMA, PERÚ</b>
<b>FILIAÇÃO</b>	Luis Alberto Ricci Huaman Lidia Socorro Castro Quispe.
<b>2001 / 2009</b>	Curso de Graduação - Bacharelado em Física Facultad de Ciencias Naturales y Matemática Universidad Nacional del Callao - UNAC Lima-Perú.
<b>2011 / 2013</b>	Curso de Pós-Graduação em Física, nível Mestrado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista - UNESP São Paulo-Brasil.

## DEDICATÓRIA

*Esta dissertação é dedicada aos meus pais **Luis e Lidia** e a memória de meu avô **Hernan**, pelo apoio e conselhos dados.*

## AGRADECIMENTOS

Quero começar por agradecer aos meus pais **Luis** e **Lidia**, por seus ensinamentos para enfrentar a vida. Aos meus irmãos, pelo apoio constante. Amigos, professores, que sempre confiaram em mim. Todos eles contribuíram nesta etapa da minha vida.

Agradeço especialmente a meu professor na graduação Jorge Espichán, a meu orientador Konstantin Georgiev Kostov, coorientadora Carina Barros Mello e ao professor Rogério Pinto Mota, pelos conselhos e ensinamentos feitos sempre muito úteis no desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

Agradeço aos professores da Unesp-Campus de Guaratinguetá: Professores Drs.: Antonio S. de Castro, Denis Dalmazi, Julio Marny Hoff da Silva e Marcelo B. Hott, todos formadores e amigos, os quais me aconselharam e me orientaram nesta etapa do mestrado.

Aos funcionários do curso de pós-graduação, pela convivência durante o tempo de trabalho: Christina, Regina, Sidney e Juliana.

Agradeço a meus conterrâneos peruanos, Angel, Benito, Freddy, Augusto, Elver, Andres, Arroyo, Carlos e Mariela pela confiança e amizade.

Agradeço a meus amigos da república Copo e Cia: Padreco, Snipes, Shun, Jiraia, Picolero e Bolham com quem compartilho uma boa amizade; aos membros do grupo de física do plasma especialmente à Thalita pelo apoio e conselhos e a meu grande companheiro de sala um grande amigo Nilton pelas lições de gramática.

Quero agradecer em especial a meu amigo Elver e ao professor Rogério Pinto Mota pela ajuda e conselhos concedidos durante o mestrado.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - **CAPES**.



*"... o maior triunfo do poder do gênio humano é que o homem é capaz de apreender as coisas além dos limites de sua imaginação."*

***L. D. Landau***

Castro, A. H. R. (**Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica**) 2013. 99 f. (Dissertação de Mestrado em Física), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP 2013

## Resumo

O tratamento com plasma não térmico é um dos métodos mais limpos e baratos para modificar as propriedades superficiais dos polímeros. Os polímeros tratados têm importantes aplicações na indústria e na medicina. Ele permite introduzir ou modificar grupos químicos na superfície polimérica sem alterar o seu volume. Neste trabalho foi desenvolvido um jato de plasma a pressão atmosférica, que foi utilizado no tratamento de superfícies de polietileno e policarbonato. O jato operou com argônio e hélio a pressão atmosférica. O estudo foi centrado em caracterizar o jato de plasma e os efeitos dele sobre a superfície dos polímeros. Neste contexto, primeiro foi estudado o jato de plasma, no qual pode se observar como a pluma do plasma variou com a tensão e o fluxo do gás. Análise por espectroscopia óptica de emissão (OES) mostrou as espécies ativas geradas no plasma, e aquelas geradas pela interação do plasma com o ar. Medidas elétricas mostra que a carga transferida e a potência associada ao jato de plasma, variam com a separação do bocal do jato de plasma com a plataforma porta amostras, a potência média varia de forma direta com a tensão aplicada. Posteriormente foram estudados os efeitos na superfície dos polímeros tratados com jato de plasma. Estes efeitos foram relacionados com o tempo de tratamento. Foram utilizadas microscopia de força atômica (AFM), análise por fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) e medida de ângulo de contato para investigar as superfícies dos polímeros antes e após tratamento por plasma. A análise com AFM mostrou que os polímeros apresentaram diferentes topografias da superfícies, antes e após tratamento. As amostras tratadas mostraram uma diminuição na medida do ângulo de contato, no caso de polietileno as medidas variaram de  $91^\circ$  até os  $36^\circ$  e no policarbonato variou dos  $71^\circ$  até os  $20^\circ$  após tratamento. As análises com XPS e FTIR nas amostras tratadas mostraram que o tratamento com plasma introduz grupos funcionais oxigenados nos polímeros. As modificações nas superfícies variam com o tempo de tratamento.

**PALAVRAS - CHAVE:** jato de plasma. polímeros. modificação de superfície. molhabilidade. rugosidade.

Castro, A. H. R. (**Treatment of polymers with plasma jet at atmospheric pressure**) 2013. 99 f. Dissertation (Master in Physics), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP 2013

## Abstract

Non-thermal plasma treatment is one of the cleanest methods to modify superficial properties of polymers, that have important applications in industry and medicine. Non-thermal plasma allows to introduce and or modify chemical groups on the polymeric surface without altering its bulk properties. In this work a plasma jet at atmospheric pressure was developed and utilized in surface treatment of polyethylene and polycarbonate. The plasma jet operated at atmospheric pressure with Argon and Helium. The study focused on plasma jet characterization and its effect on polymer surfaces. Within this context, first was investigation how the plasma plume varied with the applied tension and the gas flow. The optical emission spectroscopy identified the active species generated within the plasma and those generated by interaction between plasma and air. Electric measurements shows that the transferred charge and the power associated of the plasma jet vary with the space between the nozzle of plasma jet and the sample platform. The mean jet power scales with associated the applied tension. Afterwards, the effects on polymer surface induced by plasma jet were studied. These effects were directly related to the treatment time. Treated polymers were analysed by atomic force microscopy (AFM), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and through water contact angle measurements. Analysis with AFM showed that polymers present different surface topographies before and after the treatment. Treated samples exhibit reduction of their water contact angle; on the polyethylene case, the WCA change from 91 degrees to 36 degrees. For polycarbonate it decreased from 71 degrees to 20 degrees after the plasma treatment. The analyses with XPS and FTIR of treated samples showed that plasma treatment introduces oxygenated functional groups within polymers. The degree of surface modifications vary with time of treatment.

**Keywords:** Plasma jet. polymers. surface modification. wettability. roughness

# Lista de Figuras

1	Dependência da temperatura com a densidade eletrônica (Shalom 2001). . .	6
2	Variação da temperatura dos elétrons e do gás com a pressão (Shalom 2001). . .	7
3	Esquema da descarga corona. . . . .	9
4	Configuração da DBD com um único dielétrico (Wagner 2003). . . . .	11
5	Circuito equivalente à DBD com uma barreira dielétrica (Wagner 2003). . .	11
6	Figura de Lissajous. . . . .	12
7	Fotografia de alta velocidade da descarga e emissão dos <i>bullets</i> (Merica 2009). . . . .	13
8	Propagação dos <i>bullets</i> mediante a fotoionização. . . . .	15
9	Representação das forças que atuam em uma gota do líquido sobre uma superfície sólida (Barros 2011). . . . .	20
10	Representação básica do AFM. . . . .	22
11	Esquema da configuração do aparato experimental. . . . .	26
12	Monômeros do polietileno e policarbonato (Mirau 2001). . . . .	28
13	O jato de plasma e as espécies ativas geradas interage diretamente com a superfície do polímero. . . . .	29
14	As espécies ativas geradas pelo jato interagem com a superfície do polímero.	29
15	Posicionamento das gotas de água nas medidas de ângulo de contato. . . .	30
16	Variação do comprimento do jato de plasma de argônio com a tensão para um fluxo de gás constante de 1,3 l/min. . . . .	31
17	Variação do comprimento da pluma do plasma de hélio com o fluxo de gás, para uma tensão de 10 kV e frequência de 37 kHz constantes. . . . .	32
18	Variação do comprimento da pluma de plasma com o fluxo de gás mantendo a tensão e frequência constantes. . . . .	33
19	Pluma de plasma de argônio para uma tensão de 10 kV e um fluxo de 0,8 l/min. As setas indicam as regiões analisadas. . . . .	34
20	Pluma de plasma de hélio para uma tensão de 10 kV e um fluxo de 4 l/min. As setas indicam as regiões analisadas. . . . .	34
21	Espectro de emissão do plasma de argônio no interior da seringa. . . . .	34
22	Espectro de emissão do plasma de hélio no interior da seringa. . . . .	35
23	Espectro de emissão do jato de plasma de argônio. . . . .	35

24	Espectro de emissão do jato de plasma de hélio. . . . .	36
25	Corrente da descarga em gás hélio. . . . .	37
26	Corrente e tensão da descarga em argônio com uma frequência de 37 kHz. . . . .	37
27	Figura de Lissajous para uma tensão de 10 kV. . . . .	38
28	Variação da potência média com a tensão para o argônio. . . . .	38
29	Variação da potência média com a tensão para o gás hélio. . . . .	39
30	Variação da tensão com a frequência no gerador para os plasmas de argônio com fluxo de 0,8 l/min e hélio com fluxo de 4 l/min. . . . .	39
31	Potência média em função da tensão de descarga. . . . .	40
32	Potência média da descarga em função da distância da plataforma aterrada e o bico da seringa. . . . .	40
33	Imagem obtida por AFM da amostra de PE não tratada a plasma. . . . .	42
34	Imagem obtida por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 15 s. . . . .	42
35	Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 15 s e lavada. . . . .	43
36	Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 60 s. . . . .	43
37	Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 60 s e lavada. . . . .	43
38	Variação do ângulo de contato ao longo da superfície da amostra tratada por 30 s, na condição A, da tabela 5, sem movimento da plataforma porta amostra. . . . .	44
39	Variação do ângulo de contato ao longo da superfície da amostra tratada por 60 s sem movimento da plataforma porta amostra. . . . .	45
40	variação do ângulo de contato ao longo da amostra tratada por 30 s, na condição B da tabela 5. Neste experimento não houve movimento da plataforma. . . . .	45
41	Ângulo de contato em função da distância ao longo da superfície da amostra tratada por 60 s com movimento da plataforma na condição B da tabela 5. . . . .	46
42	Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada de PE após 30 s de tratamento com jato de plasma de argônio com movimento da plataforma. . . . .	47
43	Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada de PE após 90 s de tratamento com jato de plasma de argônio com movimento da plataforma. . . . .	47
44	Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento do PE com e sem o processo de lavagem. . . . .	48
45	Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento para duas distâncias (d) entre o bocal da seringa e a plataforma porta-amostras. . . . .	48
46	Espectro de energia de ligação das amostras: tratada e não tratada com plasma. . . . .	49
47	Pico C 1s da amostra não tratada. . . . .	50

48	Variação na forma do pico C 1s da amostra tratada com plasma de argônio por 15 segundos. . . . .	50
49	Intensidade do oxigênio nas amostras. . . . .	51
50	Variação da razão O/C com o tempo de tratamento do polímero com e sem processo de lavagem. . . . .	52
51	Espectros obtidos por FTIR de amostras de polietileno tratado e não tratado.	53
52	Envelhecimento do PE tratado por 60 s em jato de plasma. . . . .	54
53	Imagem de AFM da amostra não tratada. . . . .	56
54	Imagem de AFM da amostra tratada por 10 s feita na condição A mostrada na tabela 5. . . . .	56
55	Imagem de AFM da amostra tratada por 10 s e lavada feita na condição A apresentada na tabela 5. . . . .	56
56	Imagem de AFM da amostra tratada por 60 s feita na condição A mostrada na tabela 5. . . . .	57
57	Imagem por AFM da amostra tratada por 60 s e lavada, feita na condição A mostrada na tabela 5. . . . .	57
58	Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 15 segundos com jato de plasma. . . . .	58
59	Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 60 segundos com jato de plasma. . . . .	58
60	Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 90 segundos com jato de plasma. . . . .	59
61	Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento com jato de plasma. . . . .	59
62	Espectro de energia de ligação da amostra tratada e não tratada. . . . .	60
63	Deconvolução do espectro C 1s das amostras tratadas e não tratadas. . . .	61
64	Variação da concentração de oxigênio relativa à concentração de carbono nas amostras com o tempo de tratamento com plasma de argônio. . . . .	62

# Lista de Tabelas

1	Reações no plasma que envolvem elétrons e espécies pesadas (Fridman 2008).	4
2	Classificação de plasmas (Nhera 2008).	6
3	Energias de ligações moleculares (Ribeiro 2010).	16
4	Energia dos fótons no espectro eletromagnético (Reece 2001).	17
5	Condições experimentais dos tratamentos do polietileno e do policarbonato	29
6	Variação da pluma de plasma com tensão aplicada a um fluxo constante de 1,3l/min de gás argônio.	31
7	Rugosidade do polietileno tratado com jato plasma de argônio.	41
8	Energia de ligação do C 1s (Wang 2008; Wang 2012).	50
9	Análises XPS da superfície do polietileno.	51
10	Picos dos grupos funcionais (Gonzales 2010; Geyter 2008).	53
11	Rugosidade do policarbonato tratado com plasma de argônio.	55
12	Espectro XPS da deconvolução do carbono C 1s (Gonzales 2008; Zhao 2010).	61
13	Composição atômica da superfície das amostras tratadas e não tratadas.	62

# Lista de símbolos

- **eV** ... Elétron volts.
- **kV** ... Kilovolt.
- **A** ... Ampere.
- **Hz** ... Hertz.
- **nC** ... Nanocoulomb.
- **AC** ... Tensão alternada.
- **U** ... Tensão.
- **Å** ... Angstrom
- $\Omega$  ... Ohm
- **Ar** ... Argônio
- **He** ... Hélio
- **K** ... Kelvin
- **DC** ... Tensão contínua
- $\gamma_{AB}$  ... Energia interfacial



## Lista de abreviações

- **FDEE** ... Função distribuição de energia dos elétrons
- **DBD** ... Descarga por barreira dielétrica
- **LF** ... Low frequency
- **RF** ... Radio frequency
- **AFM** ... Atomic force microscopy
- **FTIR** ... Fourier transform infrared spectroscopy
- **XPS** ... X-Ray photoelectron spectroscopy
- **OES** ... Optical emission spectroscopy
- **LMWOM** ... Low molecular weight oxidised material
- **STP** ... Standard temperature and pressure
- **PVC** ... Policloreto de vinil
- **UV** ... Ultravioleta
- **OH** ... Hidroxila
- **LDPE** ... Polietileno de baixa densidade
- **PE** ... Polietileno
- **PC** ... Policarbonato

# Sumário

Lista de Figuras . . . . .	xiii
Lista de Tabelas . . . . .	xvi
Lista de Símbolos . . . . .	xvii
Lista de abreviações . . . . .	xvii
1 Introdução . . . . .	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	3
2.1 Teoria de Plasma . . . . .	3
2.2 Classificação do Plasma . . . . .	5
2.3 Plasma a pressão atmosférica . . . . .	7
2.4 Descarga corona . . . . .	8
2.5 Descarga por barreira dielétrica (DBD) . . . . .	10
2.6 Jato de plasma . . . . .	13
2.7 Polímeros . . . . .	16
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . . .	20
3.1 Molhabilidade: Medidas de Ângulo de Contato . . . . .	20
3.2 Microscopia de força atômica . . . . .	21
3.3 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier . . . . .	22
3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X . . . . .	23
3.5 Espectroscopia de emissão óptica . . . . .	24
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .	26
4.1 O jato de plasma . . . . .	26
4.2 Preparação das amostras . . . . .	27
4.3 Parâmetros operacionais . . . . .	28
4.4 Caracterizações das amostras . . . . .	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	31
5.1 Comprimento do jato de plasma . . . . .	31
5.2 Caracterização elétrica da descarga . . . . .	36
5.3 Tratamento de superfícies de polímeros . . . . .	41
6 CONCLUSÃO . . . . .	63
6.1 Trabalhos futuros . . . . .	64

# 1 Introdução

Polímeros como policarbonato, polipropileno, policloreto de vinil (PVC) entre outros, são materiais que apresentam alta demanda devido a seu baixo custo de produção, facilidade de produção e reutilização. Aplicados em diversos setores da indústria, os polímeros atuam como recobrimento de superfícies, fabricação de circuitos, sensores elétricos, na indústria alimentícia, entre outras (Wolter 2009). Alguns destes polímeros apresentam diferentes propriedades, como dureza, condutividade elétrica e molhabilidade, que necessitam ser modificadas para aumentar a gama de aplicações dos mesmos em diferentes setores da indústria (Beake 1998). O avanço da tecnologia e a necessidade de modificar as propriedades superficiais de materiais com características estruturais já conhecidas são estímulos para a busca de métodos para o tratamento de superfícies cada vez mais eficientes e limpos, evitando-se os tratamentos químicos considerados agressivos para o material e o meio ambiente (Yao 2010).

O tratamento de polímeros com plasma tem se mostrado muito eficiente, especialmente por não produzir resíduos químicos, além de modificar somente a superfície, sem alterar as propriedades estruturais do material e pelo baixo custo de operação. A tecnologia de plasma no tratamento de materiais é conhecida há algumas décadas. Todavia, o processamento a plasma vem evoluindo de maneira substancial, desde as primeiras descargas em arco, passando pelas descargas corona e de barreira dielétrica (DBD) até os jatos de plasma não térmicos atmosféricos (Raizer 1991).

Nas duas últimas décadas, um dos métodos mais utilizados para a geração de plasma em pressão atmosférica é através de descargas de barreira dielétrica (DBD), apresentando configuração de duas placas paralelas metálicas recobertas por um dielétrico. O espaço de separação dos eletrodos está limitado a alguns milímetros. A descarga é iniciada por uma fonte de potência senoidal ou pulsada, gerando pequenas descargas aleatórias que têm uma duração de alguns nanossegundos sobre toda a superfície do dielétrico (Tendero 2006). Contudo, esta técnica não é tão eficiente nos tratamentos em corpos tridimensionais, devido ao pequeno espaço de separação entre os eletrodos. A exceção são os tratamentos realizados em câmaras de pós-descarga. Na última década, o interesse por sistemas de tratamento a plasma em pressão atmosférica tem aumentado significativamente, devido a ausência de custosos equipamentos de vácuo e a possibilidade de tratamentos de produção em série. Atualmente, plasmas frios a pressão atmosférica apresentam motivação para aplicações na indústria, como tratamento de superfícies, esterilizações de material cirúrgico, revestimentos, deposições, entre outros (Bárdos 2009).

O jato de plasma em pressão atmosférica é um dispositivo que vem despertando a atenção da indústria, pois gera plasma em espaço aberto, a partir de gases nobres ou uma mistura dos gases nobres com outros gases moleculares. Neste contexto, não há limitações quanto ao tamanho dos objetos tratados e o plasma pode atuar de forma contínua na

superfície do material a grande velocidade (Gotoh 2012). Os principais efeitos gerados na superfície dos polímeros pelo jato de plasma podem estar associados à emissão da luz ultravioleta (UV), a radicais hidroxila (OH) e a radicais do oxigênio (O), originados da umidade do ar como resultado da interação das moléculas de água com a radiação UV (Sarani 2011).

Neste trabalho serão realizados a caracterização e testes de um jato de plasma operando a pressão atmosférica, visando o tratamento de polímeros. Também serão analisados os efeitos da aplicação do jato de plasma sob a superfície dos polímeros, mediante a caracterização da mesma.

A caracterização do jato de plasma será feita a partir da variação do fluxo e tipo de gás (Argônio e Hélio), bem como da tensão aplicada. Policarbonato e polietileno serão os polímeros utilizados como substratos a serem tratados.

No Capítulo 2 será apresentada uma revisão teórica contendo os princípios básicos de plasma, assim como os arranjos experimentais mais usados para gerar plasma a pressão atmosférica e uma breve introdução da teoria dos polímeros . Uma descrição dos equipamentos utilizados na caracterização do jato de plasma e das amostras tratadas será apresentada no capítulo 3. O Capítulo 4 descreve o aparato experimental utilizado, incluindo os procedimentos de preparação das amostras. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e as discussões. Por último, o Capítulo 6 mostra as principais conclusões deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos os fundamentos de plasma gerados de descargas elétricas utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1 Teoria de Plasma

O nome plasma foi introduzido em 1927 por Irving Langmuir (Langmuir 1927) quando estudava a condutividade elétrica de gases. O plasma consiste em elétrons, íons e partículas neutras que se encontram no estado excitado e fundamental. Do ponto de vista macroscópico, o plasma é um meio eletricamente neutro, mas devido às suas cargas livres é um bom condutor de eletricidade (Tsai 2011).

No caso da formação de partículas carregadas em um gás, o processo requer uma certa quantidade de energia, que pode ser aplicada na forma de calor, como por exemplo, no processo de ionização para as moléculas de nitrogênio mostrado na reação 1.



sendo  $N_2$  as moléculas neutras e  $N_2^+$ , as ionizadas.(Smirnov 2001).

Uma forma mais simples de gerar plasma em laboratório é aplicar descargas elétricas em gases e vapores. A energia do campo elétrico é acumulada pelos elétrons e, por processos colisionais, e transferido para as partículas mais pesadas.

O plasma é constituído por várias espécies, como íons positivos, íons negativos, elétrons, átomos, moléculas metaestáveis, radicais livres e fótons. Estas espécies apresentam diferentes temperaturas, tais como: temperatura de rotação ( $T_r$ ), temperatura de vibração ( $T_v$ ), temperatura dos elétrons ( $T_e$ ), temperatura dos íons ( $T_i$ ) que é também a temperatura do gás ( $T$ ). Na ordem,  $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T$  (Fridman 2008).

Durante o processo de ignição da descarga são geradas espécies ativas, como resultado da interação do gás neutro com elétrons principalmente. As espécies ativas, como átomos e moléculas (ionizadas, metaestáveis) e fótons, são rapidamente geradas em grandes concentrações e distintos estados de excitação. Na interação do plasma com o gás neutro estão presentes muitas reações químicas e são observados fenômenos como a colisão de partículas, a fotoionização entre outros.

Os elétrons são os que respondem mais rapidamente ao campo elétrico aplicado devido à sua menor massa e alta mobilidade. O trabalho realizado pelo campo elétrico ao longo de um caminho livre médio é convertido em energia cinética aos elétrons que, dependendo da intensidade, é transferida a outros componentes do plasma favorecendo os processos de ionização, excitação, dissociação e outros. A energia dos elétrons pode ser descrita pela função de distribuição de energia dos elétrons (FDEE)  $f(\varepsilon)$ , que é a densidade de probabilidade para o elétron com energia  $\varepsilon$ . A FDEE tem uma grande dependência do

campo elétrico aplicado e da composição do gás no plasma (especialmente nas descargas não térmicas). É importante observar que a FDEE é aplicada em sistemas em equilíbrio ou quase equilíbrio térmico e é determinada pela temperatura do elétron. A FDEE mais provável é determinada pela função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, como pode ser visto na equação 2, onde  $K$  é a constante de Boltzmann.

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(KT_e)^3}} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{KT_e}\right) \quad (2)$$

Os íons são partículas pesadas e não recebem energia diretamente do campo elétrico. Devido às intensas colisões eles trocam energia com as outras espécies do plasma. Em baixa pressão, a função de distribuição dos íons não é maxwelliana (Eq. 2) com a temperatura dos íons  $T_i$  perto da temperatura do gás neutro  $T$  (Reece 1995).

A tabela 1 apresenta algumas das diferentes espécies e reações químicas presentes no plasma, onde observa-se que quase todas as reações químicas são induzidas pelos elétrons, isto é, pela alta mobilidade deles.

Tabela 1: Reações no plasma que envolvem elétrons e espécies pesadas (Fridman 2008).

Nome	Reação	Descrição
Átomos e moléculas excitadas	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e + h\nu$ $e + A \rightarrow A^* + e + h\nu$	Elétrons energéticos excitam átomos e moléculas por colisão
Desexcitação	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu + e$	A molécula excitada emite radiação eletromagnética
Ionização	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$	Elétrons energéticos ionizam as espécies neutras por colisão
Dissociação	$e + A_2 \rightarrow 2A + 2e$	Elétrons energéticos dissociam as moléculas sem gerar íons
União dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^- + A$	São formados íons negativos quando elétrons livres dissociam espécies neutras
Ionização dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$	Os íons também podem ser gerados na dissociação
Recombinação do volume	$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Perda de partículas carregadas do plasma
Dissociação Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Uma espécie metaestável dissocia uma espécie neutra
Ionização Penning	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	Uma espécie metaestável ioniza um espécie neutra

Nome	Reação	Descrição
Troca de carga	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Uma espécie carregada transfere sua carga a uma espécie neutra
Recombinação de íons	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	Os íons formam uma molécula mediante uma colisão
Recombinação íon-elétron	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	O plasma perde Partículas carregadas pela recombinação das cargas opostas
Recombinação íon-íon	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	A recombinação acontece em uma colisão de 3 corpos

A formação do plasma pode ser estudada como colisões entre partículas que apresentam trocas de energia e podem ser elásticas e inelásticas.

Nas colisões elásticas a energia interna das partículas que colidem não é alterada, a energia cinética total é conservada. Enquanto, nas colisões inelásticas, a energia cinética de uma partícula é transferida a outra partícula, alterando sua energia interna durante a colisão. Numa colisão super-elástica, a energia interna de alguns átomos ou moléculas excitadas é transferida à partícula aumentando sua energia cinética (Lieberman 2005).

O plasma é um sistema complexo, é usualmente caracterizados por parâmetros como o livre caminho médio, a frequência de colisão, comprimento de Debye e principalmente por dois parâmetros fundamentais:

- A densidade do partículas, como a de elétrons  $N_e$ , íons  $N_i$  e as neutras  $N_a$
- A temperatura das espécies: temperatura do gás (T) e a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) sendo muito comum expressá-las em eV ( $1 \text{ eV} = 11,605 \text{ K}$ ).

A dinâmica do plasma é determinada estatisticamente pela interação auto-consistente entre o campo eletromagnético e o grande número de partículas carregadas (Bellan 2006). A presença das partículas carregadas torna possível vários tipos de interações com os campos externos, o que conduz a um comportamento especial do plasma, não observado em sistemas gasosos ordinários.

## 2.2 Classificação do Plasma

O plasma pode ser classificado dependendo do tipo de energia aplicada e a quantidade de energia transferida. As propriedades do plasma mudam em termos de densidade elétrica e temperatura. Estes dois parâmetros distinguem o plasma em diferentes categorias: o plasma em equilíbrio e o plasma em não-equilíbrio local termodinâmico. Em geral as temperaturas do plasma são determinadas tomando por base as temperaturas dos elétrons, dos íons e das partículas neutras.

- **Plasma em equilíbrio termodinâmico:** É o tipo de plasma no qual os elétrons, os íons e as partículas neutras possuem a mesma temperatura.
- **Plasma em não-equilíbrio termodinâmico:** Os elétrons possuem temperatura diferente dos íons e das partículas neutras (Harry 2010).

A figura 1 mostra as diferentes temperaturas em relação à densidade eletrônica.

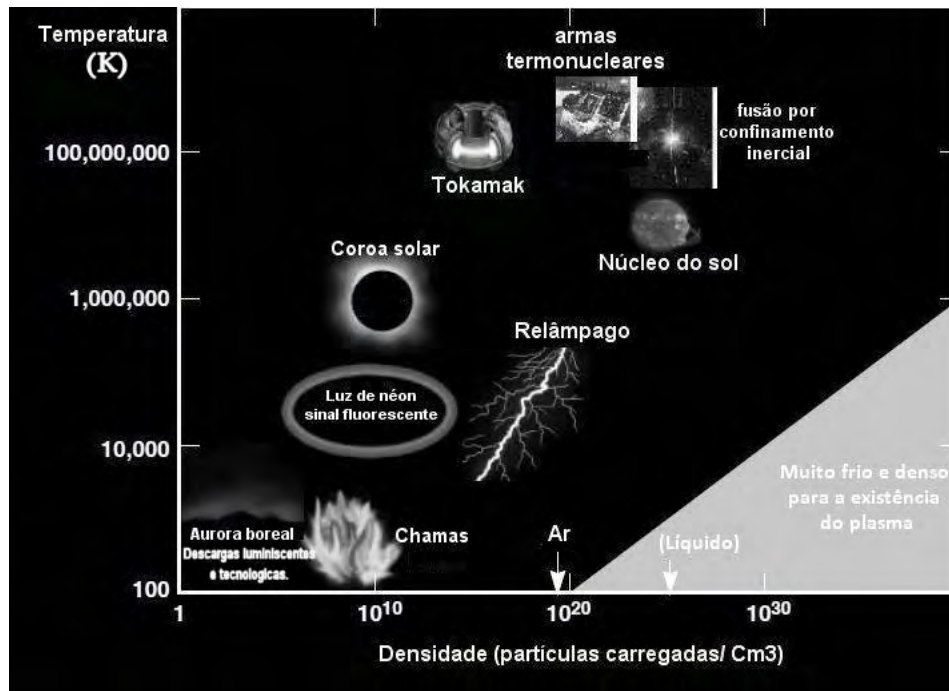


Figura 1: Dependência da temperatura com a densidade eletrônica (Shalom 2001).

Como mostra a tabela 2, o plasma pode ser classificado em dois tipos:

- Plasmas frios (parcialmente ionizados), que podem-se subdividir em 2: plasmas térmicos, também chamados plasmas em quase equilíbrio local térmico, e os plasmas não-térmicos que estão em não-equilíbrio local térmico.
- Plasma quente (totalmente ionizado), ele apresenta altas temperaturas tanto para elétrons quanto para íons.

Tabela 2: Classificação de plasmas (Nhera 2008).

Plasma frio em quase equilíbrio térmico	Plasma frio fora do equilíbrio térmico	Alta temperatura plasma quente
$T_e < 2 * 10^4 K$	$T_i \approx T \approx 300 K$ $T_i \ll T_e \leq 10^3 K$	$T_i$ e $T_e > 10^6 K$
Arcos e jatos de plasma	Descarga luminescente, corona, etc	Plasma de fusão



A figura 2 mostra a variação da temperatura com a pressão do gás, observa-se a existência de uma grande diferença na temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) e a temperatura dos íons e partículas neutras ( $T_g$ ) a baixa pressão. A diferença das temperaturas diminui quando a pressão aumenta até alcançar a temperatura de equilíbrio. É importante notar que a temperatura de equilíbrio é muito elevada em comparação com a temperatura ambiente.

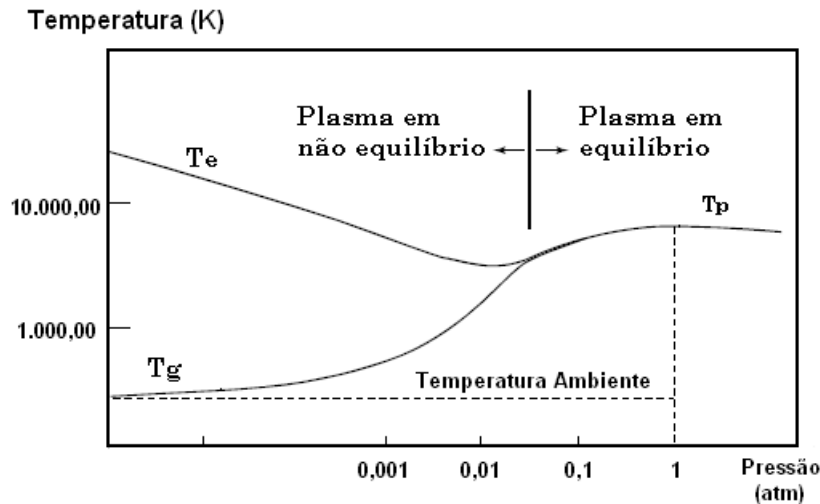


Figura 2: Variação da temperatura dos elétrons e do gás com a pressão (Shalom 2001).

Logo, pode-se considerar dois tipos de plasma frio, um de baixa pressão e outro de pressão atmosférica ou superior (Shenton 2001).

Os plasmas de baixa pressão, são muito empregados em diversas indústrias, tais como: revestimento, biomédicos, de semicondutores, ópticos e outros.

### 2.3 Plasma a pressão atmosférica

Quando uma tensão contínua (DC) é aplicada a um gás, o campo elétrico realiza trabalho sobre os portadores de carga na região dos eletrodos levando o processo de ionização nesta região. Em geral, o processo inicia-se com uma descarga transitória e uma faísca de grande energia gera um arco de corrente a uma temperatura elevada. Os elétrons e íons do plasma gerado colidem com elevada frequência em processos de recombinação dificultando a manutenção de um regime autossustentado.

Os gases podem também ser ionizados utilizando um campo eletromagnético oscilante, onde a amplitude do campo elétrico é da ordem de kV. É importante salientar que quanto maior a frequência do campo elétrico, menor será a amplitude do campo requerido para propiciar processos de ionização.

Quando é aplicada uma tensão alternada (AC) de alta frequência, e em alta pressão os elétrons sofrem muitas colisões por oscilação e seu movimento é governado pela difusão

do gás.

Uma característica típica de descargas à pressão atmosférica é a alta tensão entre os eletrodos. Dependendo da distância entre os eletrodos poderá ocorrer formação de arcos filamentosos locais. Os filamentos são, em geral, mais prováveis em gases moleculares que em gases atômicos, pois as moléculas adquirem energia adicional de absorção (rotação, vibração, excitação, dissociação e ionização), enquanto que os átomos adquirem energia de ionização.

A presença de filamentos ou canais de ionização fazem com que o plasma não seja uniforme. Isto não é desejável para o tratamento de superfícies, onde a formação arcos extremamente quentes, podem danificar as superfícies a serem tratadas. Para evitar os filamentos de arco de alta tensão, são necessárias modificações em arranjos experimentais, como:

- Aplicar um campo AC de alta frequência ou pulsos curtos de uma fonte DC.
- Usar barreiras dielétricas recobrimdo os eletrodos onde é aplicada uma tensão AC. Este arranjo gera correntes de deslocamento, e o comportamento da barreira só dependerá do gás e da frequência do campo.
- Aplicar um fluxo de gás. Este fluxo controla o tempo que as partículas permanecem no plasma. O fluxo de gás tem um efeito resfriante e pode suprimir os arcos quentes.
- Utilizar eletrodos agudos ou de múltiplas estruturas com pontas agudas ou cônicas. Elas formam campos elétricos locais de grande intensidade, diminuindo a tensão de rompimento, mas os arcos são frequentes em superfícies agudas.
- Realizar uma escolha adequada do tipo de gás. As descargas em pressão atmosférica no gás hélio são mais fáceis de serem sustentadas. Isso pode ser explicado pelo fato do hélio possuir diâmetro atômico pequeno e apresentar livre caminho médio maior, comparado com outros gases, como o argônio que apresenta diâmetro maior.

A combinação dos arranjos experimentais descritos é feita com a intenção de gerar um plasma uniforme do tipo luminescente. Existem três configurações mais usadas para gerar plasma luminescente que são: Descarga corona, descarga por barreira dielétrica (DBD) e jato de plasma (Bárdos 2009).

## 2.4 Descarga corona

A descarga corona representada na figura 3 é constituída por um arranjo experimental no qual é gerado uma baixa densidade de corrente. O arranjo consiste em um eletrodo fino ou cônico a alta tensão, e outro eletrodo aterrado onde é colocado o material a ser tratado. O sistema é alimentado por uma fonte de tensão pulsada.

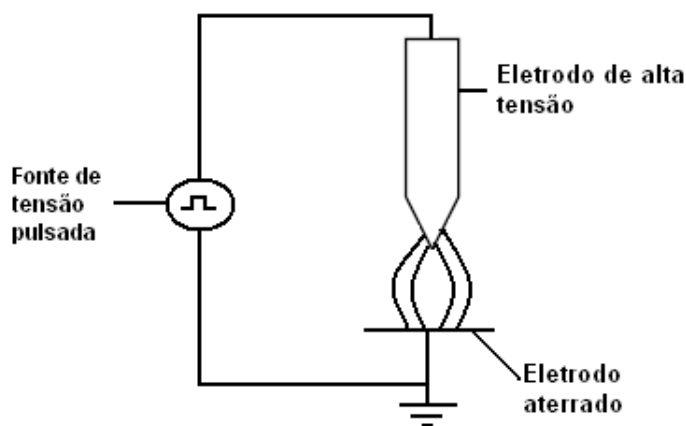


Figura 3: Esquema da descarga corona.

Quando a alta tensão é aplicada, um campo elétrico local de alta intensidade é gerado no eletrodo cônico e produz um plasma fracamente ionizado. As descargas coronas geram plasmas não uniformes, que se desenvolvem na região do campo de alta intensidade próximo do eletrodo cônico de alta tensão e se propagam até o eletrodo aterrado (Nehra 2008).

Quando aplica-se alta tensão negativa, a descarga é chamada corona negativa. Os íons positivos são acelerados para o eletrodo onde elétrons secundários são emitidos e acelerados dentro do plasma. Esse movimento ou fluxo dos elétrons produz temperaturas próximas de 10 eV. Na região vizinha ao eletrodo aterrado, a energia dos elétrons é baixa e a temperatura é da ordem de 1 eV. As colisões inelásticas ocorrem entre os elétrons de alta energia e as partículas pesadas conduzindo a formação de espécies com reatividade química. No caso da corona positiva, o eletrodo cônico em, alta tensão positiva atua como anodo. O volume do plasma é muito menor que no caso da corona negativa (Chang 1991). A fonte de tensão gera pulsos de curta duração, com tempo necessário para a criação do arco. Quando cada pulso termina, a descarga se extingue. A corrente da descarga é muito baixa, da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-15}$  A. O inconveniente da descarga corona em processos de tratamento de superfícies é a geração de espécies ativas próximas da ponta do eletrodo. Estas espécies ativas apresentam meia vida curta e não se difundem, o que limita o uso da descarga corona para áreas pequenas de tratamento.

Quando é aumentado o tamanho da superfície, o eletrodo filamentar pode ser trocado por um eletrodo plano, onde a superfície do material a ser tratado se mantém paralela ao eletrodo. O sistema de placas paralelas gera microdescargas perpendiculares e ficam no espaço entre os eletrodos. As microdescargas iniciam em algum lugar da superfície de forma aleatória, causando um tratamento não homogêneo na superfície do material (Kogelschatz 2003; Tendero 2006). Para evitar este inconveniente é que se desenvolveu a descarga por barreira dielétrica (DBD).

## 2.5 Descarga por barreira dielétrica (DBD)

A descarga por barreira dielétrica (DBD) está fortemente relacionada com a descarga tipo corona. A DBD também é chamada "descarga silenciosa". Ela opera com pressões da ordem de 0,1 - 1 atm, com uma fonte de tensão alternada (AC). A amplitude da tensão varia de 1 a 100 kV e uma frequência que varia de alguns Hz até MHz, e gera um plasma fora do equilíbrio termodinâmico. Na DBD uma superfície dielétrica de vidro, quartzo, material cerâmico ou polímero é inserida entre os dois eletrodos condutores.

Numa descarga DBD filamentar um grande número de microdescargas ocorre na superfície do dielétrico, similar às geradas pela descarga corona, embora não tenha um campo elétrico local de alta intensidade. Isto resulta em um grande número de descargas paralelas com a superfície do dielétrico.

Quando a descarga é gerada por uma série de pulsos rápidos e de curta duração, a rápida interrupção da descarga prevê o equilíbrio térmico, em que a energia dos elétrons é da ordem de 1 a 10 eV. A duração das microdescargas é de alguns nanossegundos e a carga transferida é menor que 1 nC, devido a alta mobilidade dos elétrons. Os filamentos das microdescargas possuem diâmetro da ordem de 100 a 200  $\mu m$  na região em que o campo elétrico é mais intenso. Como resultado, o diâmetro dos filamentos das micro-descargas é de aproximadamente 0,1 mm no espaço entre os eletrodos (Harry 2010).

A DBD gera elétrons com alta anergia, os quais são capazes de produzir radicais e espécies excitadas. Esta descarga apresenta uma grande flexibilidade com respeito à forma geométrica dos eletrodos e também com relação aos gases a serem utilizados. Os parâmetros de operação da DBD são: energia, frequência de entrada (que faz variar a tensão), pressão e o fluxo do gás. A descarga DBD possui dois modos de operação, sendo o mais comum chamado de modo filamentar. Em condições muito específicas, a DBD opera em modo difuso (luminescente).

A geração de partículas reativas e a radiação de comprimento de onda curto importantes para o tratamento das superfícies são controladas pelos parâmetros do plasma na DBD, principalmente pela redução da intensidade do campo elétrico local e da densidade eletrônica.

O estudo da DBD no modo filamentar é complexo pois é preciso estudar descargas filamentosas de maneira dinâmica. Tais descargas só duram alguns nanossegundos no espaço de alguns milímetros e se distribuem de forma aleatória sobre toda a superfície do dielétrico (Hao 2012; Bogaerts 2002).

A DBD gera plasma fora do equilíbrio termodinâmico, com temperatura relativamente baixa, apesar da alta energia cinética dos elétrons. O não-equilíbrio entre as componentes do plasma é permanente e mantido pela aplicação do campo elétrico AC nos eletrodos. O plasma obtido utilizado na DBD é composto por radicais livres, átomos e moléculas metaestáveis, íons, fótons e elétrons livres.

### 2.5.1 Parâmetros elétricos

A DBD gera uma descarga filamentar que é caracterizada por um grande número de microdescargas aleatórias por ciclo em toda a superfície do dielétrico.

Os parâmetros que caracterizam eletricamente a DBD são principalmente a potência, a tensão e a frequência. Para uma determinada configuração que tenha parâmetros operacionais fixos, todas as microdescargas terão uma natureza similar. Elas iniciam a uma tensão bem definida, o que gera uma corrente ou transferência de carga bem definida.

Considerando um circuito simples com um único dielétrico, como mostra figura 4, a caracterização do comportamento da carga é equivalente a usar um circuito elétrico representando a DBD, como pode ser visto na figura 5.

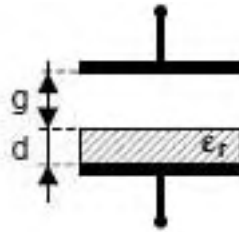


Figura 4: Configuração da DBD com um único dielétrico (Wagner 2003).

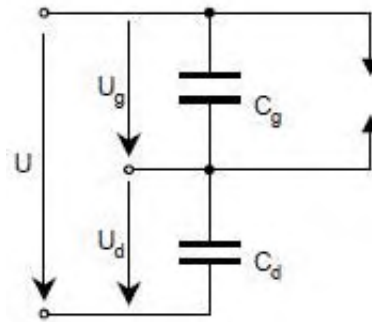


Figura 5: Circuito equivalente à DBD com uma barreira dielétrica (Wagner 2003).

No espaço entre o dielétrico e o eletrodo superior mostrado na figura 4, existe uma tensão aplicada  $U_g$  que é menor que a tensão de alimentação  $U$ . Nesta configuração, o dispositivo se comportará como um conjunto de dois capacitores montados em série como na figura 5. O gás entre o dielétrico e o eletrodo superior apresentado na figura 4 contém uma capacitância  $C_g$  e o dielétrico uma capacitância  $C_d$ . A capacitância total é dada pela equação 3.

$$C = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} = \frac{C_g}{1 + \frac{C_g}{C_d}} \implies C = \frac{C_g}{1 + \frac{d}{g \epsilon_r}} \quad (3)$$

Lembrando que a capacitância  $C = Q/U$  e, além disso, que  $C = \varepsilon A/d$  temos,

$$\frac{U_d}{U_g} = \frac{d\varepsilon_d}{g\varepsilon_g} \approx \frac{d}{g\varepsilon_r} \quad (4)$$

Como pode-se observar na equação 4, a capacitância total está vinculada à capacitância do gás.

A tensão  $U_g$  é influenciada pela tensão de alimentação  $U(t)$ . Para o caso em que  $U_g$  seja maior que a tensão de alimentação, as microdescargas são iniciadas por uma fase ativa ( $t_1 \dots t_2$ ) e, dentro de alguns semiciclos, a tensão da descarga ( $U_{D'}$ ) dada pela equação 5 se manterá quase constante.

$$U_g = U_{D'} \approx cte \quad (5)$$

A descarga que flui entre os dielétricos dependerá principalmente da composição e pressão de gás e da separação dos dielétricos (Wagner 2003).

A carga de transferência  $Q$  e a tensão de saída  $U_{D'}$  permitem encontrar a energia elétrica  $E_{El}$  que a DBD consome e a potência elétrica de saída  $P_{El}$ . Desta forma, é possível construir um gráfico característico a partir de  $U$  versus  $Q$  como ilustra a figura 6, conhecida como figura de Lissajous.

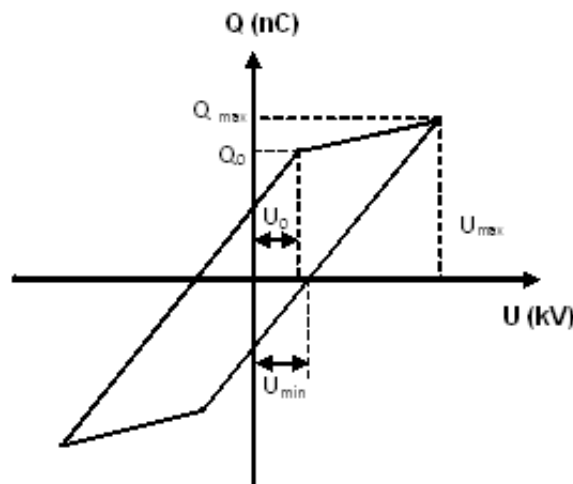


Figura 6: Figura de Lissajous.

A área que envolve a figura de Lissajous representa a energia elétrica consumida  $E_{El}$ . A potência elétrica ( $P_{El}$ ) de saída é determinada pela equação 6,

$$P_{El} = \frac{1}{T} E_{El} = f E_{El} \quad (6)$$

sendo  $T$  o período e  $f$  a frequência da tensão aplicada (Chen 2012).

## 2.6 Jato de plasma

O jato de plasma pode ser gerado a partir de uma grande variedade de gases, podendo operar em baixa frequência (low frequency, LF) desde alguns Hz até dezenas de kHz, ou com radiofrequência (radio frequency RF), que abrange desde MHz até GHz. O plasma gerado pelo jato tem características que são próprias e dependem da configuração e frequência utilizada (Qian 2012).

Os jatos de plasma à pressão atmosférica são objetos de múltiplos estudos. Eles operam em três regimes: regime caótico, regime bullet e o regime contínuo, dos quais o regime bullet é o mais estudado.

Uma das análises mais relevantes é feita com uma câmera fotográfica de alta velocidade que é capaz de tirar fotos em intervalos de tempo muito curtos (alguns nanossegundos). Como pode-se observar na figura 7, as fotografias mostram que o jato é um sistema discreto que gera balas de plasma (*plasma bullets*) que viajam a velocidades da ordem de  $10^5$  m/s dentro do volume do gás (Naidis 2010).

O comprimento da pluma de plasma gerada depende apenas de dois parâmetros: tensão entre os eletrodos e fluxo de gás. O fluxo do gás influi no comprimento e na forma da pluma de plasma. Isto acontece pois o gás gera um canal que atravessa o ar circundante e dentro desse canal a ionização propaga-se na direção do fluxo.

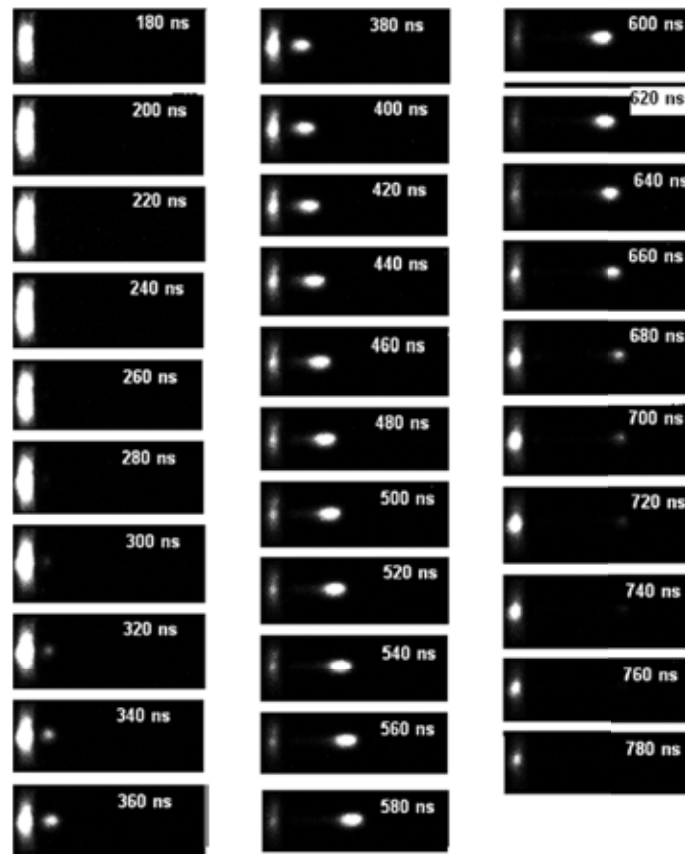


Figura 7: Fotografia de alta velocidade da descarga e emissão dos *bullets* (Merican 2009).

Uma ótima condição de operação é alcançada quando o gás tem um fluxo laminar, pois com um fluxo laminar o gás é canalizado e evita a mistura com o ar do meio ambiente. Caso contrário, seria obtido um fluxo turbulento.

A tensão é o principal parâmetro que afeta o comprimento da pluma do plasma. Quando a tensão é aumentada, a velocidade das balas de plasma também é incrementada. As balas podem viajar vários milímetros sem a presença do campo elétrico aplicado. Isso faz com que o comprimento da pluma de plasma aumente até chegar a um limite a partir do qual se extingue ou diminui. Isso acontece porque o sistema chega a um equilíbrio entre a energia aplicada ao jato de plasma pelos pulsos, a perda de energia por difusão e a recombinação das espécies no do plasma.

É importante ressaltar que a propagação das balas de plasma é sustentada durante um pulso de tensão para depois extinguir-se. Por outro lado, as balas são ocas e têm a forma de um toróide, dando a ideia de que elas formam superfícies de ondas de ionização propagando-se no meio e sua velocidade delas muda com o valor da constante dielétrica do gás (Merica 2009).

As balas de plasma são aceleradas tão logo sejam formadas no eletrodo até alcançarem uma velocidade máxima, para depois serem desaceleradas (Shi 2008).

O jato de plasma gera balas com velocidades da ordem de  $10^5$  m/s, enquanto que a velocidade do gás é da ordem de  $10$  m/s. A alta velocidade das balas de plasma em presença de um campo elétrico fraco, pode ser explicada pelo fenômeno da fotoionização (Lu 2006; Walsh 2010).

O modelo de propagação de filamentos por fotoionização foi proposto por Dawson e Winn no ano de 1964. Eles propuseram os filamentos ganham energia na região onde o campo elétrico é intenso, para depois liberar parte dessa energia na propagação através da região onde o campo elétrico é fraco. O campo elétrico fraco serve só como a guia do caminho para a ponta do filamento (Acker 1969).

Assumindo que a ponta dos filamentos é composta por numerosos íons positivos, os fótons emitidos dela criam fotoelétrons a uma pequena distância da ponta. O campo elétrico intenso entre os fotoelétrons e a ponta dos filamentos (positivos) gera uma rápida aceleração dos elétrons iniciando assim uma avalanche. A figura 8, que mostra o ciclo da geração dos fotoelétrons que consiste em: produção de fótons, fotoionização, ionização e neutralização, processo que repete-se durante toda a propagação dos *bullets*.

Assim que a avalanche gera um número suficiente de elétrons, a ponta dos filamentos é neutralizada totalmente, resultando na criação de uma nova região positiva a uma pequena distância da ponta do filamento.

É importante observar que a teoria de Dawson assume uma completa neutralização dos íons positivos pelos elétrons gerados na fotoionização. Mediante processos repetidos de fotoionização e neutralização, a frente do plasma colapsa e se regenera a uma curta distância da posição original. Esta repetição de geração, colapso e regeneração acontece em



um tempo curto. Assim, para tempos longos (acima dos 10 nanossegundos) o plasma apresenta-se luminescente e espacialmente confinado movendo-se de maneira contínua.

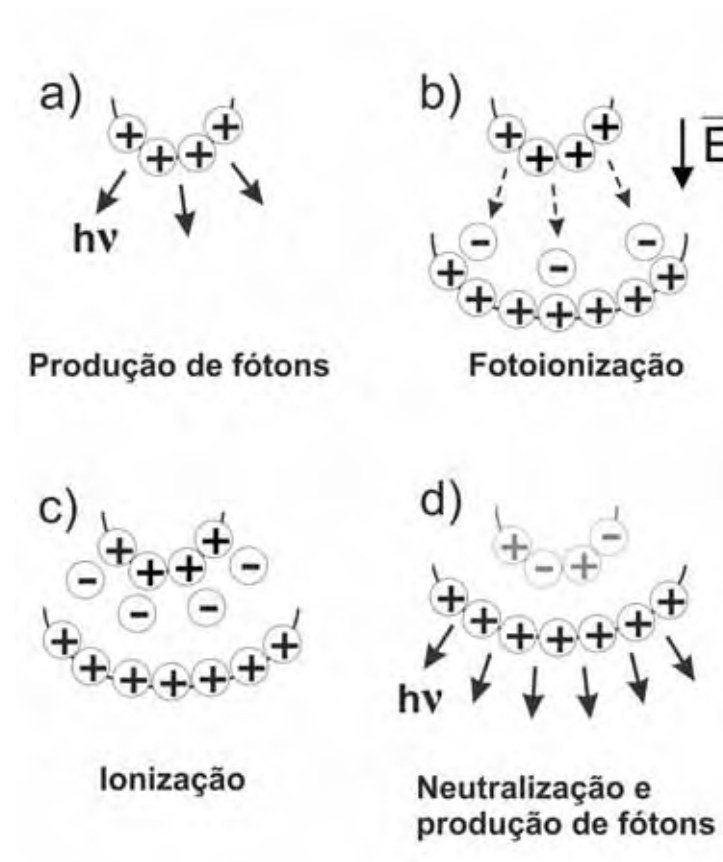


Figura 8: Propagação dos *bullets* mediante a fotoionização.

No processo de fotoionização, a explosão periódica de fótons emitidos é provavelmente a responsável pela geração frequente de elétrons na frente de plasma, criando assim a impressão de um movimento contínuo do jato de plasma, quando visto em uma escala de tempo maior que 10 nanossegundos (Dawson 1965; Walsh 2010; Mericam 2009; Lu 2006). O modo de operação do jato está ligado ao tipo de gás empregado. O plasma estável é gerado quando é utilizado um gás nobre puro ou misturado com algum gás molecular.

### 2.6.1 Configuração do jato

O jato de plasma é uma evolução da DBD e tem 3 tipos de configurações básicas das quais derivam-se muitas outras. Uma configuração utiliza eletrodos coaxiais e as outras duas utilizam eletrodos paralelos.

- No jato com eletrodos cilíndricos coaxiais, o eletrodo de alta tensão é localizado no interior e o espaço entre os eletrodos é usualmente de 1 a 2 mm. O gás é introduzido nesta região, formando-se o plasma.

- Na configuração de eletrodos planos e paralelos, típica da descarga DBD, o fluxo de gás é encaminhado pela região entre os eletrodos, que podem ter grandes dimensões. O espaço entre eles é, em geral, de 1 a 2 mm. Caso os eletrodos sejam grandes e o espaço entre eles pequeno, os estudos nessa região podem ser considerados adotando um sistema unidimensional.
- Por último, temos o jato de eletrodos metálicos paralelos e perfurados, onde o fluxo do gás é direcionado através dos eletrodos. Este dispositivo pode ser estudado considerando um sistema bidimensional (Laimer 2007).

### 2.6.2 Caracterização elétrica do plasma

Independentemente da configuração, os jatos de plasma são operados em alta frequência na faixa dos MHz (RF) e também na faixa dos kHz (LF). Para jatos que operam com RF é comum associar a caracterização elétrica com a impedância do sistema, mas em baixa frequência a caracterização é feita de forma semelhante à utilizada na DBD. O plasma LF é muito sensível à variação do fluxo do gás. Além disso, os elétrons estão menos confinados à região do eletrodo, concedendo-lhes um papel importante no processo de ionização do plasma. O deslocamento oscilatório dos elétrons está relacionado com o tamanho físico do plasma e os elétrons e íons são movimentados ao longo do campo elétrico. A grande diferença de mobilidade entre os elétrons e íons é manifestada como, a assimetria da corrente e da tensão de entrada. O jato que opera com RF tem uma capacitância indutiva considerável. Os elétrons e íons seguem o campo elétrico, os elétrons com sua alta mobilidade são os que seguem o campo elétrico aplicado e os íons, o campo elétrico médio. Portanto, a tensão de ruptura no jato de RF é muito menor que no jato de LF (Kim 2007).

## 2.7 Polímeros

Os polímeros são compostos químicos constituído por macromoléculas. As macromoléculas por sua vez, são constituídas por cadeias de moléculas unidas por ligações covalentes. As moléculas pequenas são chamadas monômeros e o processo o monômeros combinam-se é chamado polimerização. O comprimento da cadeia e a massa dos polímeros são determinados pela quantidade de monômeros que repetem-se (Meyers 2001). Os polímeros apresentam diversos tipos de ligações entre os átomos e, conseqüentemente, diferentes energias de ligação. Os valores de algumas energias de ligação são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Energias de ligações moleculares (Ribeiro 2010).

Ligação	Energia (eV)
$C - C$	3,6
$C - O$	3,7
$C - H$	4,3
$O - H$	4,8
$C = C$	6,5
$C = O$	7,8

### 2.7.1 Interação do plasma com o polímero

O plasma é composto por espécies ativas que são criadas direta ou indiretamente. As principais espécies que podem reagir quimicamente com a superfície de um polímero são apresentados na sequencia.

**2.7.1.1 Fótons** Os fótons presentes no plasma possuem diferentes energias de acordo com seus comprimentos de onda, A tabela 4 apresenta a energia dos fótons para os comprimentos de onda dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta.

Tabela 4: Energia dos fótons no espectro eletromagnético (Reece 2001).

Região espectral	Comprimento de onda ( $nm$ )	Energia ( $eV$ )
Infravermelho	$730 \leq \lambda \leq 10^6$	$0,00124 \leq E \leq 1,70$
Visível	$380 \leq \lambda \leq 730$	$1,7 \leq E \leq 3,25$
Ultravioleta	$13 \leq \lambda \leq 380$	$3,25 \leq E \leq 95,2$

A energia dos fótons na região do infravermelho é demasiadamente baixa para ionizar o gás. Estes fótons podem de aquecer as paredes do reator e a superfície do polímero.

Os fótons da faixa visível são mais energéticos e podem quebrar algumas ligações moleculares e excitar átomos por ressonância.

Os fótons do ultravioleta são os mais energéticos e podem ionizar, excitar átomos, romper grandes cadeias poliméricas e romper ligações moleculares a partir de pequenas moléculas fragmentadas.

Os fótons do espectro visível e ultravioleta podem também quebrar ligações na superfície do material e produzir radicais poliméricos. Além disso, os fótons ultravioleta gerados no plasma têm energia suficiente para modificar o estado das moléculas na superfície dos polímeros, gerando os seguintes processos:

- **Dissociação:** Produção de um átomo individual ou de uma molécula pequena fragmentada de uma molécula grande.
- **Rompimento:** É a quebra da cadeia polimérica com a produção de 2 ou mais cadeias menores.

- **Ramificação:** É a produção de uma molécula ou cadeia lateral à cadeia polimérica principal.
- **Entrecruzamento de ligações:** É a produção de moléculas em 2 e 3 dimensões, pela formação de ligações entre as moléculas adjacentes no polímero.

É importante notar que os processos descritos anteriormente podem ser induzidos por qualquer outras espécies suficientemente energéticas. Os fótons podem remover elétrons de uma superfície sólida pelo efeito fotoelétrico, a perda de um elétron faz com que a superfície adquira carga.

**2.7.1.2 Espécies neutras** O plasma é capaz de gerar, através de colisões entre elétrons e espécies neutras e reações químicas no plasma, uma grande variedade de espécies neutras ativamente energéticas que são capazes de interagir fortemente com a superfície. As espécies neutras incluem átomos reativos, espécies quimicamente muito reativas como H, O, F, Cl, entre outros.

Os fragmentos moleculares pesados podem formar componentes complexos na superfície polimérica ou promover as ramificações e os entrecruzamentos das ligações em moléculas do material; a excitação do orbital eletrônico faz com que as espécies sejam mais reativas, de maneira diferente às espécies que estão no estado fundamental e aos radicais livres gerados de moléculas fragmentadas no plasma com pelo menos um elétron emparelhado. Todas as moléculas ativas podem interagir fortemente com a superfície.

**2.7.1.3 Partículas carregadas** Os íons gerados no plasma podem ser acelerados aos arredores da superfície pelo campo elétrico da bainha. Quando o plasma é gerado com um eletrodo positivo flutuante, os íons positivos tendem a atingir a região da superfície com mais energia que os elétrons e íons negativos. Os elétrons alcançam a superfície em número igual ao fluxo de íons no caso de uma superfície eletricamente neutra. Os íons moleculares podem ser produzidos e induzidos de tal maneira que a carga da molécula seja  $OH^-$ , podendo gerar uma forte reação química na superfície do polímero (Reece 2001).

**2.7.1.4 Interação do substrato com o plasma** Quando os polímeros são expostos ao plasma não só a superfície é modificada como também o substrato é afetado.

Os radicais livres gerados pela interação do plasma com os polímeros têm uma função importante na modificação da superfície. Os radicais ativos interagem com moléculas do substrato gerando novos grupos funcionais. Por outro lado, é induzido um entrecruzamento de ligações nas cadeias poliméricas induzindo uma recombinação entre radicais. Após o tratamento com plasma, os radicais livres são instáveis e recombina-se rápido com outras espécies ativas enquanto que os radicais livres estáveis permanecem como radicais.

O rompimento de cadeias não só pode ocorrer por meio do bombardeio de íons, como também devido a uma interação química depois da formação de radicais, que é chamada de rompimento lento de cadeias poliméricas.

Além da quebra de cadeias e o entrecruzamento de ligações na superfície do polímero durante o tratamento com plasma, os fótons ultravioleta podem penetrar profundamente no substrato podendo gerar radicais no interior deste, onde as partículas (íons e radicais) do plasma não podem penetrar. A região é chamada subsuperfície e as reações só podem ser foto iniciadas sem a presença de espécies ativas presentes do plasma.

**2.7.1.5 Efeito do envelhecimento** Os grupos funcionais gerados na superfície dos polímeros pelo tratamento a plasma não são estáveis e possuem uma grande mobilidade no volume do polímero. A superfície provavelmente pode ser reorientada pela migração das pequenas cadeias moleculares oxidadas e pela difusão dos grupos funcionais oxidados dentro do volume do polímero. O envelhecimento dos grupos funcionais na superfície pode ser reduzido armazenando-se os polímeros a baixas temperaturas e em uma atmosfera oxigenada. A baixa temperatura de armazenamento podem induzir um lento envelhecimento devido à redução do movimento das cadeias poliméricas. O envelhecimento pode ser muito mais lento em polímeros com alto entrecruzamento de ligações, resultando em um fator limitante na mobilidade das cadeias poliméricas (Hwang 2003).

## 2.7.2 Funcionalização de polímeros

Quando o polímero está em contato com o plasma, zonas ativas são geradas na superfície do polímero.

A geração de radicais livres dentro do plasma podem interagir com o oxigênio residual e vapor da água adsorvido no reator. O plasma, ao interagir com o polímero, gera grupos funcionais hidrofílicos que podem ser introduzidos na superfície do polímero. Em geral, o oxigênio introduzido pelo tratamento de plasma gera vários grupos funcionais oxigenados, como  $-C-O-$ ,  $-C=O$ ,  $-COOH$ ,  $-C-O-O$ ,  $-O-COO$  na superfície do polímero, resultando no aumento da molhabilidade (Bogaerts 2002).

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem várias técnicas para o diagnóstico do plasma e das propriedades superficiais dos polímeros. Neste capítulo, faremos a descrição dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras tratadas com plasma, as quais dão informação qualitativa e quantitativa da composição química, da morfologia e energia de superfície. Assim como a descrição do equipamento usado na caracterização do plasma.

#### 3.1 Molhabilidade: Medidas de Ângulo de Contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada por meio da medida do ângulo de contato. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente à gota do líquido no ponto de contato e a tangente à superfície em análise, sendo que as duas tangentes pertencem ao mesmo plano de simetria da gota (Ribeiro 2010), como pode ser observado na figura 9.

O ângulo de contato é um parâmetro com grandeza macroscópica, alterada pela morfologia da superfície sólida e pela presença de contaminantes na superfície, também pelo grau de vibração a que é submetido o sistema, além do líquido da gota analisada e aplicada sobre uma superfície já molhada (Barros 2011).

A molhabilidade é a propriedade que um líquido tem de se espalhar sobre uma superfície sólida. Quanto mais o líquido se espalha, menor é o ângulo de contato e maior a molhabilidade.

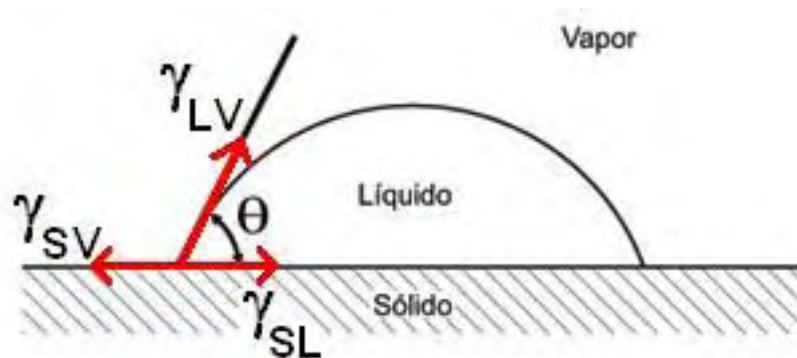


Figura 9: Representação das forças que atuam em uma gota do líquido sobre uma superfície sólida (Barros 2011).

Da figura 9 pode se observar que o sistema está em equilíbrio quando a equação 7 é satisfeita, sendo  $\gamma_{SV}$  a energia interfacial entre o sólido e o vapor,  $\gamma_{SL}$  a energia interfacial entre o sólido e o líquido e  $\gamma_{LV}$  a energia interfacial entre o líquido e o vapor  $\theta$  é o ângulo de contato do líquido com a superfície horizontal.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} * \cos\theta \quad (7)$$

Da equação 7 obtemos o valor do cosseno do ângulo de contato:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

Pode-se observar da equação 8 que, se  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , por menor que seja o ângulo  $\theta$ , a força  $\gamma_{SV}$  é superior as outras duas. Neste, caso o líquido estende-se por toda a superfície do sólido e pode-se dizer que o líquido molha perfeitamente.

Agora se  $\gamma_{SL} > \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ , o valor do ângulo  $\theta$  é próximo de  $180^\circ$  e a força  $\gamma_{SL}$  é superior as outras duas. Neste caso, a superfície do líquido não interage com a superfície do sólido e pode-se dizer que o líquido não molha o sólido. Se o líquido for água e o ângulo  $\theta < 90^\circ$ , diz-se que a superfície é hidrofílica (Savéliev 1984).

Neste trabalho, um Goniômetro Rame-Hart 300 foi utilizado para as medidas do ângulo, usando o método da gota líquida, com água deionizada. O volume de cada gota foi de  $0,5\mu l$  e o valor médio do ângulo calculado após 3 medidas. O sistema de medição foi composto por uma plataforma para colocação da amostra, uma seringa calibrada para a colocação do líquido, um computador e uma câmera CCD. Este equipamento pertence ao Laboratório de Plasma e aplicações da FEG-UNESP.

## 3.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (**Atomic Force Microscopy - AFM**) é uma técnica de varredura por sonda, mas de maneira mais geral ela pode ser vista como um perfilômetro que pode varrer uma superfície a nível atômico e permite visualizar a topografia de uma superfície através de imagens digitais de até 3 dimensões.

A sonda de um microscópio de força atômica tem um ponta muito aguda, frequentemente menor que  $100 \text{ \AA}$ , na extremidade de uma pequena alavanca. A sonda é ligada a um tubo de varredura piezoelétrico que desloca a ponta de prova sobre uma área selecionada.

As interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra, são da ordem de  $10^{-11}N$  até  $10^{-9}N$ , e causam a deflexão da alavanca, que acompanha as variações topográficas da superfície. Um feixe de laser é refletido sobre o cantiléver (alavanca) o qual incide em um fotodetector que gera uma pequena diferença de potencial que é recolhido por um amplificador de sinal.

A diferença de potencial é muito sensível e varia junto com a altura da ponta de prova. Dessa maneira os deslocamentos da ponta durante a varredura são convertidos em diferenças de potencial.

Os pequenos potenciais são então coletados por um computador que desenha um mapa

topográfico da área da superfície analisada. A figura 10 mostra um esquema básico de funcionamento de um microscópio de força atômica (Santos 2004).

As forças típicas entre a ponta de prova e a superfície das amostras quando comparadas com as forças de interação entre dois átomos unidos por ligação covalente, que é da ordem de  $10^{-9}N$  e tem uma separação de alguns angstroms.

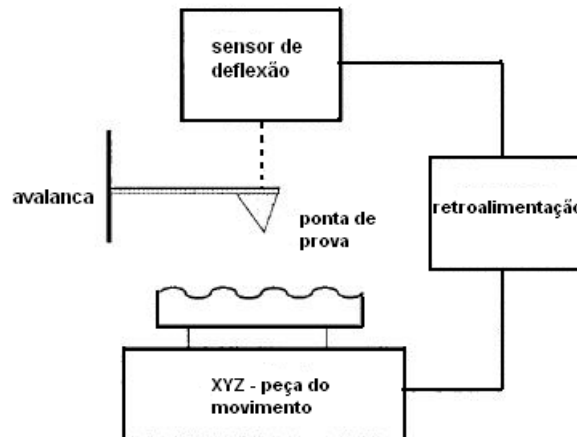


Figura 10: Representação básica do AFM.

O microscópio de força atômica pode operar de três modos: modo de contato, modo não contato e modo intermitente. No modo de não contato, a ponta e a amostra têm uma separação de 10 a 100 nm e podem ser detectadas forças de Van der Waals, eletrostáticas, magnéticas ou forças capilares as quais dão boa informação da topografia das amostras, distribuição de cargas e domínios magnéticos. No modo de contato a separação é pequena, só de alguns angstroms e forças de repulsão iônica permitem mapear a topografia da superfície com uma grande resolução. No modo intermitente, o cantiléver vibra sobre a amostra, tocando suavemente sua superfície, eliminando o efeito de forças laterais entre a sonda e a superfície.

A análise com microscópio de força atômica permite não só o mapeamento de uma superfície, mas também permite a análise dos domínios magnéticos e da condutividade elétrica (Meyer 1992).

O equipamento utilizado foi AFM SHIMADZU SPM 9600 J3, do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP. Para fazer a análise das imagens obtidas pelo AFM foi utilizado o software Gwyddion 2,28.

### 3.3 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

A espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (**Fourier Transform Infrared - FTIR**) é uma técnica espectroscópica fundamentada na interação da radiação com a matéria.



Os estados energéticos das moléculas estão quantizados e, em consequência, os processos de absorção e emissão só podem ser feitos com fótons em determinadas frequências. Cada estado vibracional de uma molécula está relacionado com uma banda de absorção de radiação, cuja intensidade depende da quantidade de grupos absorventes e dos seus respectivos momentos dipolares. As frequências vibracionais ocorrem em vários comprimentos de onda que estão em uma região do espectro eletromagnético, entre a região das micro-ondas e a região visível na faixa de 400 a 4000  $cm^{-1}$  (25 a 2,5  $\mu m$ ). Cada vibração é relacionada com uma banda de absorção e terá como característica seu número de onda e sua intensidade que se alteram em diferentes moléculas em decorrência da absorção da radiação infravermelha, em virtude do fenômeno de ressonância entre a radiação incidente e o grupo em estudo.

As vibrações moleculares são classificadas em duas classes: vibrações tipo estiramento ou ainda conhecidas como esticamento e vibrações tipo deformações. As vibrações tipo esticamento caracterizam-se por oscilações rítmicas ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, ao passo que nas vibrações do tipo deformação ocorrem variações angulares nos ângulos de ligações (Teixeira 2003).

A operação do espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier está baseada no princípio de interferometria de Michelson. A radiação de uma fonte passa através de um *beamsplitter*, o qual dirige a metade da radiação a um espelho fixo e a outra metade a um espelho móvel. Os dois raios interferem no *beamsplitter* de maneira construtiva ou destrutiva dependendo da posição do espelho. O resultado é um interferograma (intensidade em função do tempo) qual é convertido por transformada de Fourier em um diagrama de intensidade em função da frequência (espectro).

Quando a fonte emite todo o intervalo de frequências, as ondas senoidais interagem construtivamente apenas quando os espelhos móvel e fixo estão a mesma distância do *beamsplitter*, e servem para calibrar internamente a frequência do aparelho (Smith 2011).

Utilizando-se um espectrômetro FTIR Perkin Elmer 100 controlado por computador, localizado no Departamento de Física e Química da FEG-UNESP, para as caracterizações estruturais da amostras.

### 3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, XPS), também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (**Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis**, ESCA) está baseada na análise da energia dos elétrons emitidos por um material, quando sobre ele se incide raios-x em câmaras de vácuo com pressões menores que  $10^{-5}$  Pa.

O XPS é um equipamento para análise de superfícies, ele é composto por uma câmara de vácuo, uma fonte de raios X, um canhão de elétrons, um canhão de íons, um manipulador

de amostras, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador.

Quando uma amostra é irradiada com fótons monoenergéticos de raios X, de energia fixa ( $h\nu$ ), os elétrons são ejetados dos átomos da superfície da amostra. Do princípio de conservação da energia, a energia do fóton pode ser dada pela equação 9.

$$h\nu = K + E + \Phi \quad (9)$$

Os fótons são absorvidos pela amostra perdendo parte da energia para quebrar a ligação dos elétrons ao átomo ( $E$ ), outra parte em energia cinética ( $K$ ) e outra que é a energia necessária para extrair os elétrons do sólido que é conhecida como função trabalho ( $\Phi$ ). Para o caso dos elétrons de valência, o XPS é muito mais importante que outras técnicas. O funcionamento básico é simples, dado que é conhecida a energia dos fótons incidentes ( $h\nu$ ) e a função trabalho ( $\Phi$ ), fazendo a medida da energia cinética ( $K$ ) pode-se determinar a energia de ligação dos elétrons dentro dos átomos de onde saíram. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos fotoelétrons da amostra. A intensidade é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo obter informação sobre a composição da superfície (Ospina 2011; Nascente 1998).

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. Em um espectro de XPS, os picos têm que ser separados dos elétrons secundários que perdem energia por colisões inelásticas antes de serem detectados e analisados, conhecidos como ruído de fundo. Uma das grandes vantagens do XPS é a facilidade com que resultados quantitativos podem ser obtidos. Isso é feito pela determinação das áreas sob os picos fotoelétricos e aplicando os fatores de sensibilidade determinados previamente (Nascente 1998).

O equipamento utilizado neste trabalho para obter os espectros XPS das amostras foi o KRATOS PHOTOELECTRON SPECTROMETER (XPS), pertencente à Academia Húngara de Ciências, em Budapeste na Hungria.

### 3.5 Espectroscopia de emissão óptica

A espectroscopia de emissão óptica (**Optical Emission Spectroscopy**, OES) está fundamentada no fenômeno de emissão atômica de radiação eletromagnética. É uma técnica de análise importante que nos permite fazer o monitoramento da composição química do plasma em tempo real, sem interferir ou perturbar o processo. A determinação da composição de uma carga reativa é uma das tarefas mais difíceis, em virtude da grande quantidade de espécies constituintes, tais como: partículas neutras estáveis e excitadas, íons positivos e negativos, fragmentos moleculares incluindo radicais livres e elétrons (Teixeira 1996).

Todo átomo tem um número de orbitais que tem uma certa quantidade de elétrons. Os

elétrons dos orbitais tem uma energia do nível associada. Quando o átomo, a partir do estado fundamental, absorve energia eletromagnética ou colide com outra partícula, o resultado é um aumento da energia do átomo. O aumento da energia do átomo pode ser observado como um aumento da energia cinética ou como uma absorção da energia, o qual acarreta o estado excitado do átomo. Quando o átomo está no estado excitado ele é não estável. O átomo volta ao estado fundamental (mais estável) perdendo energia em forma de radiação eletromagnética (emissão de fótons).

Se a energia que o átomo absorve é grande, ele perde um elétron e o átomo é ionizado, a energia requerida para este processo é chamada energia de ionização que é característica de cada elemento.

A diferença entre os níveis de alta e baixa energia ajuda a definir o comprimento de onda da energia relacionada na transição, e essa energia é dada pela equação 10,

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (10)$$

sendo  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Planck.

A análise de OES é feita em átomos que estão no estado excitado e ionizado. Quando as amostras voltam ao estado fundamental realizam a emissão de fótons. A OES faz a medida da intensidade dos fótons emitidos e seu respectivo comprimento de onda associado.

A vantagem importante da OES é proporcionar a medição de um grande número de níveis de energia de diferentes elementos ao mesmo tempo. A desvantagem é associada com a característica de poder medir um grande número de comprimentos de onda intensificando a probabilidade de interferência e superposição.(Boss 1997).

O equipamento utilizado na caracterização do plasma do jato foi o SPECTROMETER ANDOR TECHNOLOGY SHAMROCK 303I pertencente ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho apresenta-se a descrição da preparação das amostras usadas nos experimentos de tratamento da superfície dos polímeros com jato de plasma e a descrição do aparato de geração do jato de plasma, contendo os parâmetros de operação.

### 4.1 O jato de plasma

O esquema do aparato experimental utilizado para a geração do jato de plasma é mostrado na figura 11. O sistema de injeção de gases é composto por dois cilindros (1) um contendo gás hélio e outro gás argônio, conectado a uma válvula agulha (2) ligada a um rotâmetro (3) para controlar o fluxo. Os rotômetros são conectados ao sistema de geração do jato de plasma constituído por uma seringa de vidro (12) e dois eletrodos metálicos (11 e 9). O eletrodo de alta tensão (11, um fio de Ni-Cr com diâmetro de 0,3 mm) encontra-se posicionado no eixo da seringa enquanto que o segundo eletrodo (9) é de forma planar e aterrado. Ele, está revestido por uma lâmina de vidro e encontra-se localizado a uma distância ( $d$ ) a qual varia entre 2,0 e 4,5 cm.

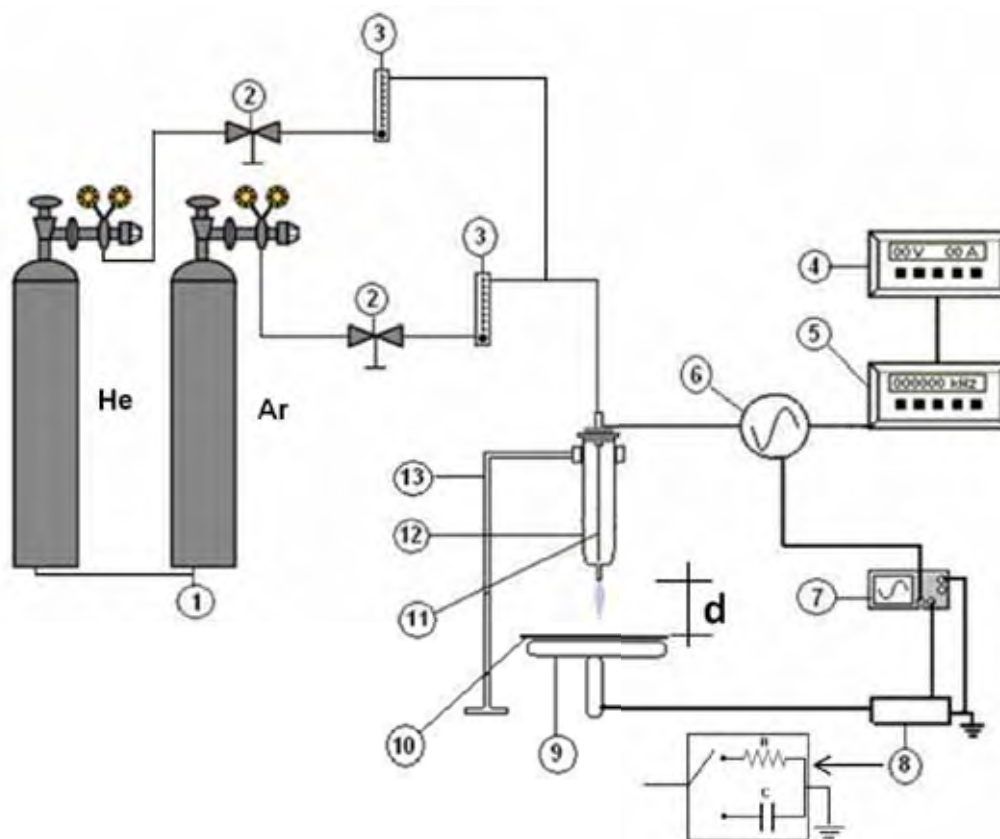


Figura 11: Esquema da configuração do aparato experimental.

- 1) Cilindro de gás
- 2) Válvula
- 3) Rotâmetro
- 4) Fonte de potência
- 5) Gerador de frequência
- 6) Gerador de sinal AC
- 7) Osciloscópio
- 8) Capacitor e resistência
- 9) Plataforma móvel porta amostra (eletrodo aterrado)
- 10) Lâmina de vidro (dielétrico)
- 11) Eletrodo de alta tensão (fio de Ni-Cr)
- 12) Seringa de vidro
- 13) Suporte isolante

As amostras preparadas são alocadas na plataforma móvel de modo que possam ser movimentadas sob o jato de plasma nos eixos X e Y. Dessa forma, o jato varre toda a superfície da amostra. A velocidade com que as amostras são movimentadas é de aproximadamente 5 mm/s. O sistema de injeção do gases é composto por dois cilindros, um contendo gás hélio e outro argônio. O fluxo de gases é controlado por válvulas agulha e medidas por rotômetros (Dwyer instrument). O fluxo de gás hélio pode ser controlado de 0 até aproximadamente 13,5 l/min e, para o gás argônio, o fluxo pode variar em uma faixa de 0 até aproximadamente 8 l/min.

O plasma é formado dentro da seringa pela aplicação de alta tensão no fio de Ni-Cr. Um gerador DC VOLTCRAFT PS3620 alimenta o gerador de alta tensão AC GBS ELECTRONIK MINIPLUS 4, o qual é constituído por um banco de capacitores e um amplificador de sinal que pode atingir até 40 kV (pico a pico) no eletrodo. A descarga do banco de capacitores é controlada pelo gerador de sinal RIGOL DG 1012, com frequência variável entre 0 a 40 kHz. A plataforma é recoberta por vidro para evitar formação de arco e está conectada a um circuito que consta de um capacitor de 10 nF e um resistor de 10  $\Omega$ , ambos em paralelo e aterrados. O osciloscópio Tektronix TDS 2024B, que opera em uma faixa de 0 a 200 MHz, é conectado ao capacitor para medir a carga e ao resistor para medir a corrente de saída. O osciloscópio também está conectado ao gerador de sinal para medir a tensão de entrada do dispositivo.

## 4.2 Preparação das amostras

Foram usados dois polímeros, o polietileno e o policarbonato, os quais possuem inúmeras aplicações industriais. O polietileno é o mais usado na indústria e na medicina devido às suas propriedades, como baixa densidade, alta flexibilidade e grande resistência química. O policarbonato possui múltiplas aplicações na indústria, como fabricação de células solares, sensores eletrônicos, entre outros. O polietileno tem estrutura molecular mais simples, composta de átomos de carbono e hidrogênio distribuídas em cadeias lineares, enquanto que o policarbonato tem uma estrutura mais complexa, com dois anéis de benzeno na sua estrutura básica, como pode ser observado na figura 12 (Drnovska 2003 ; Mirau 2001).

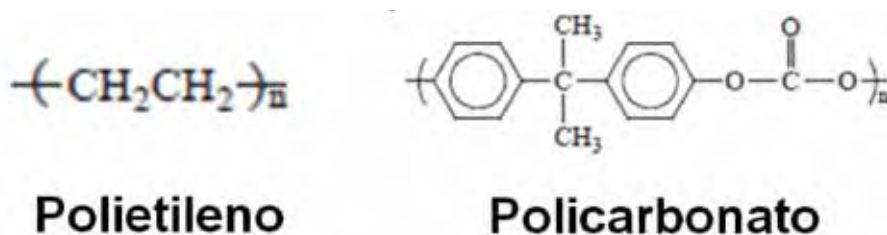


Figura 12: Monômeros do polietileno e policarbonato (Mirau 2001).

A preparação das amostras é uma etapa importante no desenvolvimento do experimento uma vez que uma amostra bem limpa e livre de impurezas garante bons resultados. As impurezas podem ser tanto orgânicas quanto inorgânicas e ambas afetam significativamente os resultados do tratamento e a análise da superfície.

As amostras usadas foram o polietileno de baixa densidade (LDPE), com  $50\mu m$  de espessura fornecido pela GOODFELLOW-BRASIL e o policarbonato comercial com  $100\mu m$  de espessura. As amostras foram cortadas nas dimensões de 10 mm x 20 mm e submetidas a um pré tratamento de limpeza em álcool isopropílico em um aparelho ultra som por 10 minutos. Depois foram submetidas mais duas vezes a um processo de limpeza com água deionizada em ultra som durante 10 minutos, com aplicação do ultrassom e então secas em estufa a  $50^\circ C$ .

Uma vez secas, as amostras foram coladas em placas de vidro de 10 mm x 20 mm 1 mm de espessura com fita dupla face e então armazenadas em ausência da luz do sol e poeira em um ambiente com baixa umidade relativa.

### 4.3 Parâmetros operacionais

Por meio de múltiplos ensaios determinou-se que a frequência de geração de plasma encontra-se na faixa de 29 a 40 kHz, a frequência de 37 kHz foi a escolhida para fazer os tratamentos. Para a geração do plasma, é preciso iniciar o processo com uma frequência de 29 kHz então aumentar a frequência até o valor desejado. Dessa forma, evita-se a formação de arco no jato. O fluxo do gás argônio escolhido foi de aproximadamente 0,8 l/min e o fluxo de gás hélio de 4 l/min. Foram utilizadas distâncias de separação entre a plataforma porta-amostras e o bocal da seringa de 2 cm e de 2,5 cm, para as quais não se observam a ocorrência de arcos ou são minimizadas.

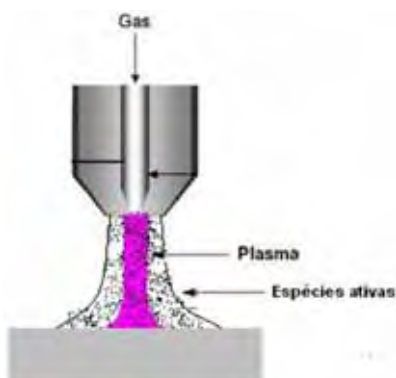


Figura 13: O jato de plasma e as espécies ativas geradas interage diretamente com a superfície do polímero.

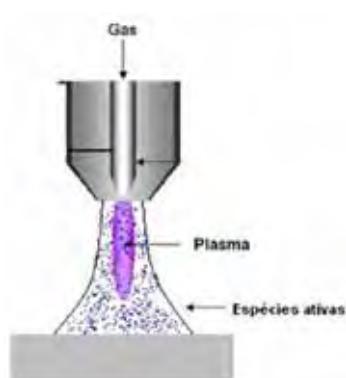


Figura 14: As espécies ativas geradas pelo jato interagem com a superfície do polímero.

No tratamento das amostras localizadas a 2 cm abaixo do bocal da seringa, a superfície do polímero é exposta direta ao plasma, como ilustrado na figura 13, para uma distância de 2,5 cm observa-se que o jato interage com o ar do meio ambiente, gerando espécies ativas que interagem com a superfície do polímero, como ilustrado na figura 14.

Para identificar as espécies ativas geradas pelo jato de plasma foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Andor Technology Shamrock 303I, posicionado a aproximadamente 1 metro das regiões de análise ou seja dentro e fora da seringa (na pluma de plasma). As medidas elétricas foram realizadas utilizando um osciloscópio Tektronix TDS 2024B, com canais conectados ao gerador de sinal para medidas da tensão de entrada, ao resistor (como foi mostrado na figura 11) para medidas da corrente de saída e ao capacitor, situado em paralelo com o resistor, para medidas da carga associada ao jato no circuito de saída. A tabela 5 mostra as condições em que foram realizados os experimentos, onde a distância (d) refere-se a separação entre o bocal da seringa e a plataforma porta amostras (eletrodo aterrado) como mostra a figura 11.

Tabela 5: Condições experimentais dos tratamentos do polietileno e do policarbonato

Condições	Gás	frequência (kHz)	d (cm)	Fluxo de gás (l/min.)
A	Ar	37	2,5	0,8
B	Ar	37	2,0	0,8
C	He	37	2,5	4
D	He	37	2,0	4

#### 4.4 Caracterizações das amostras

Uma vez uma vez submetida aos processos de tratamento com jato de plasma, as amostras, foram analisadas para verificar a efetividade da modificação de suas superfícies. Assim, foram realizadas microscopia de força atômica empregando o Shimadzu SPM 9600 J3 para análise da variação da topografia das amostras e espectrometria de emissão de fotoelétrons por raios X, feito com Kratos Photoelectron Spectrometer, e espectrometria infravermelha por transformada de Fourier, fornecido com FTIR Perkin Elmer 100, para identificar os novos grupos funcionais presentes na superfície dos polímeros após o tratamento. Também foram feitas medidas de ângulo de contato, com o goniômetro Rame-hart 300, entre a gota de água deionizada e a superfície do polímero, utilizando gotas de  $0,5 \mu\text{l}$  espaçadas por aproximadamente 3 mm formando 3 linhas ao longo da amostra, distantes aproximadamente por 3 mm umas das outras,, cobrindo assim toda a superfície da amostra, como mostra a figura 15.

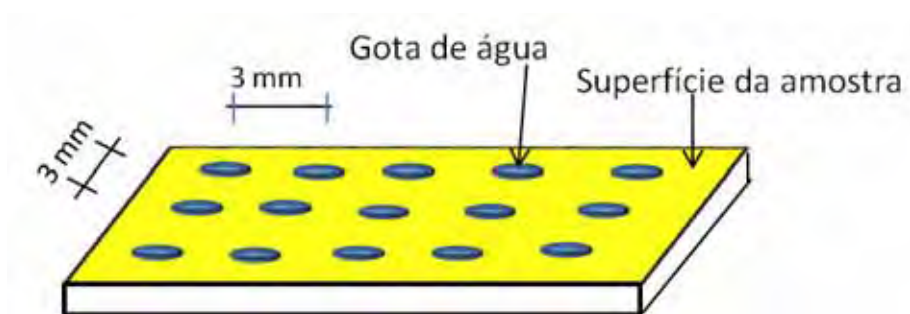


Figura 15: Posicionamento das gotas de água nas medidas de ângulo de contato.

Neste trabalho, foi feita uma associação direta dos parâmetros de operação com as variações das propriedades das amostras, procedimento importante na otimização do processo.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos juntamente com as discussões sobre os principais efeitos observados na produção do jato de plasma, como no tratamento dos polímeros.

### 5.1 Comprimento do jato de plasma

Um dos primeiros testes com o jato foi verificar a variação da extensão da pluma de plasma com a tensão aplicada e com o fluxo do gás, como é mostrado nas figuras 16 e 17 respectivamente.

O comprimento da pluma de plasma varia com a tensão aplicada como mostra a figura 16.

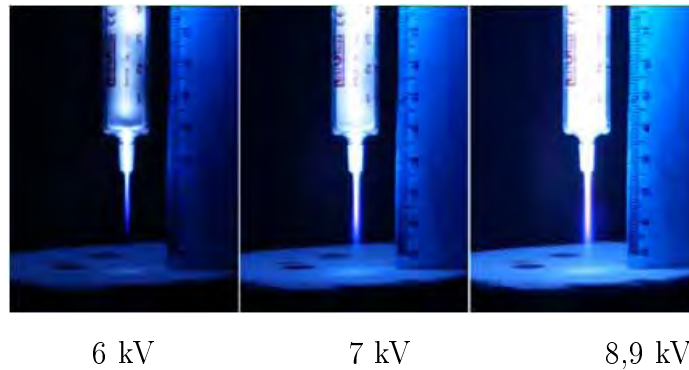


Figura 16: Variação do comprimento do jato de plasma de argônio com a tensão para um fluxo de gás constante de  $1,3 \text{ l/min}$ .

Neste caso foi variada a tensão mantendo constante o fluxo de gás argônio. É possível observar que o comprimento da pluma do plasma cresce com o aumento da tensão aplicada até alcançar o seu comprimento máximo, como observado na tabela 6.

Tabela 6: Variação da pluma de plasma com tensão aplicada a um fluxo constante de  $1,3 \text{ l/min}$  de gás argônio.

Tensão (kV)	Comprimento do jato (cm)
6,0	$1,5 \pm 0,2$
7,0	$2,0 \pm 0,2$
8,9	$2,5 \pm 0,2$

A variação da pluma de plasma com o fluxo de gás hélio pode ser dividida em duas etapas, como pode ser observado nas figuras 17 e 18. Na primeira etapa, a pluma de plasma cresce com o aumento do fluxo do gás até alcançar um comprimento máximo e, na segunda etapa, a pluma diminui com o aumento do fluxo de gás.

O escoamento do hélio é laminar até alcançar um fluxo de aproximadamente 5,2 *l/min*. Acima desta vazão o fluxo se torna turbulento. Quando o fluxo é turbulento o gás hélio mistura-se mais rápido com o ar do meio ambiente e não gera um canal bem definido. O escoamento torna-se turbulento para um fluxo de gás maior que 5,2 *l/min* para o gás hélio e maior que 1,3 *l/min* para o gás argônio. A diferença dos fluxos limites do hélio e do argônio pode ser analisada mediante o número de Reynolds dado pela equação 11.

$$Re = \frac{QD}{A\nu}. \quad (11)$$

Sendo  $Q$  o fluxo,  $\nu$  a viscosidade cinemática do fluido,  $D$  o diâmetro e  $A$  a área do canal por onde passa o gás.

A viscosidade cinemática do fluido é definida pela equação

$$\nu = \frac{n}{\rho}. \quad (12)$$

Sendo  $n$  a viscosidade e  $\rho$  a densidade.

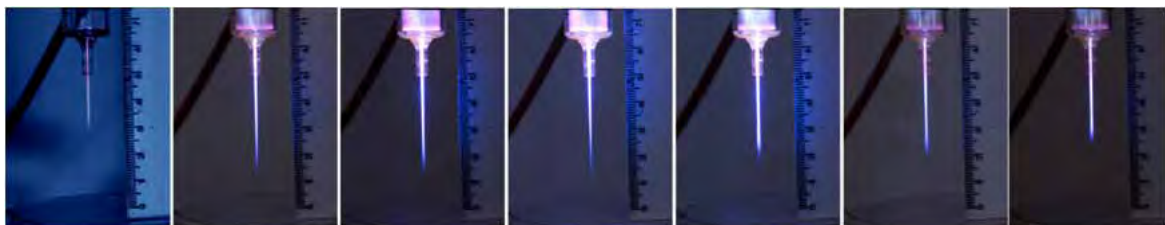
Assuma-se que o gás de hélio e argônio tenham o mesmo número de Reynolds, para obter uma relação dos fluxos, da equação 11 temos:

$$\frac{Q_{He}D}{A\nu_{He}} = \frac{Q_{Ar}D}{A\nu_{Ar}} \implies Q_{He} = Q_{Ar} \frac{\nu_{He}}{\nu_{Ar}}. \quad (13)$$

Utilizando os valores tratados:  $n_{He} = 186$  Pa.s,  $n_{Ar} = 210$  Pa.s,  $\rho_{He} = 0,1786$  g/dm<sup>3</sup> e  $\rho_{Ar} = 1,7818$  g/dm<sup>3</sup>, obtém-se, por meio da equação (12), os valores de viscosidade:  $\nu_{He} = 103,33$  e  $\nu_{Ar} = 11,79$ . Estes valores são substituídos na equação (13), da qual obtemos a relação dos fluxos de hélio e argônio dada pela equação (14)

$$Q_{He} = 8,7Q_{Ar}. \quad (14)$$

A equação 14 mostra a grande diferença entre os fluxos de hélio e argônio observada neste trabalho.



1,3 L/min. 2,6 L/min. 4 L/min. 5,2 L/min. 6,7 L/min. 8 L/min. 9,4 L/min.

Figura 17: Variação do comprimento da pluma do plasma de hélio com o fluxo de gás, para uma tensão de 10 kV e frequência de 37 kHz constantes.

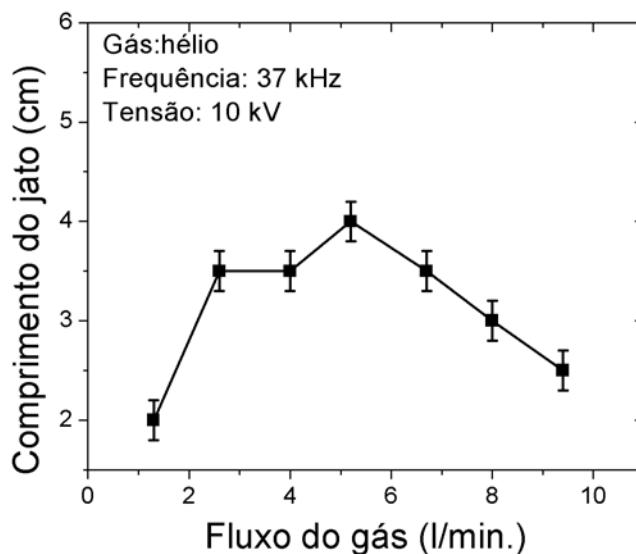


Figura 18: Variação do comprimento da pluma de plasma com o fluxo de gás mantendo a tensão e frequência constantes.

Da tabela 6 e da figura 18, pode se observar que o comprimento e a espessura da pluma de plasma, dependem do tipo de gás usado. Assim, podemos observar que o plasma de hélio gera uma pluma de maior comprimento e menor espessura que do plasma de gás argônio. Isso se deve provavelmente ao fato que os átomos de argônio são maiores que os de hélio, o livre caminho médio do hélio é  $192,7 \text{ nm}$  e do argônio é  $68,3 \text{ nm}$ , a condições estándar de pressão e temperatura (STP), assim o argônio colide com maior frequência com as moléculas e átomos do ar.

Também foi observado canais de ionização (filamentos) dentro da seringa, quando se opera com gás argônio. Efeito não observado quando se utiliza gás hélio. A presença dos filamentos observados no gás argônio pode-ser atribuído ao aquecimento do gás. A condutividade térmica do hélio é  $141,8 \text{ nW/mK}$  e do argônio de  $16,94 \text{ nW/mK}$ , indicando que o hélio conduz melhor o calor, evitando a geração dos filamentos.

Também foi feita a análise por espectroscopia de emissão óptica no plasma dentro e fora da seringa, identificando as espécies ativas geradas no plasma e as que são produto da interação do plasma com o meio ambiente. As figuras 19 e 20 mostram as posições onde foram realizadas as medidas de espectroscopia de emissão óptica para os plasmas de argônio e hélio.

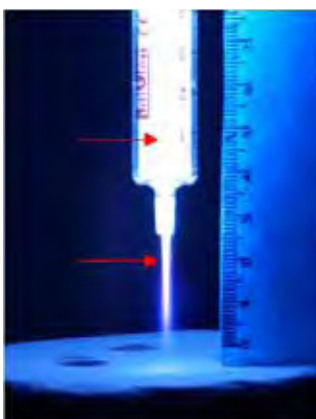


Figura 19: Pluma de plasma de argônio para uma tensão de 10 kV e um fluxo de 0,8 l/min. As setas indicam as regiões analisadas.



Figura 20: Pluma de plasma de hélio para uma tensão de 10 kV e um fluxo de 4 l/min. As setas indicam as regiões analisadas.

De acordo com as medidas de espectroscopia de emissão óptica constata-se que o plasma gerado com gás argônio dentro da seringa contém apenas linhas características do argônio excitado, como mostra figura 21, enquanto que o plasma gerado dentro da seringa com gás hélio mostra a presença de hélio excitado, nitrogênio ionizado e excitado e as linhas de  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  do H, como mostra a figura 22.

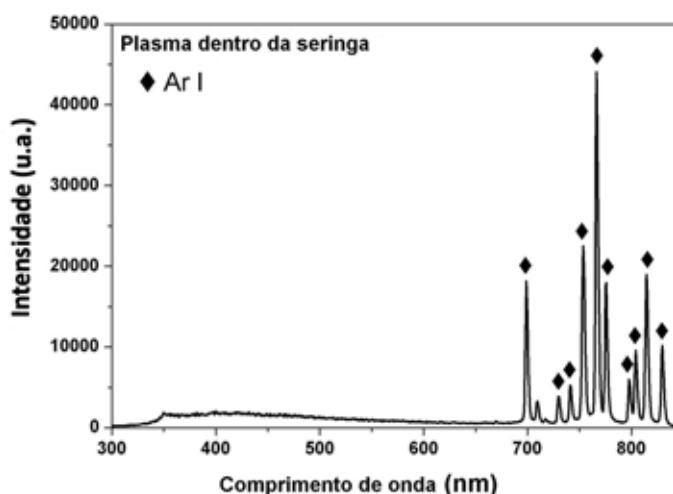


Figura 21: Espectro de emissão do plasma de argônio no interior da seringa.

O'Neill e co-autores concluíram que a presença do  $N_2^+$  e  $N_2$  II deve-se ao fato de que, o hélio não consegue expelir completamente o ar dentro da seringa devido ao fato da grande diferença de massas entre o hélio e as moléculas do ar, como ocorre com o nitrogênio. O'Neill utilizou um fluxo de gás de 10 L/min (O'Neill 2012).

A presença do hidrogênio dentro da seringa pode ser explicado devido ao fato que o plasma de hélio ioniza todo o volume da seringa e parte da mangueira de condução do gás de onde supõe-se a origem do hidrogênio.

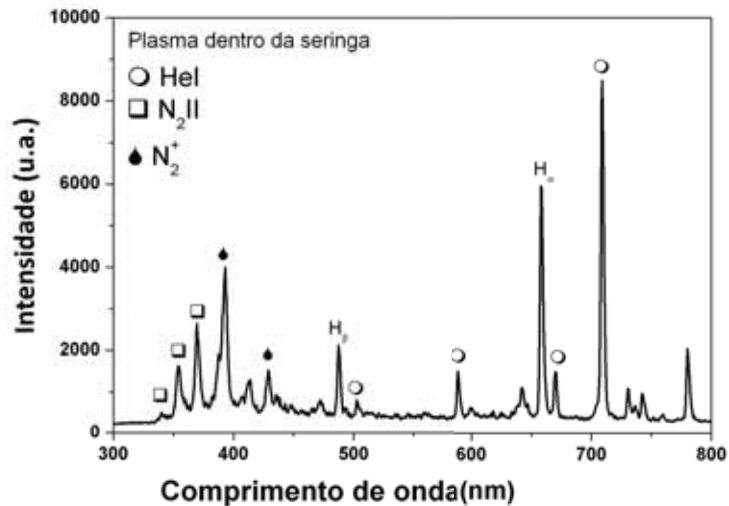


Figura 22: Espectro de emissão do plasma de hélio no interior da seringa.

A análise dos espectros da pluma de plasma mostrou que o jato de plasma de argônio ioniza e excita as moléculas de nitrogênio do ar atmosférico, o mesmo efeito observa-se com o jato de plasma de hélio. O nitrogênio excitado e ionizado proveniente do ar, apresenta uma maior intensidade em comparação com o argônio e hélio, devido a uma menor quantidade de hélio e argônio excitados no jato de plasma como mostram as figuras 23 e 24.

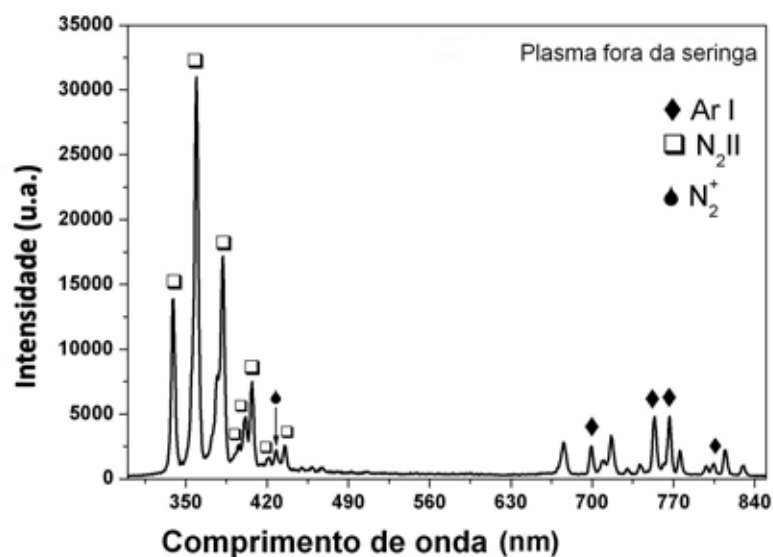


Figura 23: Espectro de emissão do jato de plasma de argônio.

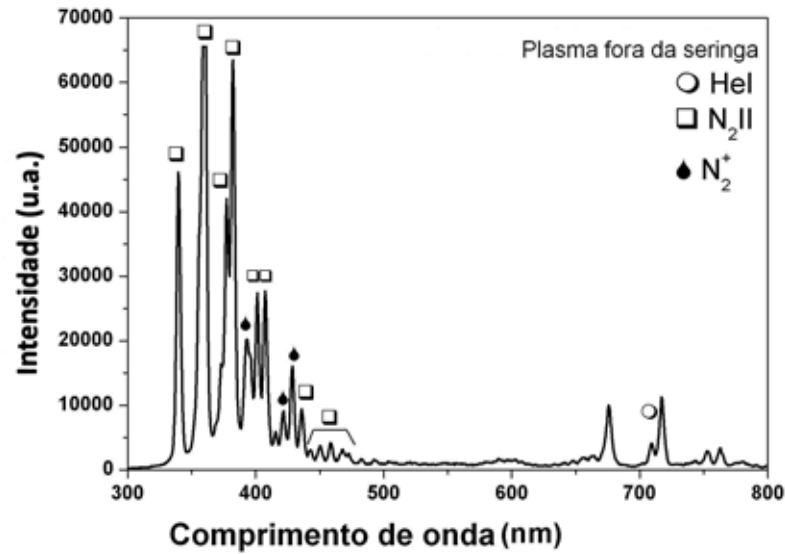


Figura 24: Espectro de emissão do jato de plasma de hélio.

## 5.2 Caracterização elétrica da descarga

Foram feitas as caracterizações elétricas da descarga para o plasma de gás hélio e gás argônio. As medidas elétricas foram feitas na condição A da tabela 5, as quais são: frequência de 37 kHz, tensão a 10 kV, separação do bocal da seringa da plataforma porta amostras de 2,5 cm, fluxo de gás argônio de 0,8 l/min. Para o caso do hélio foram as mesmas condições anteriormente descritas, mais agora temos dois casos um com um fluxo de gás hélio de 5,2 l/min e outro sem fluxo de gás.

No circuito de saída onde estão o resistor de 10  $\Omega$  e o capacitor de 10 nF foram medidas a corrente e a carga associada, respectivamente.

No primeiro momento foi realizada a análise da corrente de descarga em gás hélio. Nela observa-se um pequeno pico característico superposta a corrente capacitiva que aparece em cada ciclo positivo da tensão AC. O pico tem uma duração aproximada de 900 ns relacionando possivelmente com a geração dos *plasmas bullets*, que pode ser observada na figura 25.

Topala e co-autores identificaram a geração dos *plasmas bullets*, os quais são gerados durante 1  $\mu$ s aproximadamente, de maneira similar ao observado na figura 25. No trabalho deles, foram observados com a ajuda de uma câmera de alta velocidade, que o *plasma bullet* é gerado no eletrodo de alta tensão, deslocando-se ao longo das linhas do campo elétrico (Topala 2012).

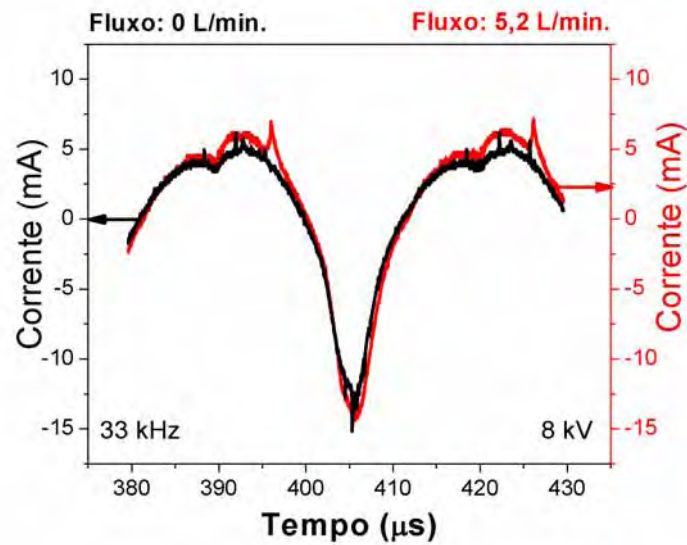


Figura 25: Corrente da descarga em gás hélio.

A figura 26 mostra a corrente da descarga para o plasma de argônio, exibindo pequenas micro descargas no ciclo positivo e negativo, com duração de dezenas de nanossegundos, e associados possivelmente a geração dos *plasmas bullets*.

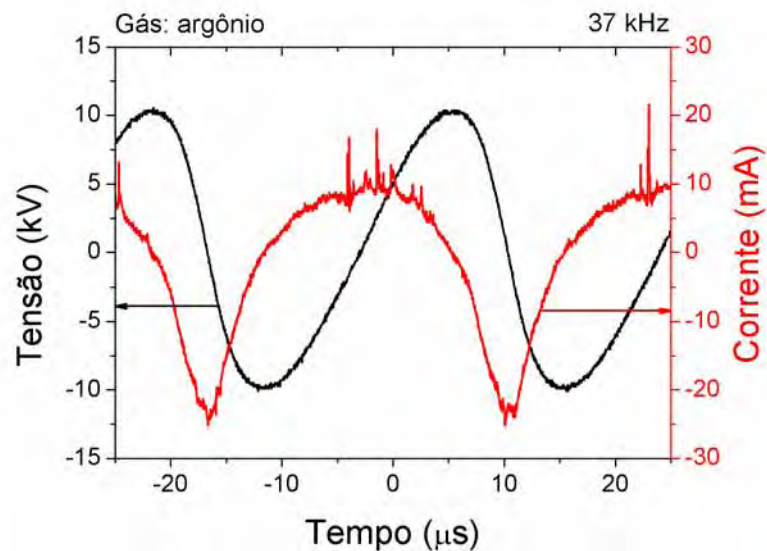


Figura 26: Corrente e tensão da descarga em argônio com uma frequência de 37 kHz.

A figura 27 mostra a forma estreita da figura de Lissajous, no qual pode-se notar a pequena área que ela encerra.

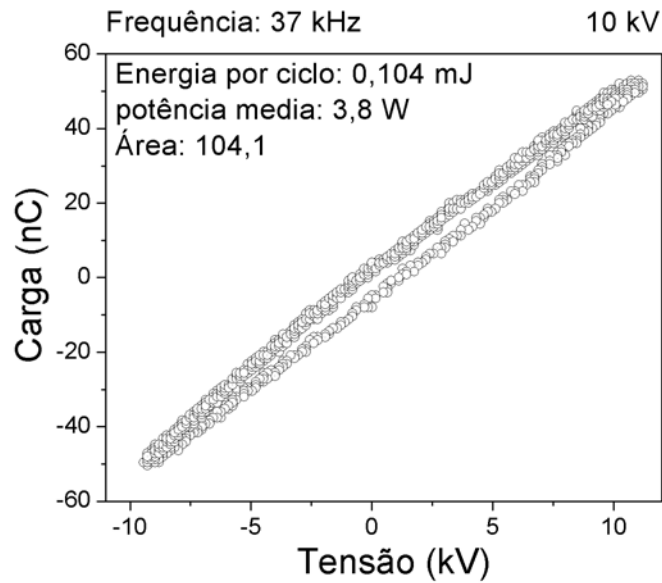


Figura 27: Figura de Lissajous para uma tensão de 10 kV.

A energia média consumida é proporcional à área encerrada pela figura de Lissajous, e ao multiplicar a energia média pela frequência, obtém-se a potência média. Foi feita a análise do comportamento da potência média com a variação da tensão, como está ilustrado nas figuras 28 e 29. Nelas observa-se que a tensão e a potência média têm uma dependência linear crescente, para o plasma de gás argônio com comportamento linear. No caso do plasma hélio, a potência média, cresce exponencialmente com a tensão. O comportamento da potência média com a variação da frequência é semelhante ao descrito nas figuras 28 e 29.

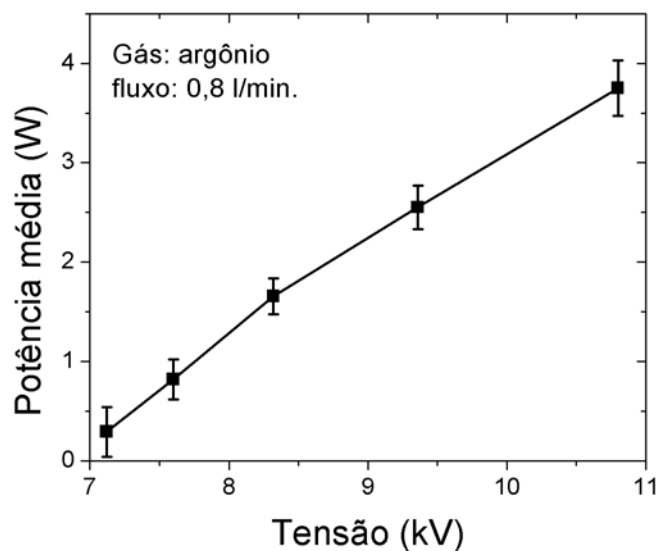


Figura 28: Variação da potência média com a tensão para o argônio.



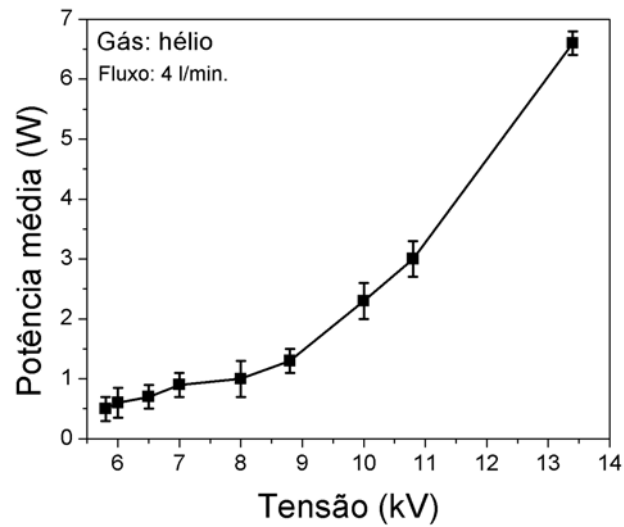


Figura 29: Variação da potência média com a tensão para o gás hélio.

A figura 30 mostra o comportamento do gerador. Nela observa-se que a variação da tensão com a frequência tem o mesmo comportamento para os plasmas de argônio e hélio.

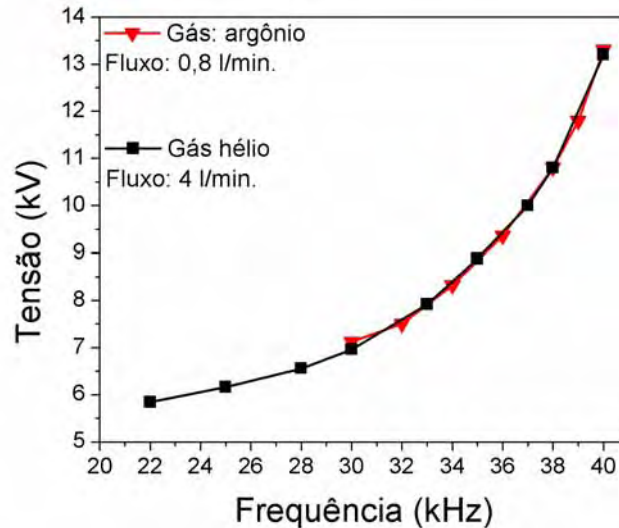


Figura 30: Variação da tensão com a frequência no gerador para os plasmas de argônio com fluxo de 0,8 l/min e hélio com fluxo de 4 l/min.

Fixando-se as condições de operação do experimento e variando-se a tensão do gerador DC, observa-se também uma variação da tensão do gerador de sinal AC. Nas condições do experimento B, (mostrada na tabela 5) ou seja: frequência de 37 kHz, tensão de 10 kV, argônio com um fluxo de 0,8 l/min, foi variada a tensão do gerador DC, obtendo-se uma relação linear entre a potência média e a tensão aplicada que pode ser observada na figura 31.

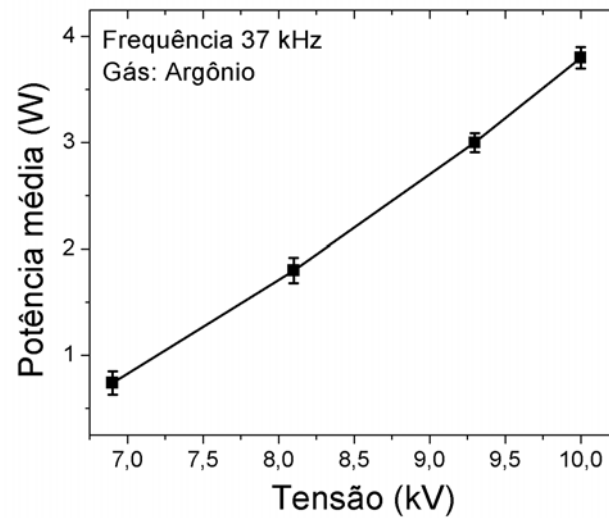


Figura 31: Potência média em função da tensão de descarga.

Foram feitas as medidas da potência média com a variação da distância de separação da plataforma aterrada com o bocal da seringa, mantendo a frequência constante em 37 kHz e o fluxo do gás em 0,8 l/min. Da figura 32 pode-se observar que a potência média cai rapidamente com o aumento da distância, seguindo um comportamento exponencial. Também é observado que para distâncias maiores que 3 cm, o sistema não apresenta variação expressiva. Nestas condições o sistema perde acoplamento capacitivo e comporta-se como um sistema de um só eletrodo, semelhante a uma descarga corona.

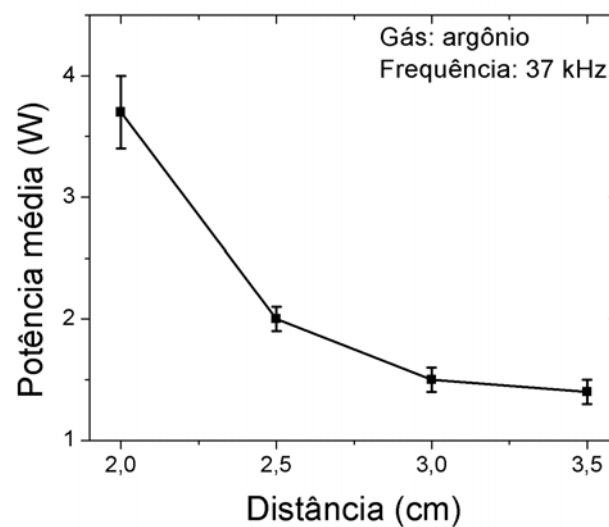


Figura 32: Potência média da descarga em função da distância da plataforma aterrada e o bico da seringa.

### 5.3 Tratamento de superfícies de polímeros

A seguir serão apresentados os resultados do tratamentos de superfícies dos polímeros com jato de plasma. O tratamento das amostras foi feito variando o tempo de exposição do jato de plasma sobre a superfícies das amostras. Após o tratamento, as amostras foram submetidas a uma série de análises para avaliar os efeitos gerados pelo plasma sobre os polímeros.

#### 5.3.1 Tratamento de superfícies de polietileno (PE)

O polietileno foi tratado nas seguintes condições experimentais: frequência de 37 kHz, tensão de 10 kV, gás argônio com um fluxo de 0,8 l/min, de acordo com as condições A da tabela 5. Variando o tempo de tratamento em 15, 30, 60 e 90 segundos.

A análise feita com AFM na superfície do polietileno mostrou que o tratamento com plasma gerou grânulos na superfície do polímero que aumentam com o tempo de tratamento, como mostram as figura 34 e 36. Após tratamento as amostras são enxaguadas em água deionizada por um minuto (lavadas) e secas em estufa. As amostras foram novamente analisadas, observando-se que os grânulos formados com o tratamento desaparecem parcialmente, como pode ser observado nas figuras 35 e 37.

Um resultado similar é obtido por Gotoh e co-autores, usando um jato de plasma de argônio com um fluxo aproximadamente de 20 L/min, com a amostra a uma distância de 7 mm do bocal da seringa, deslocada a uma velocidade de 160 mm/s e efetuando-se somente uma varredura (Gotoh 1012).

A variação da topografia das amostras, pela presença dos grânulos na superfície das mesmas, indica que o plasma corrói a superfície através de *etching* formando material oxidado de baixo peso molecular ( low molecular weight oxidised material, LMWOM ) o qual afeta a rugosidade do polietileno.

Tabela 7: Rugosidade do polietileno tratado com jato plasma de argônio.

Tempo (s)	Rugosidade da amostra tratada a plasma(nm)	Rugosidade da amostra tratada e lavada (nm)
0	64,6	64,6
15	41,6	30,9
30	39,6	42,9
60	57,8	61,3

A tabela 7 mostra a variação da rugosidade com o tempo de tratamento. Pode-se observar que a rugosidade diminui após o tratamento como efeito da alta mobilidade dos LMWOM e do *etching* que o plasma gera. Após o tratamento, as amostras foram enxaguadas em

água deionizada por um minuto (lavadas), recuperando parcialmente a sua rugosidade. O LMWOM é um material que tem polaridade e interage com a água solubilizando-se.

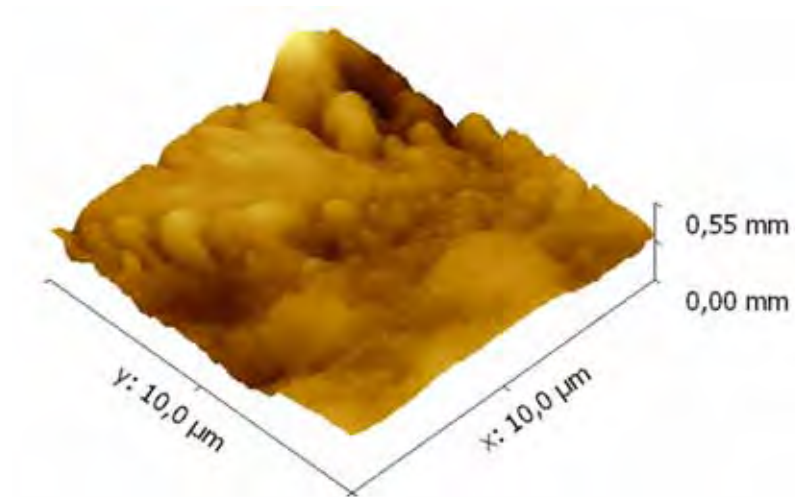


Figura 33: Imagem obtida por AFM da amostra de PE não tratada a plasma.

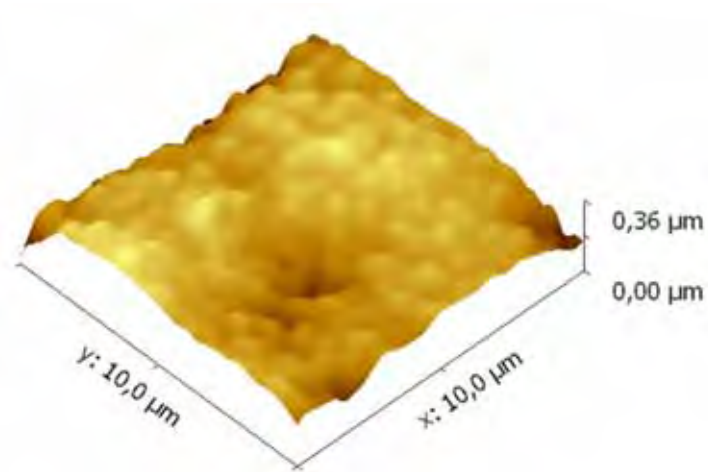


Figura 34: Imagem obtida por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 15 s.

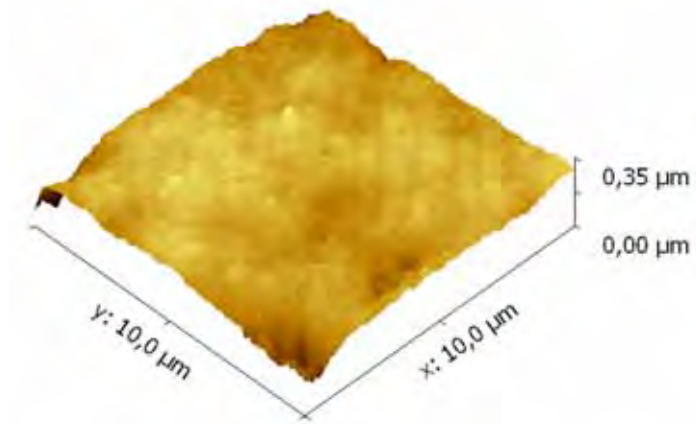


Figura 35: Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 15 s e lavada.

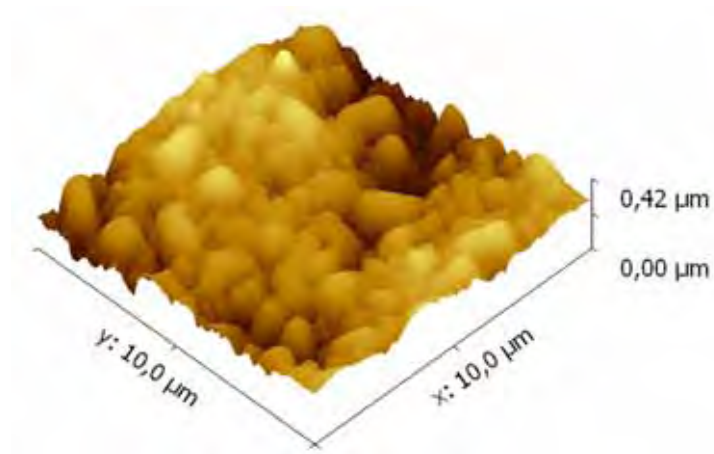


Figura 36: Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 60 s.

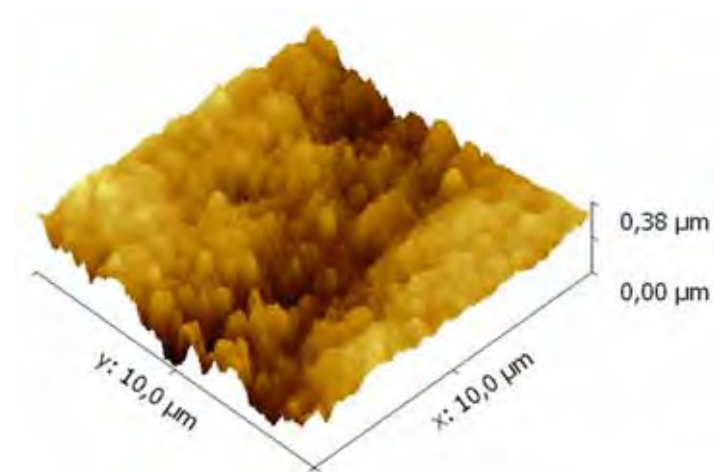


Figura 37: Imagem por AFM da amostra de PE tratada a plasma por 60 s e lavada.

A modificação da topografia da superfície, afeta a sua molhabilidade. A ideia de realizar a medida do ângulo de contato é conhecer o efeito do tratamento de plasma em escala macroscópica. Isto é, verificar se o tratamento é uniforme, determinar a área mínima que o jato afeta e identificar a relação do tempo de tratamento com a variação do ângulo de contato.

A seguir são apresentadas duas amostras que foram tratadas nas condições experimentais A da tabela 5, quais sejam: frequência de 37 kHz, tensão de 10 kV, argônio com fluxo de 0,8 l/min, distância bocal-electrodo (d) de 2,5 cm e sem movimento da plataforma. As figuras 38 e 39 mostram que o ângulo de contato diminui de 91° até 42° e as espécies ativas do jato de plasma afetam uma região da superfície com um diâmetro de aproximadamente 12 mm para 30 segundos de tratamento.

O tratamento de 60 segundos, mostra que o ângulo de contato diminui até 45° e o plasma afeta um área maior, devido ao maior tempo de exposição do polímero ao plasma.

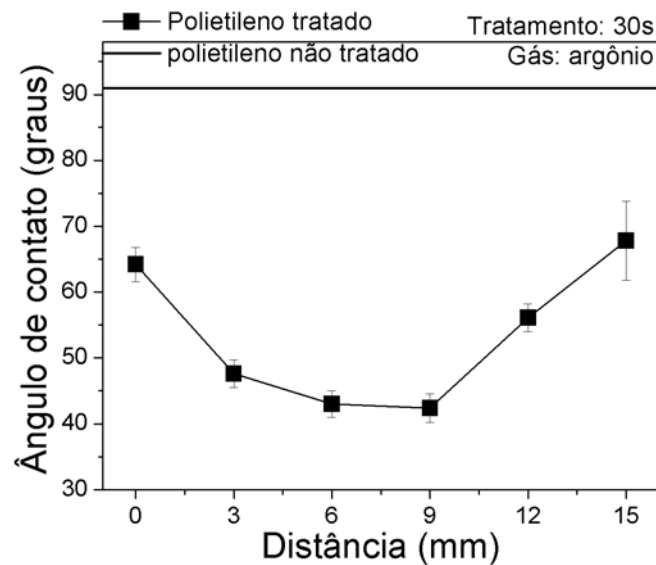


Figura 38: Variação do ângulo de contato ao longo da superfície da amostra tratada por 30 s, na condição A, da tabela 5, sem movimento da plataforma porta amostra.

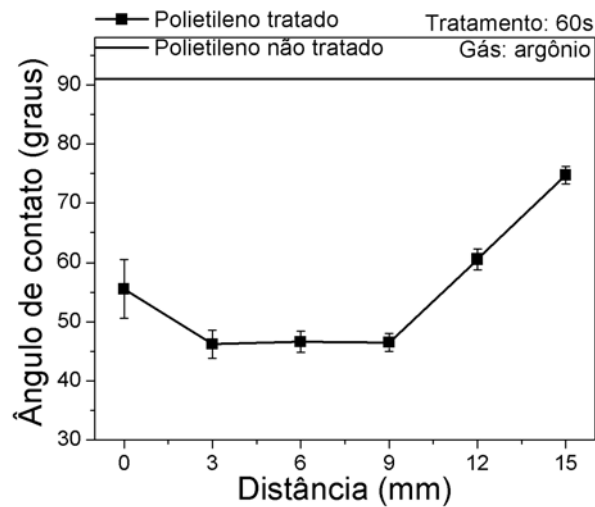


Figura 39: Variação do ângulo de contato ao longo da superfície da amostra tratada por 60 s sem movimento da plataforma porta amostra.

Na sequência são apresentados os resultados das amostras tratadas com as condições experimentais B da tabela 5, ou seja: frequência de 37 kHz, tensão de 10 kV, argônio com fluxo de 0,8 l/min e distância (d) de 2,0 cm.

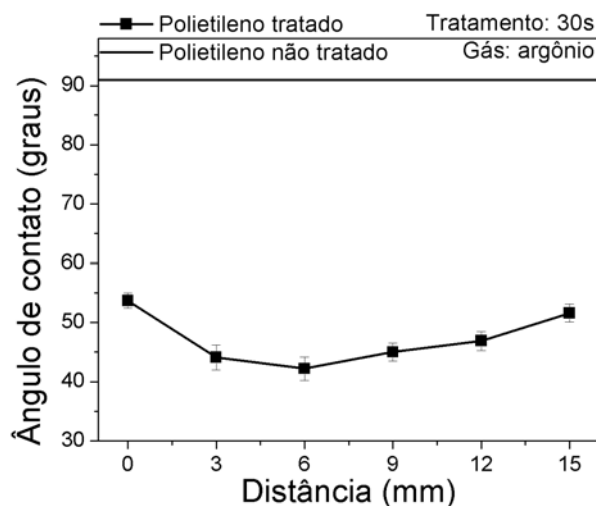


Figura 40: variação do ângulo de contato ao longo da amostra tratada por 30 s, na condição B da tabela 5. Neste experimento não houve movimento da plataforma.

A amostra tratada sem movimento de plataforma com resultados ilustrados na figura 40, indica que as espécies ativas geradas pelo jato de plasma afetam uma área que tem um diâmetro aproximado de 15 mm com uma redução do ângulo de contato até 42°. Os resultados apresentados nas figuras 40 e 38 mostram que uma pequena variação na distância (d) do bocal do jato com a plataforma móvel, altera a área que o jato de plasma afeta nas superfícies das amostras.

Szili e co-autores observaram em seus experimentos, que o diâmetro da área afetada pelo jato é aproximadamente de 8 mm, com uma separação de 20 mm entre a amostra e o bocal da seringa. Naquele experimento o jato é gerado em um fluxo de 0,7 L/min de gás neon e operado em uma faixa de 5 até 10 kHz (Szili 2011).

Da amostra tratada com movimento da plataforma, observa-se um tratamento uniforme sobre toda a superfície do polietileno. Os resultados estão indicados na figura 41, em ela observa-se uma redução significativa do ângulo de contato para os 36°.

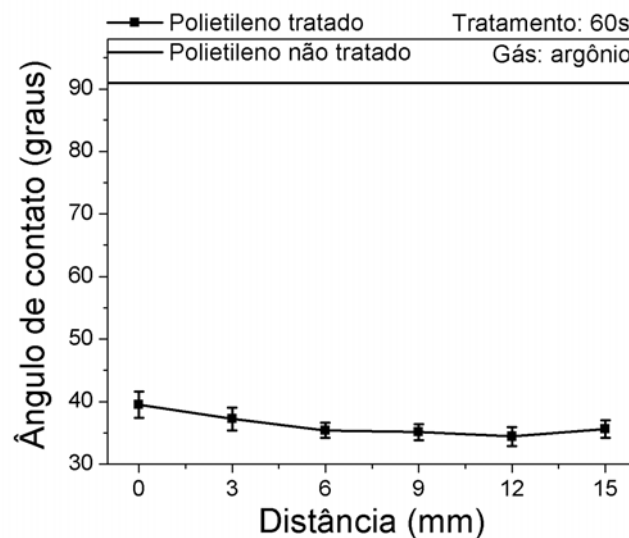


Figura 41: Ângulo de contato em função da distância ao longo da superfície da amostra tratada por 60 s com movimento da plataforma na condição B da tabela 5.

Foram tratadas amostras nas condições experimentais A da tabela 5: frequência 37 kHz, tensão 10 kV, gás argônio com fluxo de 0,8 l/min, distância (d) de 2,0 cm e com movimento da plataforma.

As medidas mostram que o ângulo de contato das amostras com 30 segundos de tratamento diminui até os 60° como ilustra a figura 42. A figura 43 mostra que após 90 segundos de tratamento, o ângulo de contato diminui até um valor próximo do 55°. É importante notar que a maior diminuição do ângulo de contato não ocorre com o maior tempo de tratamento, mais sim com uma menor separação do bocal da seringa com a amostra, cujos valores dos ângulo de contato estão ilustradas nas figuras 41 , 42 e 43.

Ionita e co-autores em seus experimentos, operam um jato de plasma com gás argônio com fluxo de 4,5 L/min, e frequência de 13,56 MHz. As amostras foram posicionadas a 2 mm a baixo do bocal da seringa e movimentadas com uma velocidade de 5 mm/s. Eles depois de fazer 100 exposições ao jato de plasma, conseguiram baixar o ângulo de contato do polietileno até 45° (Ionita 2009).



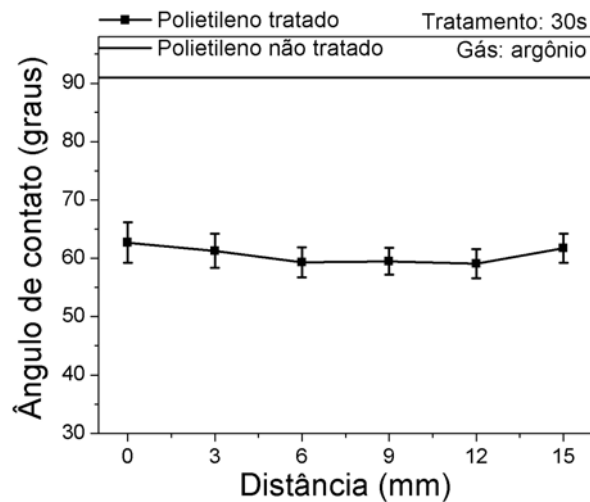


Figura 42: Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada de PE após 30 s de tratamento com jato de plasma de argônio com movimento da plataforma.

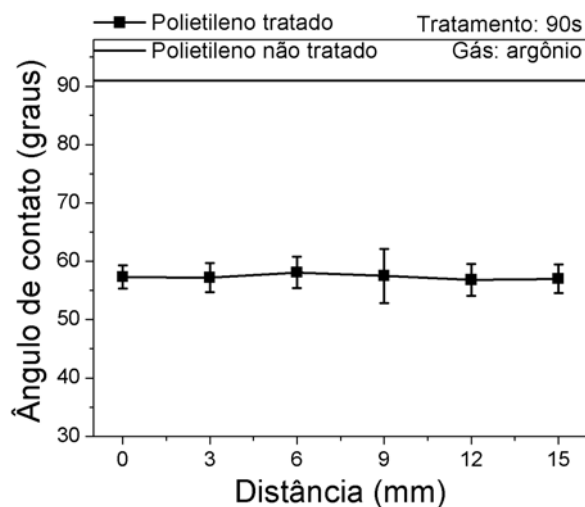


Figura 43: Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada de PE após 90 s de tratamento com jato de plasma de argônio com movimento da plataforma.

As medidas mostram que o ângulo de contato das amostras não varia muito com 15 segundos de tratamento e que não se recuperam após o processo de lavagem, como mostra a figura 44. Observa-se uma grande diferença entre amostras submetidas e não submetidas ao processo de lavagem. Para tempos de tratamento superiores a 15 segundos, a recuperação do ângulo de contato é alta. É importante lembrar que o ângulo de contato para uma amostra não tratada é próximo de  $91^\circ$ . A saturação da amostra é atingida com 30 segundos de tratamento e o ângulo de contato não varia muito para tempos de tratamento superiores a estes, como é mostrado também na figura 44.

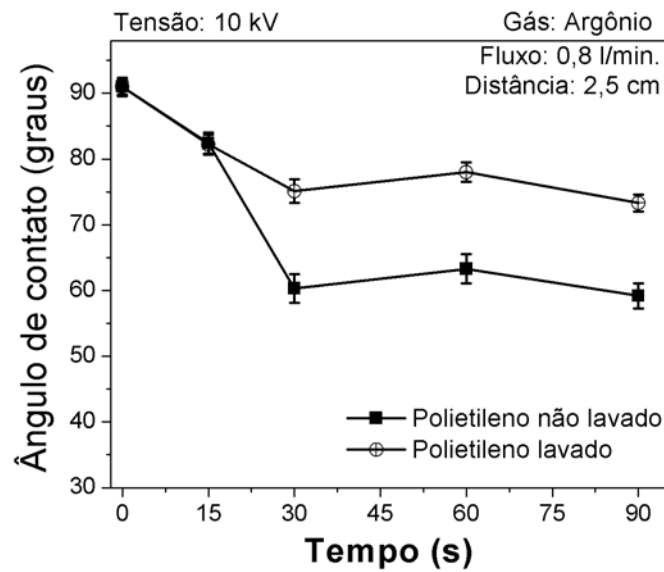


Figura 44: Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento do PE com e sem processo de lavagem.

É interessante observar que mesmo com uma pequena variação na distância da amostra ao bocal da seringa verifica-se a redução do ângulo de contato com o tempo cujos resultados estão mostrados na figura 45. A uma menor distância entre o bocal da seringa e a amostra, o plasma interage de maneira direta sobre a superfície do polietileno, ativando sua superfície a qual é mais susceptível a reagir com o oxigênio ativo ou com os polímeros oxigenados.

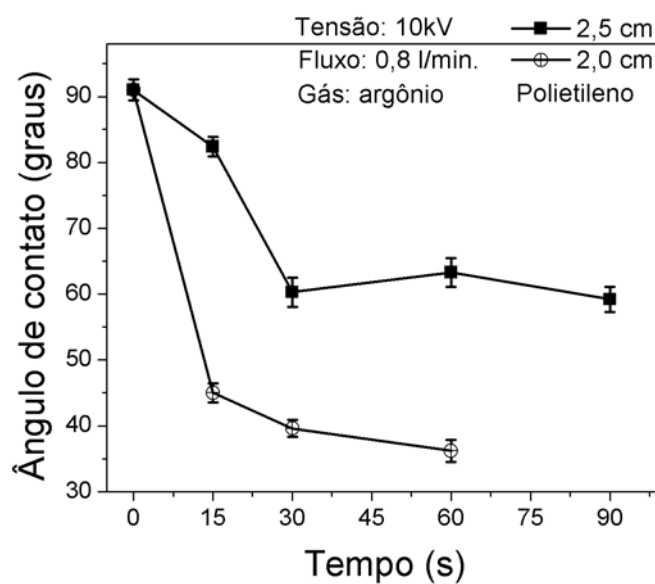


Figura 45: Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento para duas distâncias (d) entre o bocal da seringa e a plataforma porta-amostras.

Procuramos identificar de que são constituídos os grânulos que foram observados com o AFM e se as variações das topografias das amostras tratadas foram suficientes para afetar as medidas de ângulos de contatos ou se há outro fator que afeta a molhabilidade das amostras.

Nas mesmas condições experimentais B apresentadas na tabela 5 ou seja: frequência 37 kHz, tensão 10 kV, argônio com fluxo de 0,8 l/min, distância (d) 2,0 cm.

Por meio dos análises com o XPS verificou-se que o espectro de energia de ligação das amostras tratadas possui um pico correspondente a O 1s (533 eV) e que não está presente na amostra não tratada, como mostra a figura 46. As observações indicam que a superfície da amostra tratada foi oxidada, como resultado do tratamento com plasma.

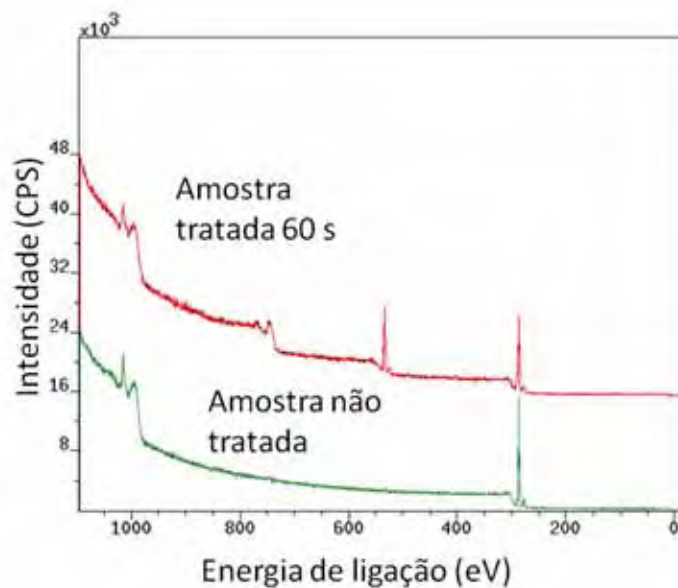


Figura 46: Espectro de energia de ligação das amostras: tratada e não tratada com plasma.

As figuras 47 e 48 mostram os espectros de energias de ligações C 1s das amostras não tratada e tratadas com plasma respectivamente evidenciando diferenças entre elas. Da amostra tratada pode-se observar a deconvolução do pico C 1s em os outros três picos, que são identificados na tabela 8 e indicam a presença de grupos oxigenados na superfície da amostra.

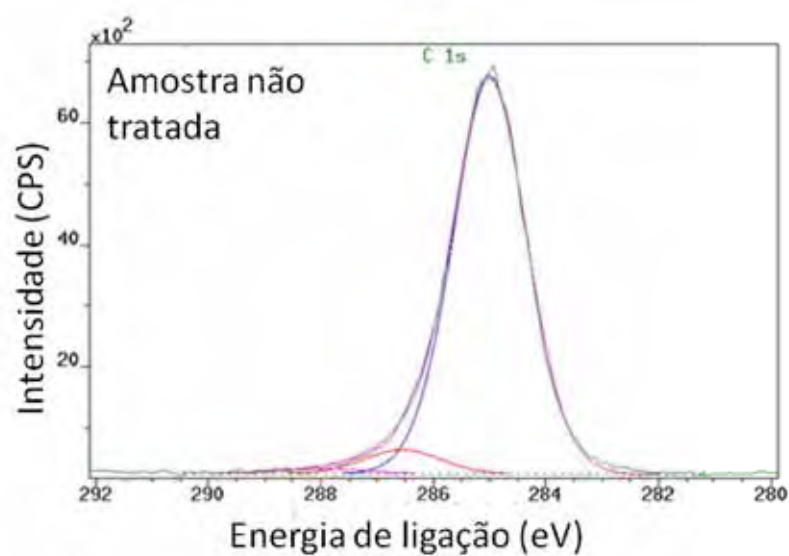


Figura 47: Pico C 1s da amostra não tratada.

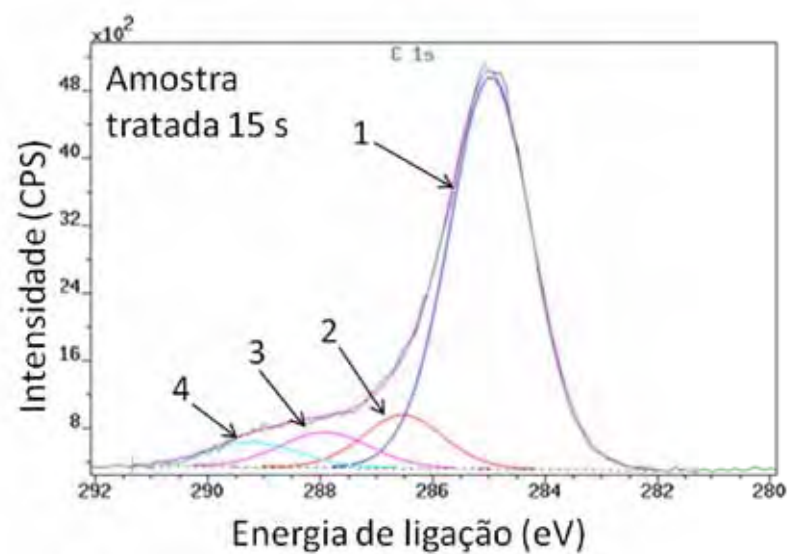


Figura 48: Variação na forma do pico C 1s da amostra tratada com plasma de argônio por 15 segundos.

Tabela 8: Energia de ligação do C 1s (Wang 2008; Wang 2012).

	No Pico	Energia de ligação (eV)	Designação
C 1s	1	285,0	C-C e C-H
	2	286,7	C-OH
	3	288,1	C=O
	4	289,5	O=C-OH

A figura 49 mostra a intensidade dos picos O 1s em amostras que foram lavadas. As intensidades aumentaram com o tempo de tratamento, o qual mostra o incremento da oxidação na superfície com o tempo de tratamento.

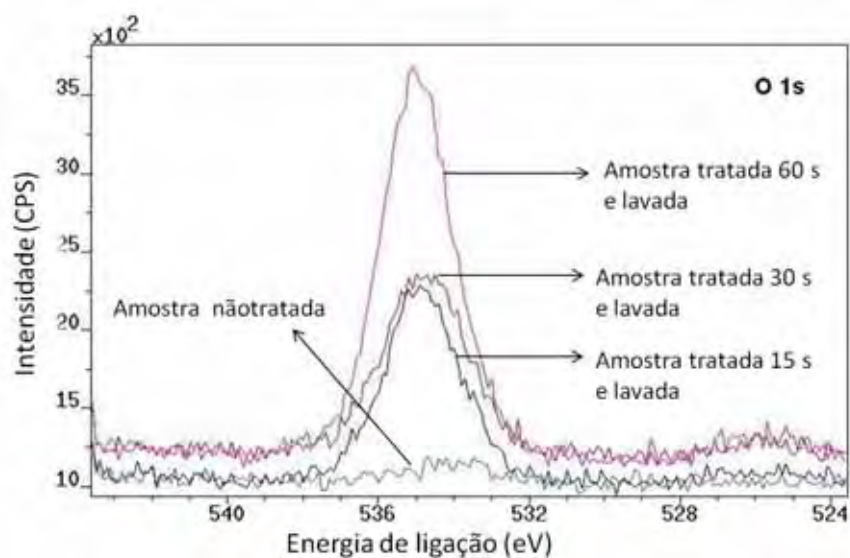


Figura 49: Intensidade do oxigênio nas amostras.

Na sequência são apresentados os resultados da análise feita com XPS para as amostras tratadas com plasma, os quais estão sumarizadas na tabela 9.

Tabela 9: Análises XPS da superfície do polietileno.

PE	tempo (s)	O (at%)	C (at%)	O/C	C4	C3	C2	C1
Não tratado	0	2	98	0,02	0,0	1,4	5,9	92,7
Tratado	15	17	83	0,20	4,4	4,7	10,0	80,9
Tratado e lavado	15	10	89	0,11		4,1	7,6	88,4
Tratado	30	23	77	0,30	5,4	7,5	10,1	77,0
Tratado e lavado	30	12	86	0,14		2,8	5,1	92,1
Tratado	60	27	73	0,37	7,4	6,1	15,7	70,9
Tratado e lavado	60	19	76	0,25		4,0	10,3	85,7

É importante lembrar que C1 corresponde a ligações C-C e C-H, C2 a C-O, C3 a O-C-O ou C=O e C4 grupos O=C-O. A tabela 9 mostra que após a lavagem das amostras, o material oxidado de baixo peso molecular (LMWOM) é eliminado. Os picos C 1s da amostra não tratada e as amostras tratadas e lavadas são parecidos, porém as últimas são oxidadas.

Observa-se que as variações na intensidade sobre os picos do O 1s estão relacionados com o tempo de tratamento com plasma (ambos aumentaram). No caso das amostras tratadas e lavadas pode-se notar que a intensidade resultante é intensa em comparação com a amostra não tratada.

É interessante notar que a componente C 4 do grupo O=C-OH está presente nas amostras tratadas com plasma, mas elas não estão presentes depois de lavadas (ou estão em quantidades que não podem ser detectados por XPS).

Também pode ser observado a mudança na forma dos picos C 1s os quais corroboram a oxidação da superfície pelo tratamento com plasma, bem como deconvolução dos picos do C1s em suas componentes C1 a C4.

A análise com XPS revelou que o oxigênio está presente em maior quantidade na superfície das amostras tratadas e esta quantidade aumenta com o aumento do tempo de tratamento, como mostra a figura 50.

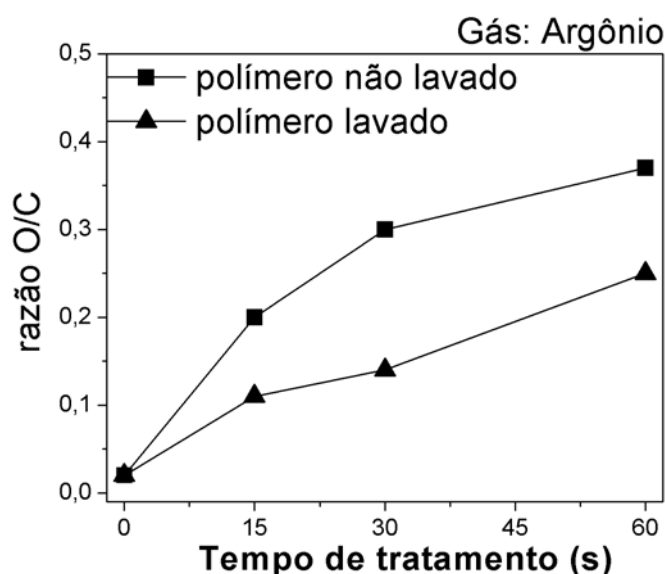


Figura 50: Variação da razão O/C com o tempo de tratamento do polímero com e sem processo de lavagem.

Na sequência são mostrados os resultados dos análises feitas com espectroscopia infravermelha por transformada de fourier (FTIR), realizadas em uma amostra tratada nas condições experimentais B da tabela 5 (frequência 37 kHz, tensão 10 kV, argônio com fluxo de 0,8 l/min, distância (d) 2,0 cm, tratamento de 60 s). Para comparação, também é apresentada FTIR de uma amostra não tratada.

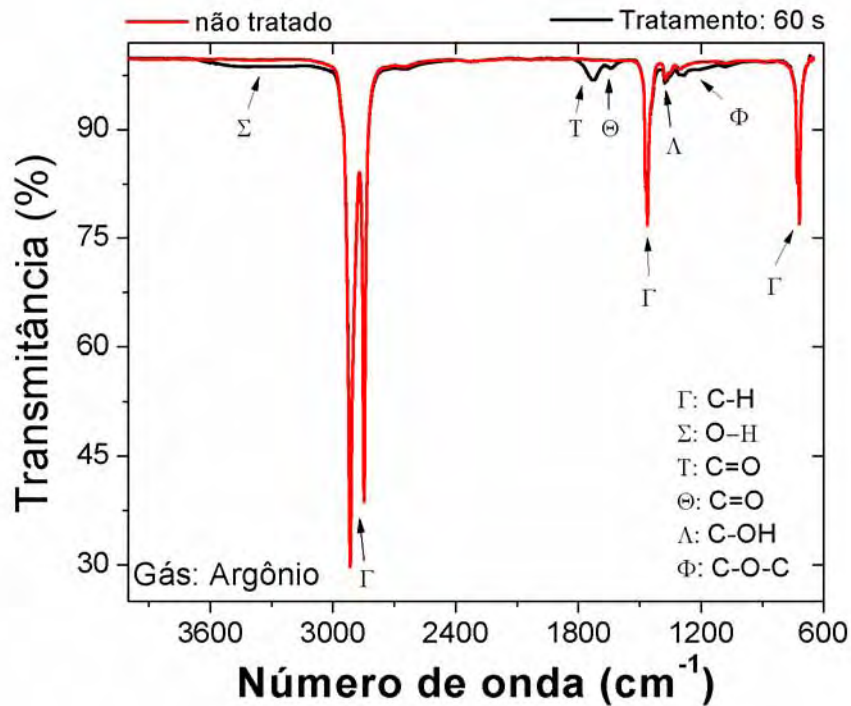


Figura 51: Espectros obtidos por FTIR de amostras de polietileno tratado e não tratado.

A figura 51 mostra a presença de diversos grupos funcionais oxigenados e hidrogenados, como cetona e ácido carboxílico. Os grupos funcionais identificados são apresentados na tabela 10, gerados na interação do plasma de argônio com o ar e a superfície do polietileno.

Tabela 10: Picos dos grupos funcionais (Gonzales 2010; Geyter 2008).

Γ	-C-H <sub>2</sub> -
Σ	O-H estiramento (C-OH)
T	-C=O- estiramento da cetona
Θ	-C=O- estiramento da ligação do hidrogênio com ácido carboxílico
Λ	O-H no plano de deformação (C-OH)
Φ	Estiramento assimétrico (C-O-C)

Por último, foi feita a análise do envelhecimento pós-tratamento da superfície em um grupo de amostras de polietileno, com a finalidade de observar a variação do ângulo de contato das amostras tratadas ao longo do tempo. A figura 52, mostra que o ângulo de contato tem uma recuperação máxima de 50°, alcançada no segundo dia pós-tratamento.

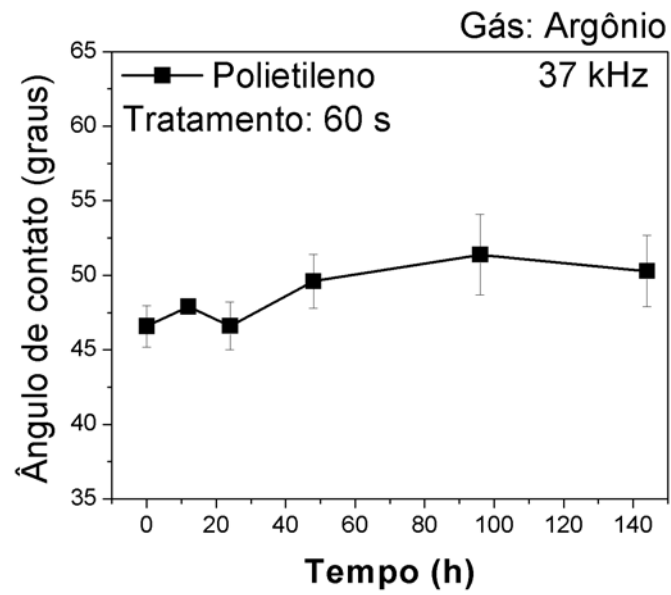


Figura 52: Envelhecimento do PE tratado por 60 s em jato de plasma.

A superfície do polietileno ao tentar atingir uma menor energia superficial ela libera alguns dos radicais oxigenados ao meio ambiente, outros radicais são difundidos no substrato da amostra e também pode ocorrer a reorientação das pequenas cadeias poliméricas oxidadas. Uma vez que a superfície consegue atingir a energia mínima, ela estabiliza-se.



### 5.3.2 Tratamento de superfícies de policarbonato PC

Foi feito o tratamento com jato de plasma de argônio em amostras de policarbonato nas condições experimentais A apresentados na tabela 5 ( frequência 37 kHz, tensão 10 kV, gás argônio com fluxo de 0,8 l/min, distância de 2,5 cm). As amostras foram movimentadas numa velocidade de 5 mm/s aproximadamente para tempos de tratamento de 5 s, 10 s, 30 s e 60 s.

As amostras, após serem tratadas, foram analisadas com o AFM com intuito de realizar uma análise da variação da morfologia de suas superfícies. A figura 53 apresenta a morfologia de superfície para uma amostra não tratada. Nas figuras 54 e 56 observa-se a formação de grânulos em suas superfícies após tratamento. Após a lavagem das amostras os grânulos diminuem de maneira considerável, como mostram as figuras 55 e 57. A análise com AFM sugere a presença de LMWOMs observados em forma de grânulos na superfície do policarbonato.

A tabela 11 mostra a variação da rugosidade do policarbonato com o tempo de tratamento. Para tempos de tratamento baixos a rugosidade é aumentada. Quando o tempo de tratamento é aumentado a rugosidade diminui. A rugosidade das amostras tratadas e lavadas tendem a apresentar valores próximos entre si, devido a remoção dos LMWOMs. A medida da rugosidade das amostras tratadas e lavadas a ser feitas por 30 e 60 segundos, não foi realizada, pois as amostras estavam muito curvadas.

Tabela 11: Rugosidade do policarbonato tratado com plasma de argônio.

Tempo (s)	Rugosidade da amostra tratada (nm)	Rugosidade da amostra tratada e lavada (nm)
0	1,56	1,56
5	4,01	2,57
10	3,58	2,16
30	2,10	
60	1,60	

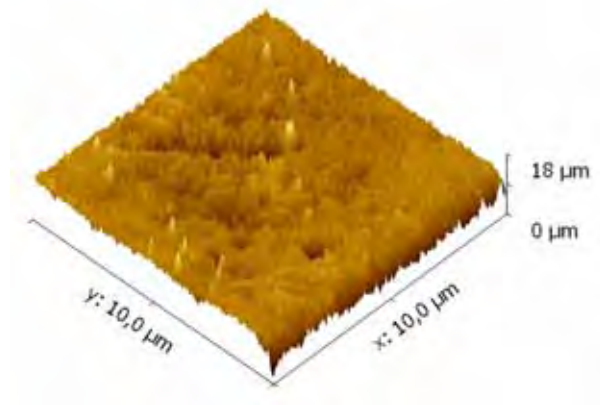


Figura 53: Imagen de AFM da amostra não tratada.

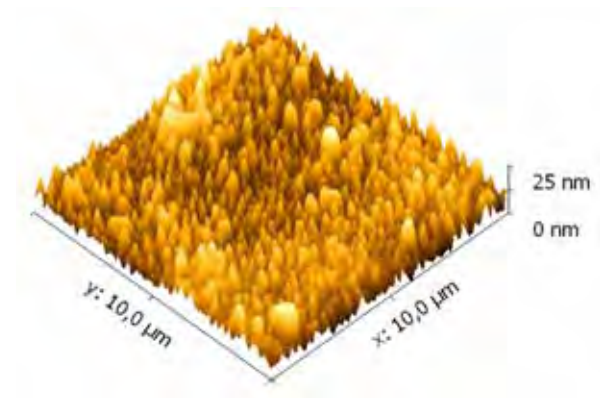


Figura 54: Imagen de AFM da amostra tratada por 10 s feita na condição A mostrada na tabela 5.

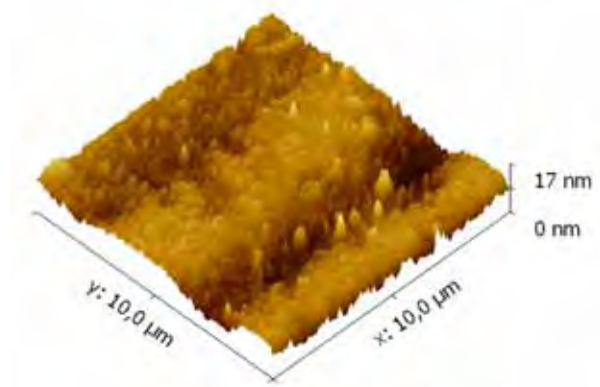


Figura 55: Imagen de AFM da amostra tratada por 10 s e lavada feita na condição A apresentada na tabela 5.

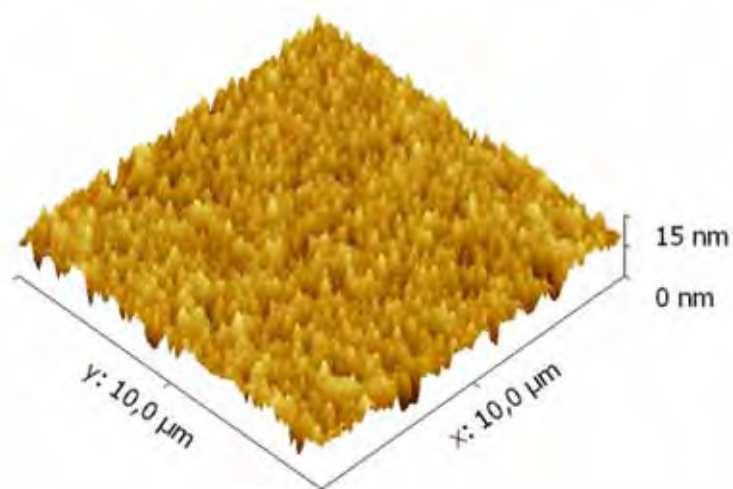


Figura 56: Imagem de AFM da amostra tratada por 60 s feita na condição A mostrada na tabela 5.

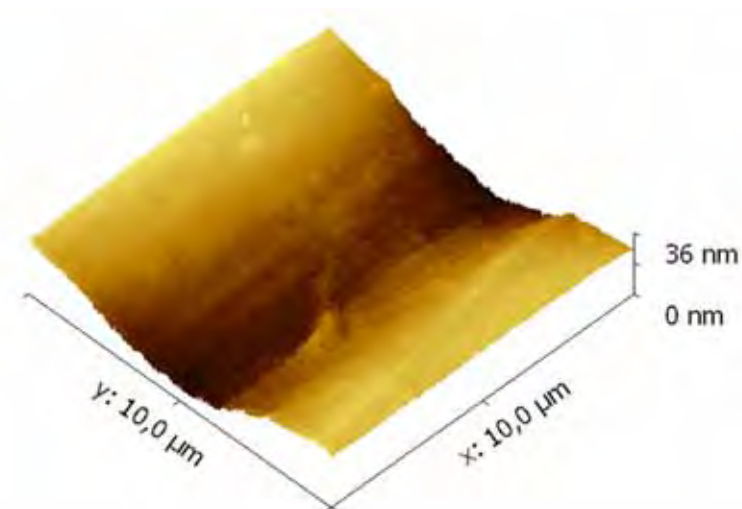


Figura 57: Imagem por AFM da amostra tratada por 60 s e lavada, feita na condição A mostrada na tabela 5.

Após o tratamento, foi feita a investigação do comportamento da variação do ângulo de contato na superfície do policarbonato. Uma comparação é realizada com amostras submetidas ou não ao processo de lavagem após o tratamento por plasma. Pode-se observar na figura 58, que o ângulo de contato diminui até 40 graus, aproximadamente com 15 segundos de tratamento, e recupera-se até quase seu valor de 70° depois de ser lavado. As figuras 59 e 60 mostram que o ângulo de contato do policarbonato atinge a saturação com 60 segundos de tratamento.

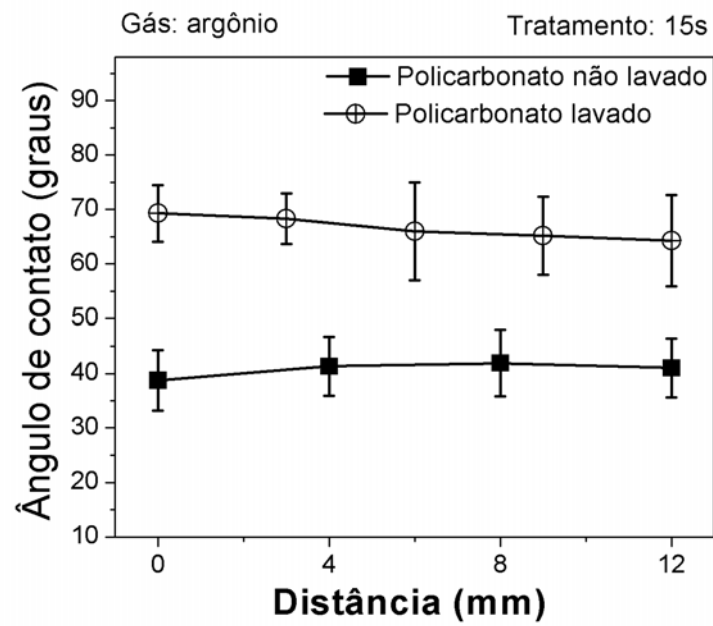


Figura 58: Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 15 segundos com jato de plasma.

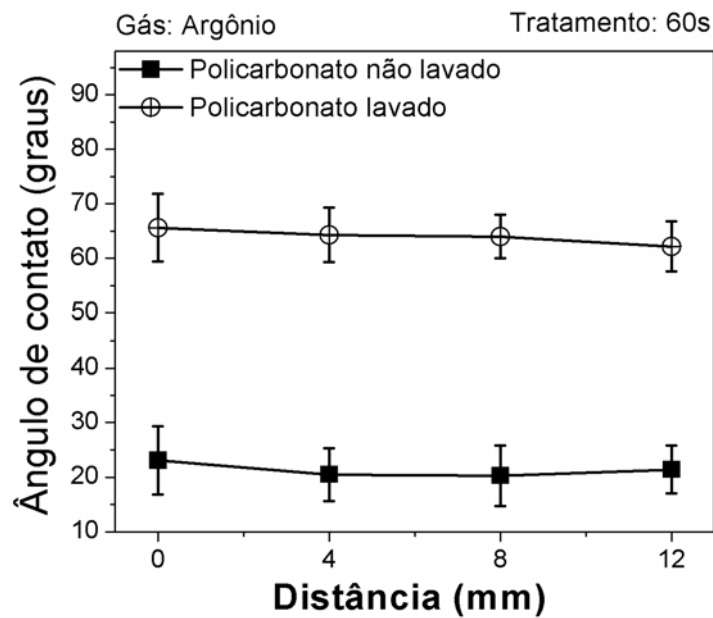


Figura 59: Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 60 segundos com jato de plasma.

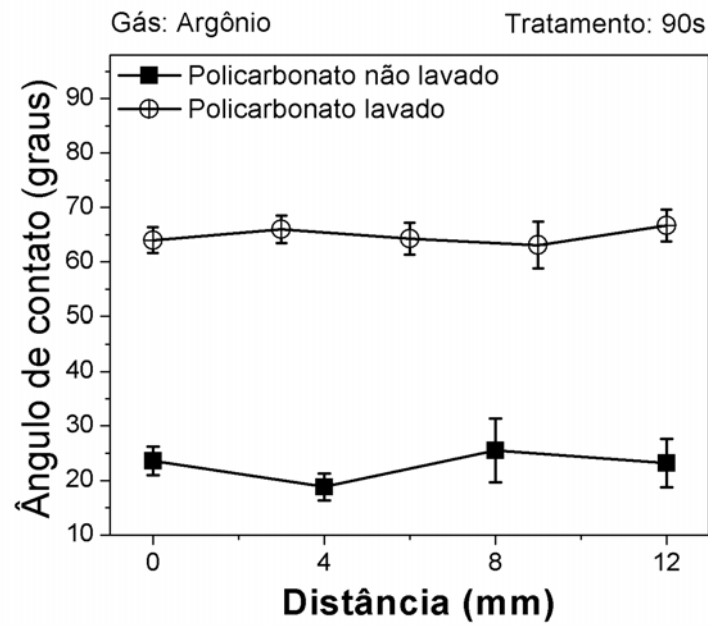


Figura 60: Variação do ângulo de contato com a distância ao longo da superfície da amostra tratada por 90 segundos com jato de plasma.

A figura 61 mostra como o ângulo de contato do polícarbonato varia com o tempo de tratamento. As amostras de polícarbonato tratadas por tempos diferentes e lavadas, apresentam ângulo de contato próximo a 70 graus.

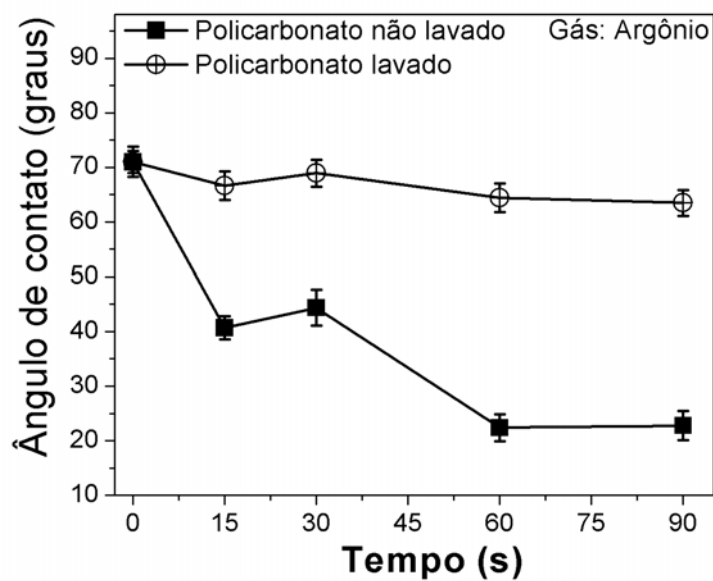


Figura 61: Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento com jato de plasma.

Foi observado que os grânulos formados no tratamento com plasma de argônio afetam de maneira macroscópica a superfície do policarbonato. Para conhecer a composição dos grânulos formados no tratamento com plasma foi feita a análise com XPS.

Foram tratadas um grupo de amostras nas condições experimentais A da tabela 5 ( 37 kHz, 10 kV, gás argônio com 0,8 l/min e distância de 2,5 cm) com movimento da plataforma. O tempo de tratamento foi de 20, 30, 60 e 90 segundos.

A análise XPS mostrou os espectros de energias de ligações das amostras tratadas e não tratadas. Neles, pode-se observar os picos correspondentes a O 1s (533 eV) e C 1s (285 eV). A amostra tratada apresentou picos O 1s pouco mais intensos em comparação com a amostra não tratada, como pode ser observado na figura 62.

A figura 63 mostra a deconvolução dos espectros C 1s das amostras tratada e não tratada. Nela podem ser identificadas as energias de ligações como amostra a tabela 12.

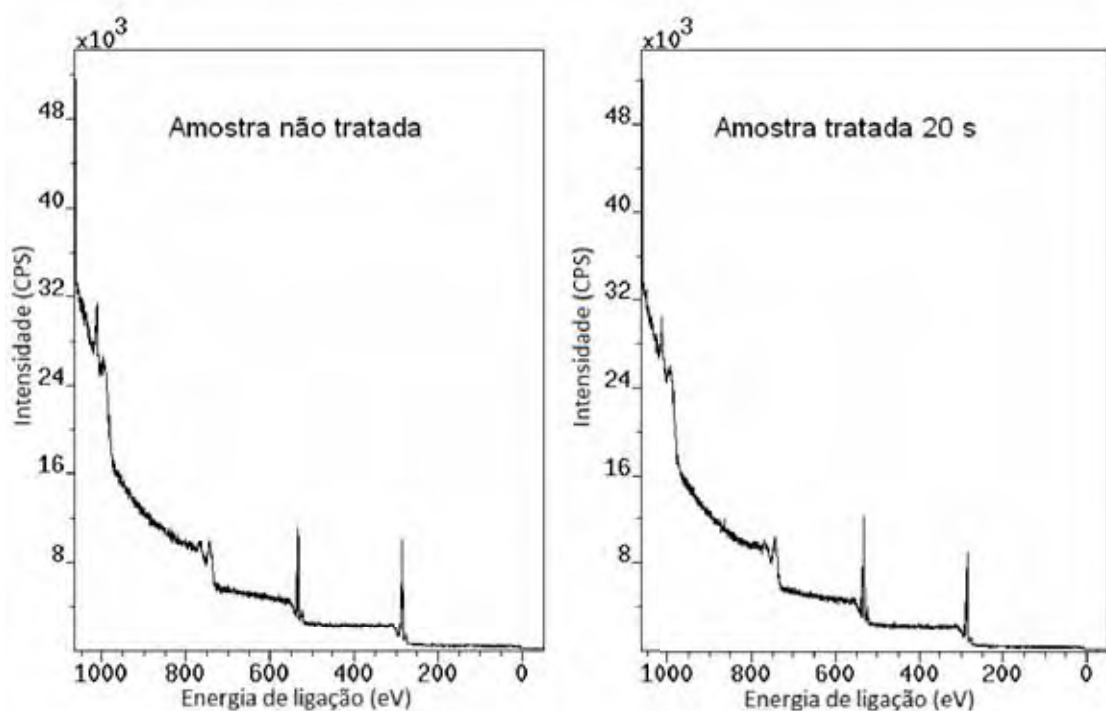


Figura 62: Espectro de energia de ligação da amostra tratada e não tratada.

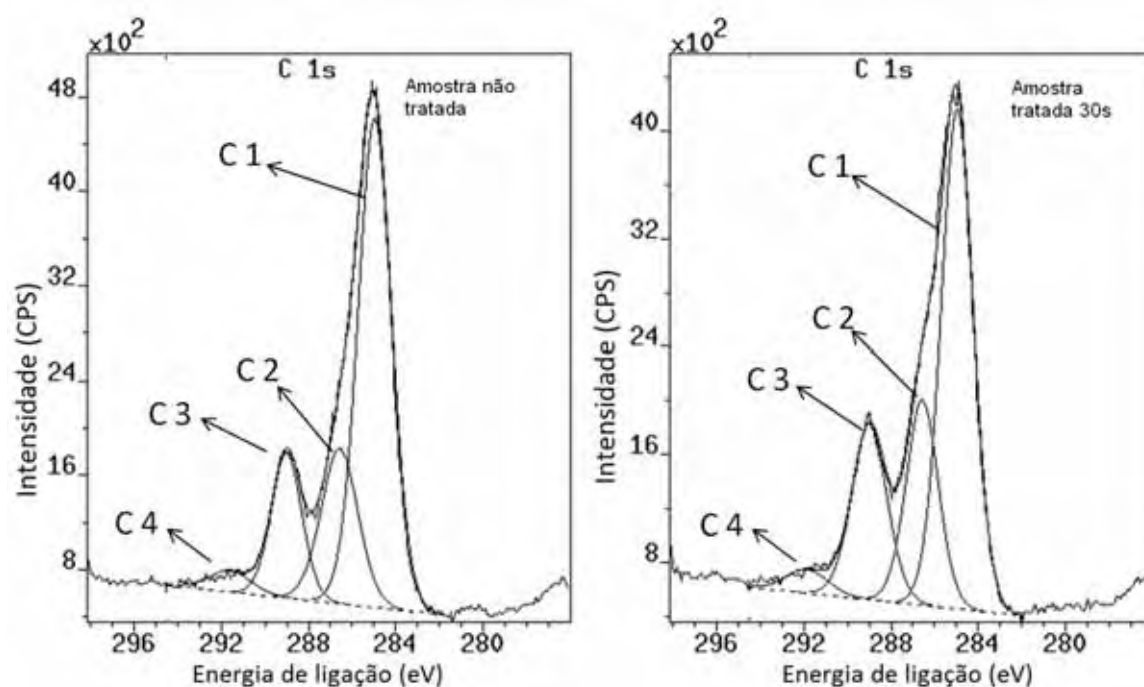


Figura 63: Deconvolução do espectro C 1s das amostras tratadas e não tratadas.

A tabela 12 mostra os valores da energia dos picos do espectro do carbono. O pico C 4 pode estar relacionado com a ligação  $\pi \rightarrow \pi^*$  devido a não saturação das ligações C=C.

Tabela 12: Espectro XPS da deconvolução do carbono C 1s (Gonzales 2008; Zhao 2010).

Pico	Energia de ligação (eV)	Grupo associado
C 1	285,0	C-C e C-H
C 2	286,6	C-O
C 3	289,0	O-C=O
C 4	291,6	$\pi - \pi^*$

A análise feita com o XPS, mostra ainda os percentagens atômicas da composição da superfície das amostras tratadas com plasma, que são sumarizadas na tabela 13. Ela indica que a amostra não tratada ( $t=0$  s), contém uma menor concentração de oxigênio em comparação com quaisquer das amostras tratadas e que, para tempos de tratamento maiores que 30 segundos, o aumento da concentração do oxigênio não é tão pronunciado. Isto pode indicar que o policarbonato tenha atingido a saturação.

Tabela 13: Composição atômica da superfície das amostras tratadas e não tratadas.

Tempo (s)	O (at%)	C (at%)	O/C
0	22,4	77,6	0,29
20	24,8	75,2	0,33
30	25,4	74,6	0,34
60	25,6	74,4	0,34
90	26,1	73,9	0,35

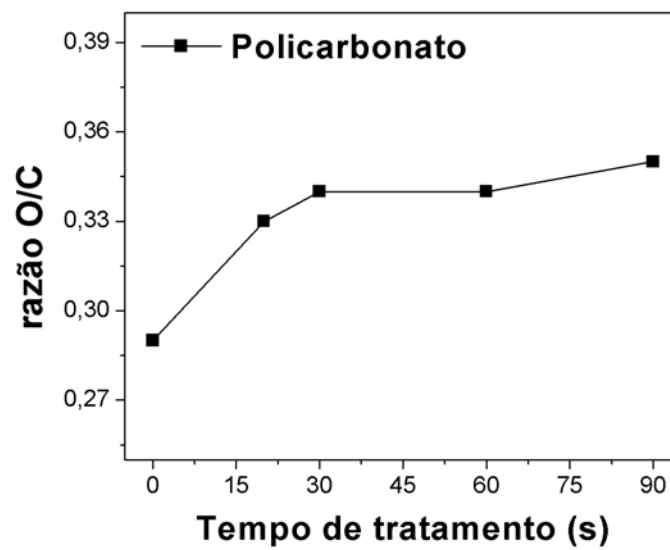


Figura 64: Variação da concentração de oxigênio relativa à concentração de carbono nas amostras com o tempo de tratamento com plasma de argônio.

A figura 64 mostra que a razão O/C apresenta um pequeno aumento com o tempo de tratamento com plasma. O aumento máximo é da ordem de 6%, confirmando efeitos do tratamento com plasma. O oxigênio incorporado ao policarbonato pode ser proveniente da umidade do ar, no processo de interação com o jato de plasma.



## 6 CONCLUSÃO

1. O comprimento da pluma do jato de plasma aumenta com o aumento do fluxo do gás. Por outro lado, quando o gás entra no regime turbulento o comprimento da pluma de plasma diminui com o aumento do fluxo de gás. O fluxo de gás para o qual é obtido o maior comprimento da pluma de plasma é 5,2 l/min para o hélio e 1,3 l/min para o argônio.
2. Para frequência constante observa-se que a tensão e a potência média tem uma relação linear. Para o caso da potência média em função da distância, entre a plataforma porta-amostras e o bocal do jato, a relação é exponencial.
3. O tratamento com jato de plasma alterou a topografia da superfície das amostras tratadas, nas quais foi observada a presença de grânulos após o tratamento. Isso está relacionado à mudança na rugosidade das amostras.
4. A distância entre o porta-amostras e o bocal do jato é um fator importante para o tratamento. Ela influi no tratamento da área tratada pelo jato de plasma e também nos valores dos ângulos de contato.
5. As análises FTIR e XPS mostraram que as superfícies dos polímeros contêm mais oxigênio após tratamentos. Foram identificados os grupos funcionais de cetona, hidroxila, carboxila e funcionais do álcool.
6. O XPS mostrou que as amostras tratadas e lavadas com água deionizada apresentaram uma diminuição do oxigênio na superfície, especificamente associados ao grupo carboxila. Isso está em concordância com a recuperação do ângulo de contato. Além disto, a análise por AFM mostrou que os grânulos na superfície dos polímeros tratados a plasma somem após à lavagem com água deionizada. Isso sugere que os grupos oxigenados foram localizados preferencialmente nos grânulos.
7. As amostras tratadas mostraram uma recuperação, que pode ser observada no aumento das medidas dos ângulos de contato após o tratamento. O ângulo de contato das amostras tratadas aumenta de 46 até 50 graus aproximadamente, valor este alcançado por volta de 48 horas após o tratamento. Após este tempo, o ângulo de contato se mantém aproximadamente constante.
8. Para um tratamento a plasma mais efetivo e mais uniforme os parâmetros ótimos de operação do sistema de jato de plasma são:
  - Tensão: 10 kV.
  - Frequência: 37 kHz.

- Fluxo de argônio: 0,8 l/min.
- Fluxo de hélio: 4 l/min.
- Distância bocal-porta amostras (d): 2 cm
- Tempo de tratamento: 60 segundos

Para um tratamento uniforme em grandes áreas sugerimos uma matriz de jatos de plasma em paralelo espaçados de 15 mm.

## 6.1 Trabalhos futuros

- Fazer novas medidas com da espectroscopia de emissão óptica, para conferir a presença do oxigênio excitado ou ionizado, assim como das moléculas oxigenadas.
- Determinar a temperatura do plasma dentro da seringa e na pluma de plasma por espectroscopia de emissão óptica.
- Realizar ensaios com jatos montados em paralelo para cobrir uma maior área da amostra e produzir resultados interessantes do ponto de vista tecnológico.
- Caraterizar jatos de plasma que operam com diferentes tipos de gases e com gases misturados (vapor de água, por exemplo).
- Realizar o tratamento de outros polímeros, materiais termossensíveis, cerâmicas e metais.
- Fazer tratamento em materiais biocompatíveis, incluindo tratamentos de esterilização de bactérias, que apresentam grande interesse na industria biomédica.

# Referências Bibliográficas

Acker, F. E.; Penney, G. W. **Some experimental observations of the propagation of streamers in "low field" regions of an asymmetrical gap**, Journal of applied physics, Vol. 40, p. 2397-2400, 1969.

Bárdos, L.; Baránkova, H. **Plasma Processes at Atmospheric and Low Pressure**, Vacuum, Vol 83,p. 522-527, 2009.

Barros, C. M. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering**, São José dos Campos, Brasil, Tese Doutorado do Curso de pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, 2011.

Beake, B. D.; Ling, J. S. G. and Leggett, G. J.; **Correlation of friction, adhesion, wettability and surface chemistry after argon plasma treatment of poly (ethylene terephthalate)**, J. Mater. Chem., Vol 8, p. 2845-2854, 1998.

Bellan, P. M. **Fundamentals of plasma physics**, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

Bogaerts, A.; Neyts, E.; Gijbels, R.; Mullen, J. **Gas Discharge Plasma and their Applications**, spectrochimica Acta Part B, vol. 57, p. 609-658, 2002.

Boss, C. B. and Fredeen K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, The Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.,1997

Chang, j.; Lawless, P. A.; and Yamamoto, T. **Corona Discharge Processes**, IEEE Transaction on Plasma Science, Vol. 19, No. 6, 1991.

Chen, L. et al. **The Atmospheric Pressure air Plasma jet With a Simple Dielectric Barrier**, Thin Solid Films, Vol. 521 p. 226-228, 2012.

Dawson, G. A. and Winn, W. P. **A model for streamer propagation**, Z. phys, Vol. 183, p. 159-171, 1965.

Drnovska, H. et al. **Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment**, Colloid Polym. Sci, Vol. 281(11), p. 1025, 2003.

Fridman, A. **Plasma Chemistry**, Cambridge University Press, new York, 2008.

Geyter, N.; Morent, R. and Leys, C. **Surface Characterization of Plasma-modified Polyethylene by Contact Angle Experiments and ATR-FTIR Spectroscopy**, Surf. Interface Anal, Vol. 40, p. 608-611, 2008.

Gonzales II, E. et al. **Remote Atmospheric Plasma Activation of Surfaces of Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Naphthalate**, Langmuir, Vol. 24, p. 12636-12643, 2008.

Gonzalez II, E. and Hicks, R. F. **Surface Analisis of polymers Treated by Remote Atmospheric Pressure Plasma**, Langmuir, Vol. 26(5), p. 3710-3719, 2010.

Gotoh, K. et al. **Surface Modification of PET Films by Atmospheric Pressure Plasma Exposure with Three Reactive Gas Sources**, Colloid and Polym Sci, Vol 290, p. 1005-1014, 2012.

Hao, Z. and Ji, s. **Study on the Influence of Dielectric Barrier Materials on the Characteristics of Atmospheric Plasma Jet in Ar**, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, Vol. 40, N. 11, 2012.

Harry, J. **Introduction to Plasma Technology**, WILEY-VCH Verlag GmVH and Co.,Alemanha, 2010.

Hwang, Y. Y. **Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile Polymer Substrates**, Raleigh, USA, Dissertação (doutorado em Física), state university of north carolina, School of Fiber and

Polymer Science, 2003.

Ionita, E. R. et al. **Small Size Plasma Tools for Material Processing at Atmospheric Pressure**, Applied Surface Science, Vol.255, p. 5448-5452, 2009.

Kim, D. B. et al. **Comparative Study of Atmospheric Pressure Low and Radio Frequency Microjet Plasmas Produced in a Single Electrode Configuration**, Applied Physics Letters, Vol. 91, 151502, 2007.

Kogelschatz, U. **Dielectric-Barrier Discharge: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications**, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, N. 1, 2003.

Laimer, J.; Stori, H. **Recent Advances in the Research on Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jets**, Plasma Processes and polymers, Vol. 4, P. 266-274, 2007.

Langmuir I., **Electrical discharges in gases at low pressures**, Zeit. Physik, 46, 271, 1927.

Lieberman, M. A. and Lichtenberg, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**, John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.

Lu, X. and Laroussi, M. **Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses**, Journal of Applied Physics, 100, 063302, 2006.

Merican, N. B. et al. **Experimental investigations of plasma bullets**, J. Phys. D: Appl. Phys, Vol 42, 055207, 2009.

Meyer, E. **ATOMIC FORCE MICROSCOPY**, Progress in Surface Science, Vol. 41, p.3-49, 1992.

Meyers, R. A. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, Academic Press, 2001.

Mirau, P. A. et al. **Encyclopedia of Physical Science and Technology: Polymers**, Academic Press, Inc, San Diego, 2001.

Nacente, P. A. P. **Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 17, N 1, 1998.

Naidis, G. V. **Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jet**, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol 43, 402001, 2010.

Nehra, V.; Kumar, A. and Dwivedi, H. K. **Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources**, International Journal of Engineering, Vol. 2, p. 53-68, 2008.

O'Neill, F. T. et al. **Generation of Active Species in a Large Atmospheric-Pressure Plasma Jet**, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 40, N 11, 2012.

Ospina R. O. **Producción y Caracterización de una Bicapa W/WC por la Técnica Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma**, Manizales, Colombia, Dissertação (Mestrado em Física), Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2011.

Qian, M. et al. **Dual- power electrodes atmospheric pressure argon plasma jet: Effect of driving frequency (60-130 kHz) on discharge characteristics**, Thin Solid Films, vol. 521, p. 265-269, 2012.

Raizer, Y. P. **GAS DISCHARGE PHYSICS**, Springer - Verlag, New York, 1991.

Reece, J. R. **Industrial Plasma Engineering Volume 1: Principles**, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bodmin Cornwall, 1995.

Reece, J. R. **Industrial Plasma Engineering Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing**, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bodmin Cornwall, 2001.

Ribeiro A. L. S. **Estudo de Polímeros Comerciais Tratados a Plasma em Pressão Atmosférica**, Guaratinguetá, Brasil, Dissertação (mestre em Física), Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física, 2010.

Santos, D.C.R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**, Guaratinguetá, Brasil, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica Projetos e Materiais), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2004.

Sarani, A. et al. **Surface Modification of Polypropylene with Atmospheric Pressure Plasma Jet Sustained in Argon and an Argon/ Water Vapour Mixture**. Applied Surface Science, Vol. 257 p. 8737-8741, 2011.

Savéliev, I. V. **Curso de física general** Ed MIR, Moscu, 1984.

Shenton, J. and Stevens, G. C. **Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments**, J. Phys. D: Appl. Phys, Vol. 34, p. 2761-2768, 2001.

Shi, J.; Zhong, F. and Zhang, J. **A Hipersonic plasma bullet train traveling in an atmospheric dielectric-barrier discharge jet**, Physics of Plasma, Vol 15, 013504, 2008.

Smirnov, B. M. **Physics of Ionized Gases**, Jhon Wiley and Sons, New York, 2001.

Smith, B. C. **FUNDAMENTALS OF FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY**, Taylor and Francis Group, United States of America, 2011.

Szili, E. J. et al. **Controlling the Spatial Distribution of Polymer Surface Treatment Using Atmospheric-Pressure Microplasma Jet**, Plasma Processes and Polymers, Vol. 8 p. 38-50, 2011.

Teixeira, G.A.P. **Caraterização Topográfica e Estrutural de Filmes Poliméricos Provenientes de Acetileno ( $C_2H_2$ ) Depositados a Plasma Sobre Substratos Lisos e Rugosos**, Guaratinguetá, Brasil, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2003.

Teixeira, J.C. **Estudo de Plasma Polimerizantes por Espectroscopia Óptica de Emissão Actinométrica**, Guaratinguetá, Brasil, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 1996.

Tendero, C. et al. **Atmospheric Pressure Plasma: A review**, Spectrochimica Acta Part B, V.61, p. 2-30, 2006.

Topala, I.; Dumitascu N. and Dimitriu, D. **Experimental and Theoretical Investigations of Dielectric-Barrier Plasma Jet in Helium**, IEEE Transactions on plasma science, Vol. 40, No. 11, 2012.

Tsai, T. C. and Staack, D. **Low-temperature Polymer Deposition in Ambient Air Using a Floating-electrode Dielectric Barrier Discharge Jet**, Plasma process. Polym., Vol. 8, p. 523-534, 2011.

Walsh, J. L. et al. **Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet**, J. Phys. D: Appl. Phys, 43, 075201, 2010.

Wagner, H. E. et al. **The Barrier Discharge: Basic Properties and Applications to Surface Treatment**, Vacuum, Vol. 71, p. 417-436, 2003.

Wang C. and Qiu, Y. **Study on Wettability Improvement and its Uniformity of Wool Fabric Treated by Atmospheric Pressure Plasma Jet**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 123, p. 1000-1006, 2012.

Wang, C. X. et al. **Influence of Atmospheric Pressure Plasma Treatment Time on Penetration Depth of Surface Modification into Fabric**, Applied Surface Science, Vol. 254, P. 2499-2505, 2008.

Wolter, M. et al. **Atmospheric Pressure Plasma Jet for Treatment of Polymers**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 37, p. 730-734, 2009.

Yao, Y. X. et al. **Chemical machining of Zerodur Material with atmospheric pressure plasma jet**, Manufacturing Technology, Vol 59, p. 337-340, 2010.

Zhao, B. and et al. **Surface Functionalization of Vertically-aligned Carbon Nanotube Forests by Radio-frequency Ar/O<sub>2</sub> Plasma**, Carbon, Vol. 50, p. 2710-2716, 2010.