

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

**Aplicação de jatos de plasma frio no formato de funil no tratamento superficial de amostras
poliméricas**

Guaratinguetá

2022

Bruno Henrique da Silva Leal

Aplicação de jatos de plasma frio no formato de funil no tratamento superficial de amostras poliméricas

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Física

.

Orientador: Profº Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Guaratinguetá

2022

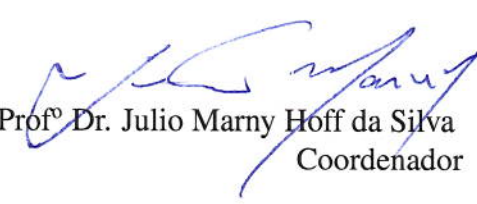
L435a	Leal, Bruno Henrique da Silva Aplicação de jatos de plasma frio no formato de funil no tratamento superficial de amostras poliméricas / Bruno Henrique da Silva Leal – Guaratinguetá, 2022. 60 f : il. Bibliografia: f. 53-55 Trabalho de Graduação em Física (Bacharelado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2022. Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov 1. Jato de plasma. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Polímeros. I. Título. CDU 533.9
-------	--

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

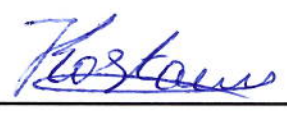
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "BACHAREL EM FÍSICA "

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
FÍSICA

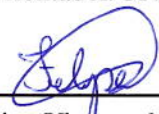


Profº Dr. Julio Marny Hoff da Silva
Coordenador

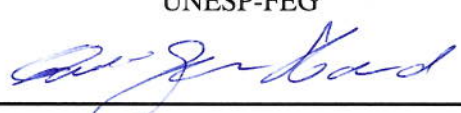
BANCA EXAMINADORA:



Profº Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Orientador/UNESP-FEG



Dr. Felipe Vicente de Paula Kodaira
UNESP-FEG



Profº Dr. Roberto Yzumi Honda
UNESP-FEG

Março , 2022

DADOS CURRICULARES

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

NASCIMENTO 10/06/1999 - Cachoeira Paulista / SP

FILIAÇÃO Luciano Augusto Leal
Luciani dos Santos Silva

2017 / 2020 Graduação em Bacharelado em Física
Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe e irmãs, Luciani, Ingrid e Larissa, que sempre me apoiaram, aturaram e aconselharam nos momentos mais difíceis durante a graduação. A meu pai, Luciano, pelo apoio financeiro e psicológico, sem o qual não chegaria a ser quem sou hoje.

A meu orientador, Prof. Dr. Konstantin G. Kostov, por ter me aceitado como seu aluno, me guiando nos estudos sobre plasma e compartilhando um pouco de seu vasto conhecimento.

A todos meus companheiros de laboratório, em especial a Felipe e Taiana, que me auxiliaram praticamente em todo meu aprendizado no laboratório, além de ajudarem na obtenção dos meus dados.

A todos meus amigos de graduação, em especial a Mathias, Vitor, Douglas e Ravena, por todo companheirismo e suporte durante toda a graduação. A meus amigos de Cachoeira Paulista, Breno, Paulo, Marco e Gabriel, que sempre estiveram comigo nos momentos mais difíceis.

A todas as pessoas que me incentivaram, ajudaram, aconselharam e conviveram durante o período de graduação.

*“Aquele que tem porque viver
pode aguentar quase qualquer coisa”
(Nietzsche)*

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas modificações de polímeros industriais por um jato de plasma atmosférico no formato de funil, para tanto, as superfícies dos materiais foram caracterizadas antes e após tratamentos com diferentes durações. A exposição ao plasma acarreta modificações de naturezas físicas e químicas sobre a superfície do material, o que impacta diretamente as propriedades superficiais dos material, tais como a molhabilidade e a energia superficial, mas mantém as propriedades volumétricas intactas. Foram obtidas as características elétricas do sistema, corrente e carga transportada. Através da carga e da tensão aplicada, o método das figuras de Lissajous foi usado para determinar potência da descarga, assim possibilitando o cálculo da dose de cada tratamento. A alteração da molhabilidade dos materiais foi estudada pela técnica da gota séssil com auxílio de um goniômetro, ainda por intermédio dessa foi possível inferir a homogeneidade do tratamento assim como o comportamento do envelhecimento das amostras em longos períodos de armazenamento após a exposição ao plasma. As estruturas moleculares das amostras foram analisadas por espectroscopia infravermelha, mostrando que a exposição ao plasma gerado no reator ocasionou baixas alterações químicas na superfície.

PALAVRAS-CHAVE: Jato de plasma. Molhabilidade. Espectroscopia do infravermelho. Tratamento de polímeros.

ABSTRACT

In the present work, modifications of industrial polymers were studied by an atmospheric plasma jet in funnel shape, for which the surfaces of the materials were characterized before and after treatments with different durations. Exposure to plasma causes physical and chemical changes on the surface of the material, which directly impacts the surface properties of the material, such as wettability and surface energy, but keeps the intact volumetric properties. The electrical characteristics of the system, current and charge transported, were obtained. Using the charge and applied voltage, the Lissajous figure method was used to determine the discharge power, thus enabling the dose for each treatment to be calculated. The alteration of the wettability of the materials was studied by the sessile drop technique with the aid of a goniometer, and by means of this it was also possible to infer the homogeneity of the treatment as well as the aging behavior of the samples over long periods after exposure. The molecular structures of the samples were analyzed by infrared spectroscopy, showing that the exposure to the plasma generated in the reactor caused low chemical alterations on the surface.

KEYWORDS: Plasma jet. Wettability. Infrared spectroscopy. Polymer treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Classificações de plasma conforme a temperatura e densidade eletrônica	20
Figura 2	Variação da temperatura do gás T_g e a temperatura dos elétrons T_e com a pressão	23
Figura 3	Curva V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua.	24
Figura 4	Avalanche de Townsend no gap	25
Figura 5	Configuração da descarga corona com configuração de eletrodos ponta-plano .	26
Figura 6	Configurações de Reatores DBD	27
Figura 7	Diagrama esquemático de jatos dois jatos de plasma com foto do jato em operação: (a) Jato com campo elétrico transversal e (b) Jato com campo elétrico paralelo a vazão do gás	28
Figura 8	(a) Esquemático do reator, (b) Reator em operação	29
Figura 9	Figura de Lissajous típica para um reator DBD de placas planas	32
Figura 10	Diferente possibilidade de interação entre um fluido e uma superfície	32
Figura 11	Medição do ângulo de contato	33
Figura 12	Tipos de vibrações possíveis em uma molécula de CH_4	35
Figura 13	Esquemático de FTIR	35
Figura 14	Propagação de um feixe luminoso pelo mecanismo de ATR	36
Figura 15	Estruturas químicas dos polímeros: (a) PEAD, (b) PP	37
Figura 16	Foto dos equipamentos utilizados para geração do jato: (a) fonte MINIPULS 4, (b) Controlador de fluxo Thoribo, (c) osciloscópio digital TDS 2024B - Tektronix, (d) gerador de sinais Rigol DG 1012.	38
Figura 17	Sistema experimental	39
Figura 18	Equipamento para limpeza das amostras: (a) banheira ultrassônica, (b) estufa térmica	39
Figura 19	Amostra de PEAD e PP após o tratamento	40
Figura 20	Sinal de tensão da fonte	41
Figura 21	Sinal da corrente e tensão	42
Figura 22	Comportamento da carga transportada e tensão	42
Figura 23	Goniômetro Ramé-Hart 300-F1	43
Figura 24	FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer	43
Figura 25	Figura de Lissajous do tratamento	44
Figura 26	Ângulo de contato pelo tempo de tratamento do PEAD	45
Figura 27	Ângulo de contato pelo tempo de tratamento do PP	46
Figura 28	Caracterização superficial do ângulo de contato do PEAD	47
Figura 29	Caracterização superficial do ângulo de contato do PP	47
Figura 30	Espectro no infravermelho do PEAD	48
Figura 31	Espectro no infravermelho do PP	49
Figura 32	Ângulo de contato médio das amostras de PEAD após o tratamento	50

Figura 33	Ângulo de contato médio das amostras de PP após o tratamento	50
Figura 34	Amostra de PP tratada com jato pontual após a medição do angulo de contato .	56
Figura 35	Caracterização superficial do ângulo de contato da superfície do PEAD tratado por um jato pontual	57
Figura 36	Caracterização superficial do ângulo de contato da superfície do PP tratado por um jato pontual	57
Figura 37	Espectro do infravermelho do PEAD tratado com jato pontual	58
Figura 38	Espectro do infravermelho do PP tratado com jato pontual	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de ligações moleculares	30
Tabela 2 – Tipo de transições de energia em cada região do espectro eletromagnético	34
Tabela 3 – Densidade de energia (J/mm^2) da área da saída do reator em formato de funil . .	44
Tabela 4 – Alteração percentual da molhabilidade pelos diferente tempos de tratamento do PEAD	45
Tabela 5 – Alteração percentual da molhabilidade pelos diferentes tempos de tratamento do PP	46
Tabela 6 – Retorno percentual conforme o tempo de tratamento do PEAD	51
Tabela 7 – Retorno percentual conforme o tempo de tratamento do PP	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
PP	Polipropileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
FTIR	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflexão total atenuada
APPJs	Jatos de plasma a pressão atmosférica
DBD	Descarga por barreira dielétrica
WCA	Ângulo de contato
LMWOM	Materiais oxidados de baixo peso molecular
DDP	Diferença de potencial
RF	Rádio frequência
DC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada

LISTA DE SÍMBOLOS

T_V	Temperatura de transição vítrea
T_f	Temperatura de fusão
Q	Carga transportada
V_c	Tensão aplicada
C	Capacitância
P	Potência dissipada
f	Frequência da corrente alternada
A	Área da figura de Lissajous
γ_{SL}	Tensão da superfície do sólido com o líquido
γ_{SV}	Tensão da superfície do sólido com valor
γ_{LV}	Tensão da superfície do líquido com o vapor
θ	Ângulo de contato
N_e	Número de elétrons
N_i	Número de íons
λ_d	comprimento de Debye
ϵ_0	Permissividade elétrica do meio
T_e	Temperatura eletrônica
n_e	Densidade eletrônica
ω_{pe}	frequência do plasma
e	Carga fundamental
m_e	Massa eletrônica
E_{CM}	Energia cinética média
k	Constante de Boltzmann
T_g	Temperatura do gás
T_i	Temperatura dos íons

T_0	Temperatura das partículas neutras
E	Energia de um fóton
h	Constante de Planck
ν_f	Frequência do fóton
η	grau de ionização
n_e	densidade eletrônica
n_i	densidade dos íons positivos
n_{ti}	densidade de todos os íons
n_a	densidade da espécie atômica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	PLASMA: CONCEITOS E DEFINIÇÕES	20
2.1.1	Definição	20
2.1.2	Parâmetros do reator	21
2.1.3	Classificação	22
2.2	DESCARGAS ELÉTRICAS ATMOSFÉRICAS E DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO DE PLASMA	24
2.2.1	Descarga corona	25
2.2.2	Descarga com barreira dielétrica	26
2.2.3	Jatos de Plasma em pressão atmosférica	27
2.2.4	Jato de plasma no formato de funil	28
2.3	POLÍMEROS E TERMOPLÁSTICOS	29
2.4	INTERAÇÃO DO PLASMA COM POLÍMERO E RECUPERAÇÃO HIDROFÓ- BICA	30
2.4.1	Interação do plasma com polímero	30
2.4.2	Recuperação hidrofóbica	31
2.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO JATO	31
2.5.1	Caracterização elétrica do jato	31
2.5.2	Ângulo de contato	32
2.5.3	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier	33
2.5.3.1	Espectroscopia do infravermelho	33
2.5.3.2	Espectrômetro e acessório de reflexão total atenuada (ATR)	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	MATERIAIS	37
3.2	SISTEMA EXPERIMENTAL	37
3.3	METODOLOGIA	39
3.3.1	Lavagem das amostras	39
3.3.2	Tratamento	40
3.3.3	Caracterizações	41
3.3.3.1	Caracterização elétrica	41
3.3.3.2	Molhabilidade	41
3.3.3.3	Espectroscopia do infravermelho	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1	Caracterização elétrica	44
4.2	Análise da molhabilidade	45
4.3	Análise da espectroscopia do infravermelho	48
4.4	ENVELHECIMENTO	49
5	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICE A – TRATAMENTO COM JATO PONTUAL	56
A.1	Molhabilidade	56
A.2	Espectroscopia do infravermelho	58
	ANEXO A – ALGUMAS POSSÍVEIS REAÇÕES DOS CONSTITUINTES DO PLASMA EM SEU VOLUME	60

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais altamente utilizados na indústria, parte de sua importância comercial deve-se às ótimas propriedades físicas, como boa resistência mecânica e baixa massa específica. Contudo uma grande gama desses materiais possuem baixa energia superficial, o que afeta propriedades superficiais como a molhabilidade e a adesão (ALONSO; BAUTISTA, 2010).

O polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) são termoplásticos muito utilizados na indústria e no comércio. Eles estão presentes em uma grande variedade de produtos como: embalagens, baldes, potes, brinquedos, caixa d'água e garrafas. Devido às propriedades superficiais, o PEAD e o PP apresentam resistência a processos de acabamento e de fixação, como a galvanização e a colagem, assim exigindo a utilização de tratamentos prévios (MADDAH, 2016; COUTINHO; MELLO; LUIZ, 2003).

Diversos tratamentos superficiais permitem o melhor aproveitamento de tais materiais como a corrosão química e a modificação por radiação. Dentre as mais promissoras técnicas para alterações superficiais, a modificação por aplicação de plasma atmosférico vem recebendo enorme destaque, visto que ela é um processo "verde" e tem se tornado cada vez mais rentável em escala industrial (VETTER et al., 2005; GRÜN, 1993; CHEN et al., 2016).

É considerado plasma um gás completamente ou parcialmente ionizado, macroscopicamente neutro e que possui comportamento coletivo. A partir dessa definição diversos fenômenos naturais são classificados como plasma, como é o caso das auroras, das estrelas e das descargas atmosféricas.

Os diversos tipos de plasma podem ser classificados quanto ao seu grau de ionização. O grau de ionização é a relação da densidade eletrônica com a densidade das demais partículas presentes em um gás ionizado. Os chamados plasmas quentes, térmicos, possuem um elevado grau de ionização, já os plasmas não térmicos, frios, possuem baixo grau de ionização.

Em geral, um plasma pode ser gerado em ampla gama de pressões. À baixa pressão, alguns centésimos de atmosferas (atm), é a região dos chamados plasmas de baixa pressão. Em pressões acima de 1atm os plasmas são considerados plasmas de alta pressão. A 1atm o plasma recebe o título de atmosférico.

Em laboratório, diversos métodos são possíveis para gerar um plasma, mesmo assim todos com mesmo o princípio: "fornecer energia a um gás para que o mesmo ionize". Para gerar um plasma com pressão atmosférica a técnica que se destaca é a utilização de descargas elétricas como a descarga corona e a descarga por barreira dielétrica (DBD)(CONRADTS; SCHMIDT, 2000).

Para gerar uma descarga elétrica, uma diferença de potencial (DDP) pode ser aplicada entre dois eletrodos, assim gerando um campo elétrico nessa região (gap). Os íons e elétrons presentes no sistema devido a chamada ionização de fundo desloca-se conforme o campo, colidindo no meio do caminho com partículas neutras. Conforme o aumento da tensão a energia transferida para os elétrons aumenta e ao atingir a "tensão de ruptura" os elétrons adquirem energia suficiente para ionizar o gás.

Devido a alta pressão a 1atm, a tensão necessária para a geração de um plasma atmosférico é elevada, pois a distância entre as colisões das partículas do é pequena (livre caminho médio), o que

conduz a processos de colisões frequentes e por consequência o plasma tende ao equilíbrio térmico (arco térmico).

A descarga por barreira dielétrica (DBD) é uma técnica que consiste na introdução de um dielétrico entre os eletrodos. Aplicando uma tensão variada (pulsa ou alternada) o dielétrico criará um campo com sentido oposto. Esse por sua vez interage com as partículas carregadas, limitando a corrente e evitando a formação de arcos térmicos. Para que se tenha uma descarga controlada a região entre os eletrodos de uma DBD é de poucos milímetros (SANTOS, 2010).

A descarga corona é gerada utilizando-se eletrodos com distintas dimensões, frequentemente um pontual na forma de agulha e um plano. Nesse tipo de descarga a região entre os eletrodos ultrapassa a casa dos centímetros, contudo ela fica confinada ao gap. Além disso só pode ser gerada no regime filamentar.

Os jatos de plasma a pressão atmosférica (APPJs) são reatores de plasma atmosféricos que não limitam o plasma a região de eletrodos. Contudo o diâmetro da pluma de plasma gerada frequentemente apresenta poucos centímetros.

O jato no formato de funil é um reator gerado utilizando algumas técnicas vistas anteriormente, acumulando em geral a maior parte de seus pontos positivos como: uma grande região de plasma capaz de tratar amostras com diferentes geometrias. Contudo assim como nos casos anteriores é necessário a utilização de alta tensão, devido a alta pressão na qual ele será gerado.

O presente trabalho irá tratar do comportamento de amostras poliméricas industriais, uma vez expostas ao plasma gerado em um APPJs com saída no formato de funil. A alteração de molhabilidade será estudada pela técnica da gota sésil, já as alterações na estrutura molecular da superfície serão averiguadas por espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier. Por fim o comportamento elétrico do reator será caracterizado por medição direta da fonte de alimentação e de circuitos auxiliares acoplados ao reator.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

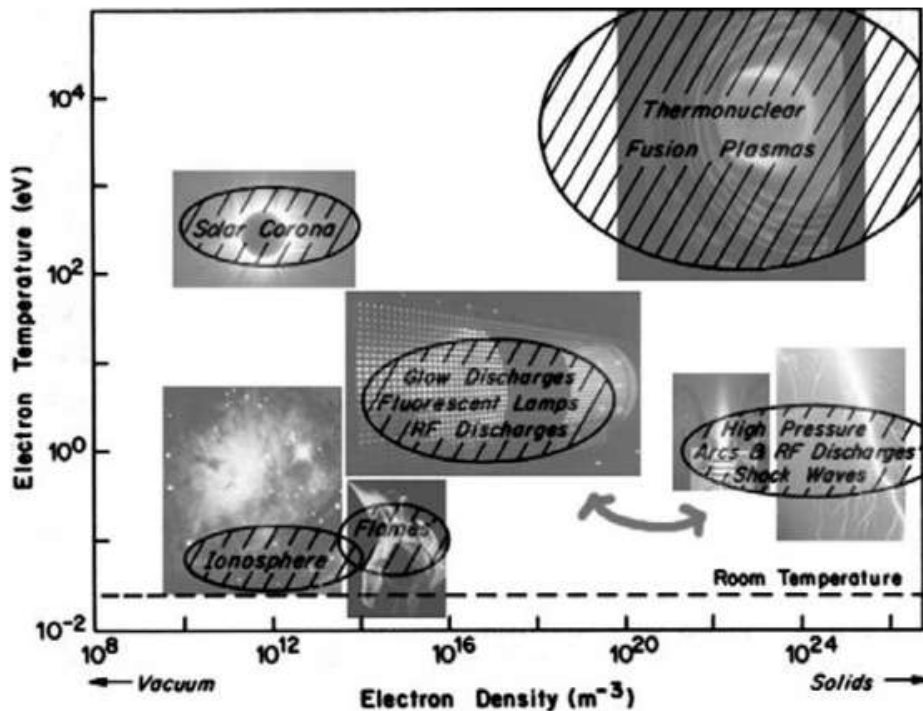
2.1 PLASMA: CONCEITOS E DEFINIÇÕES

2.1.1 Definição

O plasma é um gás totalmente ou parcialmente ionizado que consiste em elétrons, íons, átomos ou moléculas neutras em estado fundamental ou excitadas (PIACENTINI et al., 2020). Assim, uma enorme gama de fenômenos distintos são ocorrências de plasmas na natureza como as auroras, estrelas, raios etc.

Na Figura 1 é apresentado distintos exemplos de plasma. Conforme a mesma, os plasmas populam regiões específicas de temperatura e densidade eletrônica.

Figura 1 – Classificações de plasma conforme a temperatura e densidade eletrônica



Fonte: Tendero et al. (2006)

A baixa temperatura e densidade eletrônica, os plasmas são representados pela ionosfera e pelas chamas de plasma, a alta temperatura eletrônica os plasmas são representados pelas coronas solares. Em condições medianas de temperatura e densidade são encontrados os plasmas produzidos por descargas luminosas, lâmpadas fluorescentes e descargas de rádio frequência (RF). A alta densidade e baixas temperaturas, os plasmas são populados pelas descargas de alta tensão, já em altas temperaturas um grande gerador de plasma é processo de fusão termonuclear.

Contudo nem todo gás ionizado é um plasma, pois para ser considerado plasma um gás ionizado deve ainda possuir ao menos três características fundamentais: ele deve ser macroscopicamente neutro,

exibir um comportamento coletivo e ainda deve possuir comprimento com dimensão maior que o comprimento de "Debye".

A primeira característica se deve a ionização. Em geral são criadas as mesmas quantidades de íons positivos e elétrons, assim em uma escala macroscópica, o plasma é neutro, em outras palavras:

$$n_e + \sum_i n_i = 0 \quad (1)$$

Onde n_e é a densidade de elétrons, n_i densidade de íons positivos.

Quando o número de átomos ionizados é relativamente pequeno, a interação entre as partículas carregadas do gás ionizado é dominada por processos colisionais, ou seja, que envolvem principalmente colisões binárias entre elas (colisões elásticas e inelásticas), como em um gás neutro. Quando o número de partículas carregadas é substancial, a interação entre as partículas carregadas é dominada por processos coletivos, ou seja, a dinâmica de cada uma delas é determinada, em primeiro lugar, pelos campos elétricos e magnéticos produzidos por todas as outras partículas carregadas do meio (ROCHA, 2009).

Para o último critério é necessário primeiro introduzir o chamado "comprimento de Debye", esse representa uma medida da distância na qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual é sentida por outra partícula no plasma.

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

Onde λ_d é comprimento de Debye, ϵ_0 é a permissividade elétrica do meio, T_e é a temperatura eletrônica, n_e é a densidade eletrônica, k é constante de Boltzmann, e é a carga fundamental n_e .

Usando como raio λ_d é obtido a chamada esfera de Debye, essa define a região na qual o campo originado de partículas externa não contribui significativamente para o campo interno. Assim cada carga só interage com cargas dentro da esfera de Debye (blindagem de Debye). O número de elétrons dentro da esfera de Debye é dado por:

$$N_d = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

Na "escala do comprimento de Debye", as partículas do plasma interagem mutuamente, ou seja, a influência externa aplicada em uma é sentida pelas outras, o que ocasiona um movimento oscilatório com uma frequência típica conhecida como "frequência do plasma" dada por:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

2.1.2 Parâmetros do reator

Para se gerar um plasma em laboratório, diversos métodos são possíveis, já que de forma geral basta transferir energia para as partículas constituintes de um gás de maneira a ionizá-lo. Assim alguns

parâmetros chave para gerar um plasma são a pressão, a fonte de energia e o gás de trabalho, conforme (FRIDMAN, 2008).

- **Pressão:** A pressão está ligada a densidade de partículas, mais especificamente à distância entre elas. Conforme o aumento da pressão, menor o chamado "livre caminho médio", distância média que uma partícula se desloca sem sofrer uma colisão inelástica, por consequência mais difícil é transferir energia para as partículas, ou seja, é necessário mais energia.
- **Fonte de energia:** Como já mencionado, diversas podem ser as formas de transferência de energia, aquecimento, descarga elétrica até mesmo a compressão gravitacional como é o caso das estrelas. Em laboratório, as descargas elétricas são altamente utilizadas na geração de plasma, principalmente em plasma a pressão atmosférica.
- **Gás de trabalho:** A natureza de um gás interfere diretamente nas reações do plasma, assim interferindo nos tipos de componentes que um plasma irá possuir. O uso de gases eletronegativos como o O_2 , dificulta a geração do plasma, já que eles podem absorver elétrons rapidamente (microsegundos) (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

2.1.3 Classificação

Uma vez que o plasma surge da ionização de um gás, a classificação pelo grau de ionização se faz importante para o mesmo. O grau de ionização correlacionado às densidades das partículas presentes no plasma, está relacionado à energia cinética das partículas do plasma e a pressão em que o mesmo é gerado. O grau de ionização pode ser obtido conforme a equação 5.

$$\eta = \frac{n_e}{n_{ti} + n_a} \quad (5)$$

Onde η é o grau de ionização, n_{ti} é densidade de todos os íons e n_a é a densidade da espécie atômica.

A energia cinética das partículas que o compõem o plasma está relacionada com a temperatura do mesmo. Para um gás ideal monoatômico, por exemplo, é possível demonstrar a seguinte relação:

$$E_{CM} = \frac{3}{2}kT_g \quad (6)$$

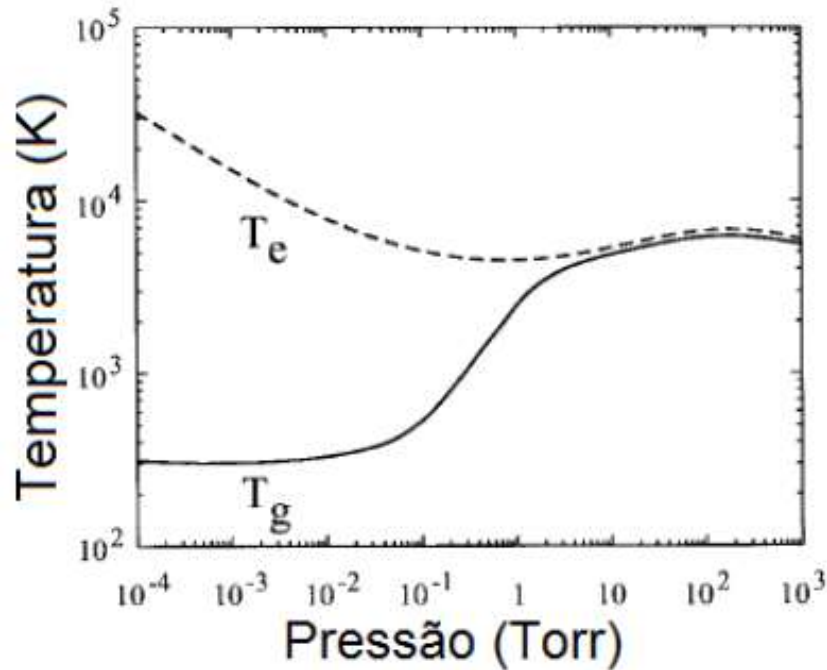
Onde E_{CM} é a energia cinética média, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do gás.

A pressão em que plasma é gerado por sua vez influencia a temperatura característica das diversas partículas que compõe o plasma.

Na figura Figura 2 é apresentado o comportamento da temperatura do gás de trabalho T_g e a temperatura eletrônica T_e conforme a pressão para uma descarga de corrente contínua (DC) aplicada a uma mistura de vapor de mercúrio e um gás nobre (THE...,).

À baixa pressão, a temperatura do gás T_g é menor que a temperatura dos elétrons T_e . Quando a pressão aumenta, a frequência de colisão entre os elétrons e as partículas do gás também aumentam tendendo ao equilíbrio térmico (CASTRO, 2017).

Figura 2 – Variação da temperatura do gás T_g e a temperatura dos elétrons T_e com a pressão



Fonte: The... ()

Assim mesmo sendo muito distintos os fenômenos considerados plasma, os plasma podem ser classificados por essas duas características, pressão e temperatura, propriedades essas que estão relacionadas ao grau de ionização do plasma. No geral um plasma pode ser classificado quanto a sua temperatura e pressão como:

- **Plasma não térmicos:** São plasmas compostos por partículas com distintas temperaturas, fora do equilíbrio térmico, também são conhecidos como plasmas frios. Em geral nesses:

$$T_e > T_i > T_0$$

$$\eta \ll 1$$

onde T_i é temperatura dos íons, T_0 é temperatura das partículas neutras.

- **Plasmas térmicos:** São plasmas com temperaturas iguais em suas componentes, em equilíbrio térmico, também são conhecidos como plasma quentes. Em geral nesses:

$$T_e \approx T_i$$

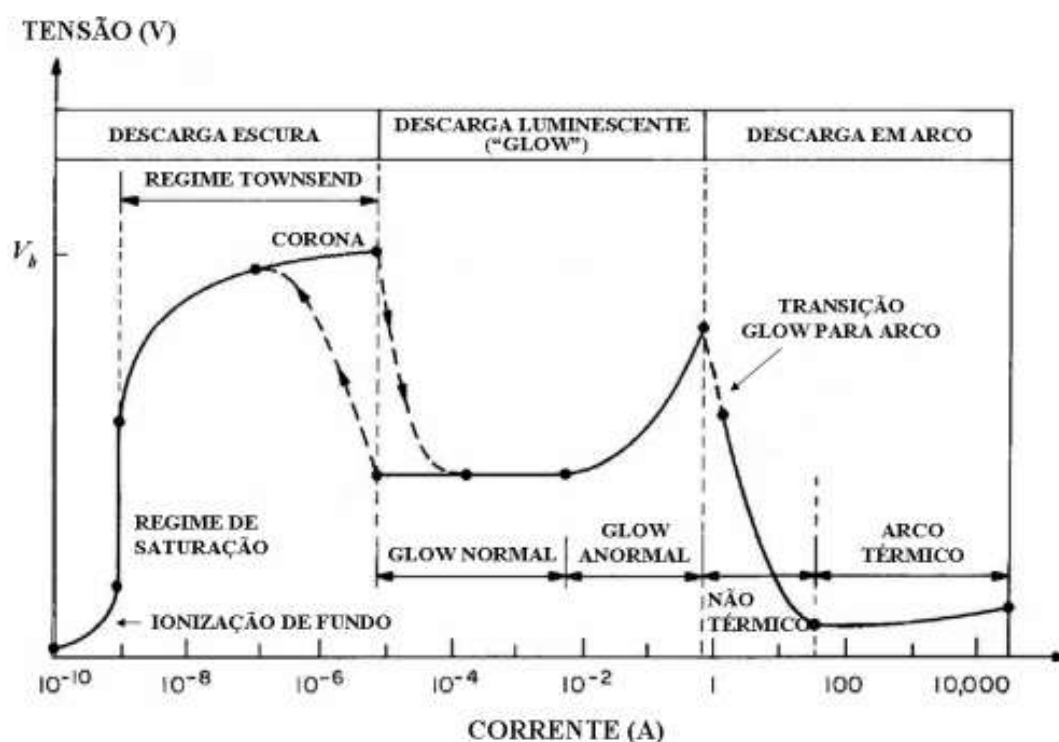
$$\eta \approx 1$$

- **Plasma de baixa pressão:** São os plasmas gerados com pressão na escala de centésimos de atm.
- **Plasma de alta pressão:** São plasma gerados a pressão ≥ 1 atm.

2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS ATMOSFÉRICAS E DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO DE PLASMA

As descargas elétricas são altamente utilizadas para geração de plasmas atmosféricos, os plasmas gerados a essa pressão são divididos em plasmas não térmicos e plasmas térmicos. As descargas podem ser geradas em três regimes conforme o comportamento temporal do campo elétrico aplicando descarga DC, descarga AC ou descarga pulsada (CASTRO, 2017 apud CONRADS; SCHMIDT, 2000). Conforme a tensão e a corrente da descarga, essa pode ser dividida em três regiões: descarga escura, descarga luminescente ("glow") e descarga em arco, conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Curva V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua.



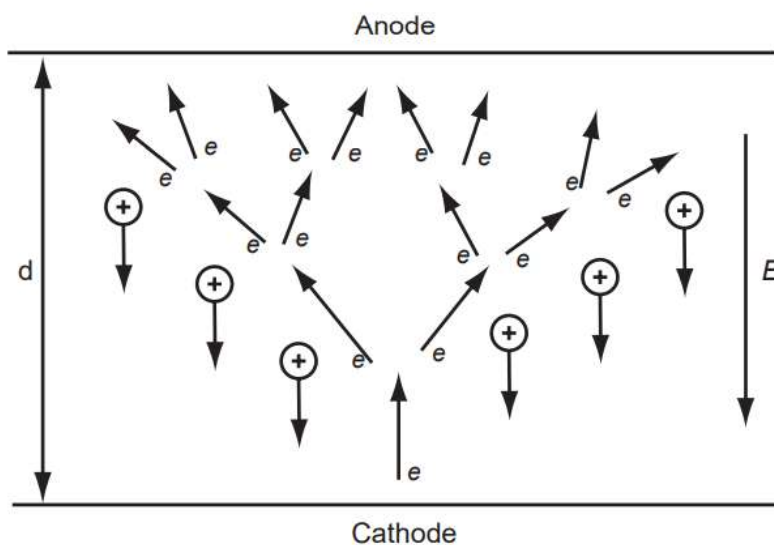
fonte:Maciel (2010)

O início do processo para geração de uma descarga elétrica é descrito pela chamada avalanche de Townsend. Ele permite a geração de uma descarga alto sustentável.

Ao aplicar uma DDP, um campo elétrico pode ser gerado entre dois eletrodos planos. Nessa região existem algumas partículas ionizadas, elétrons e fótons proporcionados pela irradiação cósmica que naturalmente atinge a Terra e se encontram em praticamente todos os sistemas físicos (ionização de fundo). Devido a DDP entre os eletrodos essas partículas passam a se deslocar conforme os campos aplicados, ocasionando colisões Figura 4.

As colisões entre partículas podem ser do tipo elástica ou inelástica, conforme ocorra ou não perda de energia. No instante em que o campo elétrico for alto o suficiente para que os elétrons adquiram energia maior que a energia de ionização do átomo (ou molécula) do gás entre uma colisão e outra, haverá a geração de cargas devido à ionização por impacto eletrônico (MACIEL, 2010). Além disso os fótons presentes na região podem ionizar partículas contribuindo também para geração de novas partículas, algumas das reações possíveis encontram-se no APÊNDICE A.

Figura 4 – Avalanche de Townsend no gap



fonte: Fridman (2008)

Para a realização desse processo, a DDP deve atingir a chamada "tensão de ruptura", ao atingir esse valor ocorre a ionização e novas partículas são criadas e o processo pode ser repetido. Com o ambiente mais rico em elétrons e íons (baixa resistividade) a tensão necessária para manter a descarga diminui ao passar da descarga de Townsend para o regime luminoso.

Com a baixa resistividade inicialmente no regime luminoso a corrente aumenta sem muita alteração da tensão, chamado de regime luminoso normal. Mas como as áreas dos eletrodos em que a corrente flui aumenta com a tensão, a resistividade aumenta e a corrente volta a crescer conforme a tensão, o chamado regime luminoso anormal.

Com o aumento da densidade de corrente, a densidade eletrônica cresce, a temperatura eletrônica cai e a temperatura do gás cresce devido à elevada corrente, o que leva formação de um arco térmico e a queda tensão (MACIEL, 2010).

À pressão atmosférica, a frequência dos processos colisionais é elevada, na faixa de 10^{12} Hz, e com o tempo as partículas no plasma tendem a alcançar o equilíbrio térmico. Assim, em pressão atmosférica existe a tendência da formação de "arcos filamentos". Para evitar a formação desses "arcos", algumas técnicas são possíveis como: a utilização de alto fluxo de gás de trabalho e a introdução de uma barreira dielétrica entre os eletrodos (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010 apud CASTRO, 2017).^{1 2}

2.2.1 Descarga corona

A descarga corona trata-se da ionização de um gás nas proximidades de um eletrodo, devido a presença de um campo elétrico suficientemente intenso. Esse tipo de descarga é amplamente utilizada na indústria e sua configuração geométrica mais comum consiste em dois eletrodos com áreas desiguais.

¹ BÁRDOS, Ladislav; BARÁNKOVÁ, Hana. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. Thin solid films, v. 518, n. 23, p. 6705-6713, 2010.

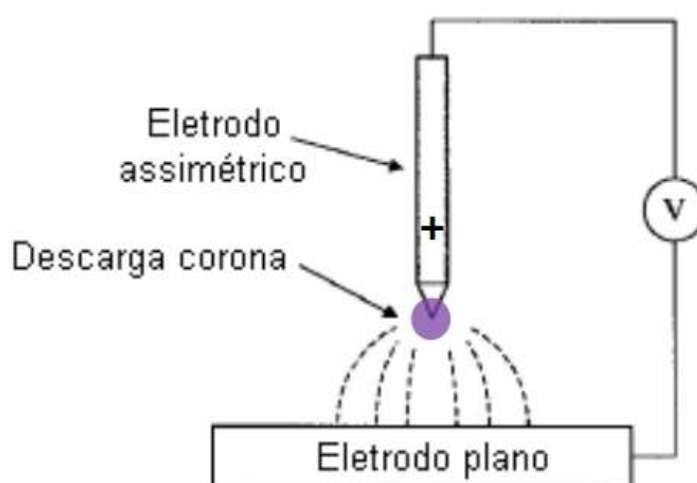
² CASTRO, Alonso Hernan Ricci. Desenvolvimento e caracterização de jatos de plasma em pressão atmosférica e sua aplicação para deposição. 2017.

Um eletrodo em forma de ponta (com um intenso campo elétrico localmente concentrado) e outro eletrodo plano (CASTRO, 2017; CHANG; LAWLESS; YAMAMOTO, 1991).

O ciclo que a descarga corona realiza depende do tipo de polaridade que a mesma recebe. No caso de uma descarga corona positiva, como na Figura 5, os elétrons produzidos por fotoionização são acelerados na direção oposta do campo, gerando o processo de avalanche. As regiões de ionização são geradas perto da ponta do eletrodo, onde a quantidade de íons e elétrons são iguais, definindo uma região de plasma de alguns milímetros. A região de arraste é composta por íons que são repelidos do ânodo por forças coulombianas. Já na corona negativa, os íons positivos gerados pela perda de elétrons na região de ionização viajam para o cátodo e os íons negativos se desviam para o eletrodo plano aterrado (MORFILL; KONG; ZIMMERMANN, 2009).

Na Figura 5 é apresentada um esquema típico de uma descarga corona.

Figura 5 – Configuração da descarga corona com configuração de eletrodos ponta-plano



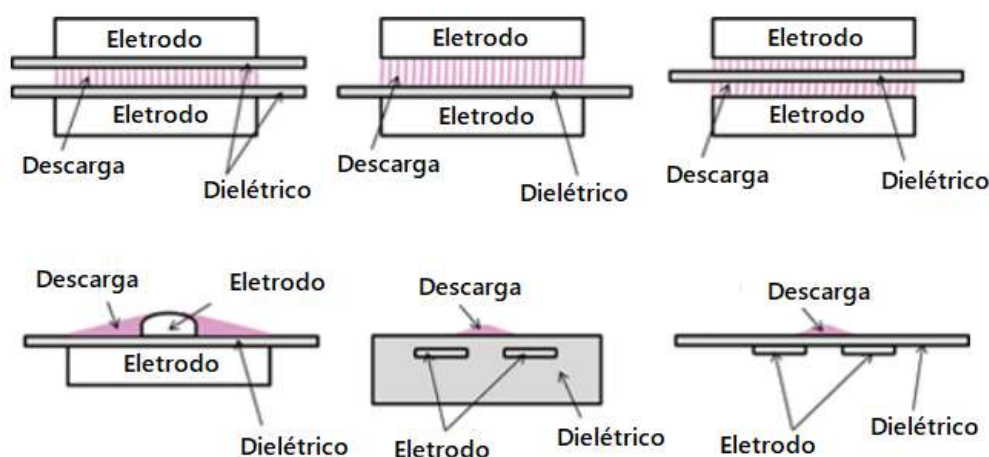
Fonte: Nishime (2015)

As descargas em pressão atmosférica necessitam de alta tensão aplicada para se manter, já que o livre caminho em altas pressões é pequeno, o que introduz na descarga corona a necessidade de uma fonte de alta tensão. Além disso a essa pressão, como já mencionada, existe a tendência da formação de arcos filamentosos, o que dificulta a operação desse tipo de descarga também.

2.2.2 Descarga com barreira dielétrica

A descarga com barreira dielétrica é uma descarga elétrica que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos, em que pelo menos um eletrodo deve estar coberto por uma barreira dielétrica. Essa descarga pode ser gerada em pressão atmosférica e para garantir um modo estável de operação, a distância entre os eletrodos deve ser limitada a alguns milímetros (SANTOS, 2010). A presença do dielétrico, que além de limitar a corrente, evita a formação de arco e impede que a DBD opere com corrente contínua. Em geral, esta descarga opera em altas tensões alternadas, na faixa de frequência de 0,05 – 500kHz, ou pulsada (FRIDMAN, 2008). Na figura Figura 6 são apresentadas algumas possíveis configurações de reatores DBD.

Figura 6 – Configurações de Reatores DBD



Fonte: The... ()

Como pode ser observado na Figura 6 as descargas são limitadas na região de gap. O que faz a DBD possuir dois regimes de operações: regime filamentar e regime difuso. O primeiro consiste de um série de micro-descargas que se difundem no entorno dos eletrodo, região de gap, já o segundo só é possível em condições específicas de operação, pois ele consiste em descarga homogênea sem a formação de filamentos. Pequenas perturbações ao sistema, alterações de corrente ou mudanças na configurações dos eletrodos, podem levar a alteração do regime difuso para filamentar (NISHIME, 2013).

2.2.3 Jatos de Plasma em pressão atmosférica

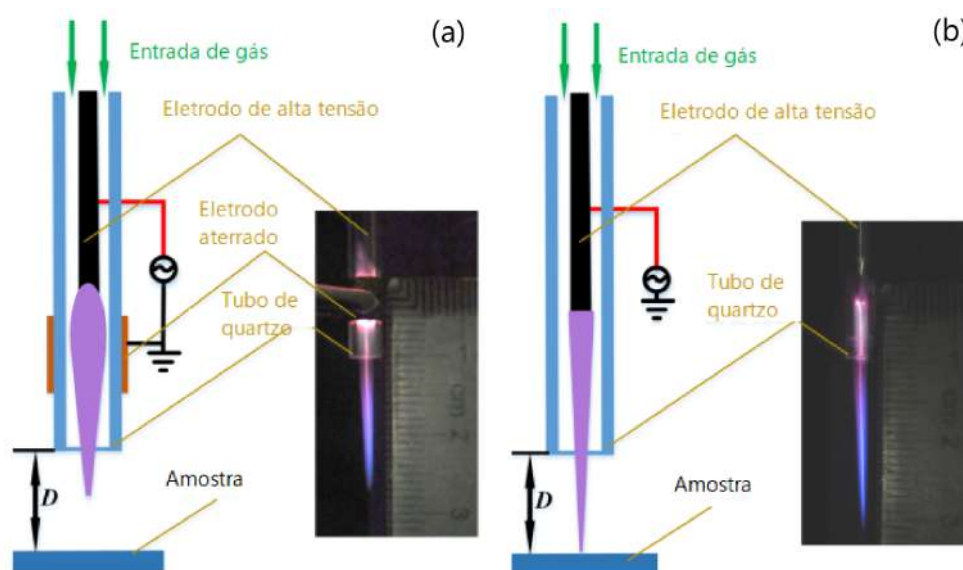
Os jatos de plasma são uma classe de reatores que atuam através do transporte das espécies do plasma pelo próprio fluxo do gás de trabalho, fazendo com que assim as espécies reativas do plasma ultrapassem para além da região de descarga.

Esse tipo de reator é altamente utilizado em diversas áreas da indústria, principalmente para aplicações médicas e de tratamento superficial de materiais (MORFILL; KONG; ZIMMERMANN, 2009).

Na Figura 7 são apresentadas duas configurações de APPJs típicas, elas se distinguem pela direção de formação do campo elétrico. Em (a) o campo elétrico é formado na direção perpendicular à pluma, enquanto em (b) ele se forma paralelamente.

Uma desvantagem quase generalizada nesse tipo de reator é a necessidade de alta tensão, esse pré-requisito deve-se a alta pressão em que o plasma é produzido. Outra grande limitação ou vantagem, conforme a aplicação, é a dimensão do plasma gerado, geralmente pontual, o que lhe confere uma capacidade de tratamento mais específica, mas o limita quanto a região de tratamento (MUI et al., 2018).

Figura 7 – Diagrama esquemático de jatos dois jatos de plasma com foto do jato em operação: (a) Jato com campo elétrico transversal e (b) Jato com campo elétrico paralelo a vazão do gás



Fonte: Liu et al. (2019)

2.2.4 Jato de plasma no formato de funil

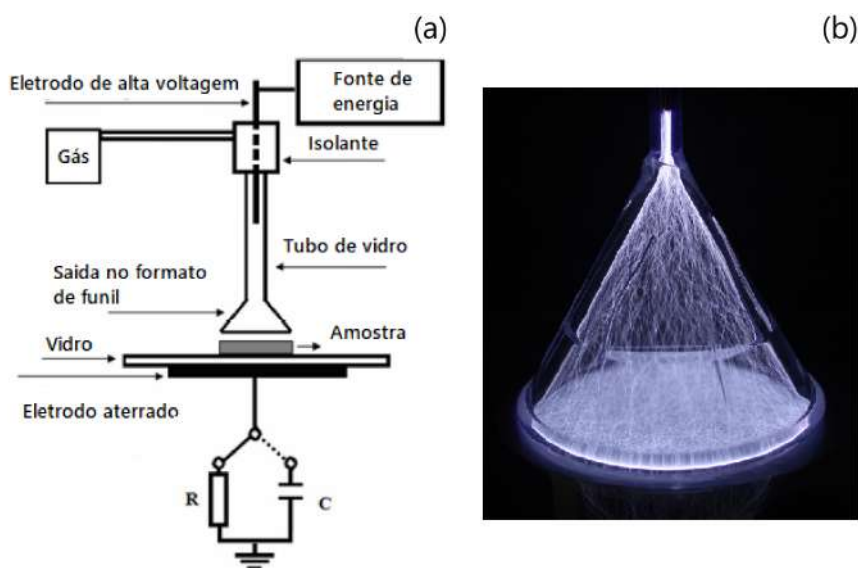
Mesmo possuindo a importante vantagem de tratar fora da região entre os eletrodos, os APPJs possuem um grande empecilho para o tratamento do material, a área de tratamento. Ainda que possam tratar uma grande superfície por não estarem "presos", o tempo de tratamento e a homogeneidade podem ser prejudicados por essa "natureza pontual" dos jatos. Assim, diversas configurações de APPJs vem sendo desenvolvidas de maneira a otimizar e melhorar a homogeneidade dos tratamentos.

Um exemplo interessante de configuração pode ser visto no trabalho de (NARIMISA et al., 2021), que estudou os impactos da utilização de diferentes gases como escudo da pluma, o que ampliava a região de tratamento e qualidade dos mesmos.

Com esse mesmo propósito, o jato em formato de funil é um reator que mescla diferentes técnicas para geração de descarga atmosférica. Com a utilização de eletrodos com diferentes áreas, ocorre a formação da descarga corona, a princípio podendo evoluir para um arco térmico. Por intermédio de uma barreira dielétrica, a descarga é controlada de forma a não virar um arco. O reator final possui uma considerável área de tratamento, com até alguns centímetros, podendo inclusive tratar amostras tridimensionais e complexas.

Na Figura 8 (a) é apresentado o diagrama esquemático do reator em formato funil, que é composto pelo funil de base aberta (funil de vidro), a fonte de alimentação associada a um eletrodo de alta tensão e um eletrodo plano aterrado recoberto por um dielétrico, nesse caso o vidro. Além disso é associado um tubo a entrada do eletrodo de alta tensão para entrada do fluxo de gás. Em Figura 8 (b) é apresentado o reator em funcionamento.

Figura 8 – (a) Esquemático do reator, (b) Reator em operação



Fonte: O autor.

2.3 POLÍMEROS E TERMOPLÁSTICOS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (JR, 2002b).

Na cadeia polimérica existem dois tipos de ligações: as primárias (fortes) e secundárias (fracas). As primárias são feitas entre os átomos da molécula, intramolecular, normalmente sendo do tipo covalente. As ligações secundárias são feitas por átomos de moléculas distintas e são ditas intermoleculares. As forças intramoleculares podem ser do tipo iônica, coordenada, metálica ou covalente. Contudo as ligações metálicas são pouco comuns em polímeros (JR, 2002b).

- **Ligação iônica:** Um átomo cede um elétron de valência, da camada mais externa, para estabilizar outro átomo com sete elétrons na camada de valência, essa é dita "regra dos octetos".
- **Ligação coordenada:** Nessa um átomo compartilha dois de seus elétrons com um segundo, satisfazendo assim a regra dos octetos.
- **Ligação metálica:** Ligação com íons metálicos.
- **Ligação covalente:** Ambos os átomos compartilhando um elétron para satisfazer a regra dos octetos.

As forças intermoleculares podem ser do tipo força de Van der Waals, que pode ser subdividida em interação dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e força de dispersão, o segundo tipo de força possível são as chamadas pontes de hidrogênio (JR, 2002b).

- **Interação dipolo-dipolo:** Dois dipolos permanentes com sinais opostos aproximam-se e uma força de atração surge entre eles.
- **Interação dipolo-dipolo induzido:** Um dipolo permanente induz um dipolo em molécula apolar atraindo-o.
- **Força de dispersão:** Em moléculas apolares, variações momentâneas na nuvem eletrônica induzem uma polarização instantânea, e assim também a interação com sua vizinhança.
- **Pontes de hidrogênio:** Compartilhamento de dois elétrons em três átomos, sendo o átomo mediador hidrogênio.

Os plásticos podem ser sub-divididos em termoplásticos e termofixos. O primeiro grupo é composto por materiais capazes de fundirem e serem solidificados em novos formatos. Já o segundo tem como característica marcante de endurecerem com o aumento da temperatura, posteriormente não mais são afetados pelo aquecimento, conforme (JR, 2002b).

2.4 INTERAÇÃO DO PLASMA COM POLÍMERO E RECUPERAÇÃO HIDROFÓBICA

2.4.1 Interação do plasma com polímero

Sendo o plasma um conjunto de partículas como elétrons, íons, fótons, radicais ativos etc; a interação de suas componentes com uma superfície sólida pode ocorrer tanto quimicamente quanto fisicamente. No plasma diversas reações primárias e secundárias podem dar origem a novas espécies, algumas dessas se encontram expressas no ANEXO A.

A ação química na superfície deve-se à interação das espécies reativas do plasma, podendo resultar na formação de materiais oxidados de baixo peso molecular (LMWOM). Tais moléculas são fracamente ligadas à superfície por forças de Van Der Waals. Com passar do tempo, esses grupos funcionais podem se reorientar rotacionando, assim dando origem ao processo de regressão hidrofóbica (KEHRER et al., 2020; CASTRO, 2013).

Quanto a interação física do plasma, no geral todas as partículas no plasma desde que energéticas o suficiente, podem quebrar ligações, ionizar, excitar, romper cadeias e romper ligações moleculares a partir de moléculas fragmentadas. Na Tabela 1 se encontram algumas ligações moleculares presentes em polímeros juntamente com suas devidas energias de ligação.

Tabela 1 – Energia de ligações moleculares

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

Fonte: Santos (2010)

2.4.2 Recuperação hidrofóbica

O fenômeno da recuperação hidrofóbica é geralmente atribuído a uma variedade de processos físicos e químicos, inclusive: a reordenação dos grupos químicos da superfície expostos ao tratamento de plasma, devido à mobilidade das cadeias dos polímeros; a reação de oxidação e degradação nas superfícies tratadas a plasma; a perda dos LMWOM incorporados nos polímeros, o fato que o tratamento com plasma induzir a difusão de aditivos introduzidos no polímeros a partir de seu volume para a superfície (BORMASHENKO; CHANIEL; GRYNIOV, 2013).

Existem vários fatores que implicam em mudança no processo de recuperação, dentre eles, a temperatura ambiente, a umidade e a densidade do material. Por conta disso o tempo de recuperação e porcentagem recuperada variam muito. Contudo como descrito por (MEZARROBA et al., 2018; WANKE, 2012) os termo-plásticos tem a tendência de recuperarem muito nos primeiros momentos de análise e terem sua recuperação reduzida com tempo.

A temperatura de transição vítrea se relaciona com regressão hidrofóbica superficial por ser parâmetro que interfere no grau de cristalinidade de um polímero, este por sua vez está correlacionado com a taxa de relaxamento das cadeias poliméricas. No geral quanto maior a temperatura de transição vítrea menor será a regressão do ângulo de contato (MORTAZAVI; NOSONOVSKY, 2012).

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO JATO

2.5.1 Caracterização elétrica do jato

Dois circuitos auxiliares foram construídos contendo no primeiro um resistor e no segundo um capacitor. Ambos foram associados em série com o jato por intermédio de uma chave ao eletrodo de aterramento do reator Figura 8 (a).

Em um circuito em série a corrente pode ser obtida por:

$$I = \frac{V}{R} \quad (7)$$

Sendo I a corrente, V a tensão aplicada e R a resistência do resistor.

No circuito do capacitor, a carga transferida é dada por:

$$Q = C \cdot V \quad (8)$$

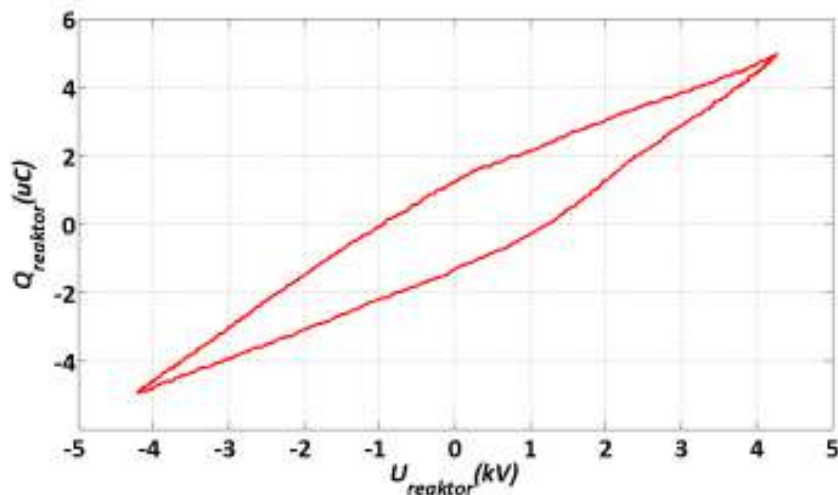
Sendo Q a carga transportada e C a capacitância do capacitor.

Construindo um gráfico da carga Q em função da tensão V , obtém-se a figura de Lissajous. A figura de Lissajous é um método muito comum para obtenção da potência de uma descarga e sua forma é tipicamente a de um paralelogramo (Figura 9) para o caso da descarga DBD (KOSTOV et al., 2009).

Assim como descrito por (SARAIVA et al.,), a potência dissipada pelo sistema pode ser obtida fazendo-se uso da área da figura e da frequência da tensão alternada utilizada no sistema:

$$P = f \cdot A \quad (9)$$

Figura 9 – Figura de Lissajous típica para um reator DBD de placas planas



Fonte: Holub (2012).

sendo f a frequência da corrente alternada e A a área da figura de Lissajous.

2.5.2 Ângulo de contato

Devido as interações de natureza elétrica de materiais sólidos, existe um excesso de energia na superfície em relação ao volume. Quando a superfície entra em contato com um fluido, este tende a ser distribuído de maneira a minimizar a energia na superfície. Assim o ângulo de contato é consequência direta da energia superficial do material (FERREIRA, 2013).

Na Figura 10 são apresentados os comportamentos típicos de gotas uma vez aspergidas em superfícies sólidas. O ângulo de contato permite a classificação dos materiais em hidrofílico ($\theta < 90^\circ$) ou hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$). Alguns autores classificam os materiais como super-hidrofílico ($\theta < 10^\circ$) e super-hidrofóbico ($\theta > 150^\circ$) (SANTOS, 2010; DARMANIN; GUITTARD, 2014).

Figura 10 – Diferente possibilidade de interação entre um fluido e uma superfície

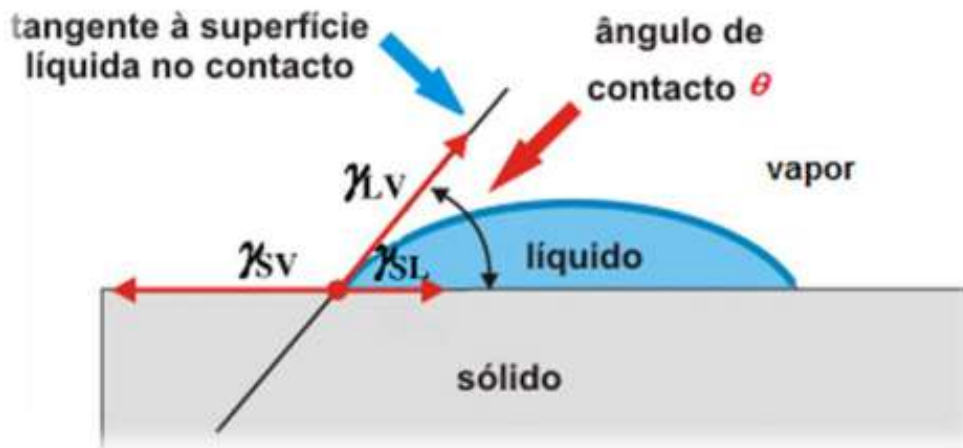
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Ferreira (2013).

No estado de equilíbrio o ângulo de contato é dado pela a relação das tensões superficiais da "gota",

da superfície do líquido com o vapor (γ_{LV}), do sólido com o vapor (γ_{SV}) e da superfície do sólido com o líquido (γ_{SL}).

Figura 11 – Medição do ângulo de contato



Fonte: Ferreira (2013) .

Observa-se que o ângulo de contato é dado por:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (10)$$

Essa é a conhecida equação de Young-Laplace. A partir dela, a energia superficial do material é dada por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (11)$$

2.5.3 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier

2.5.3.1 Espectroscopia do infravermelho

A espectroscopia trata-se de uma técnica frequentemente usada para a identificação e descrição químicas em materiais(JR, 2002a). O princípio espectroscópico é a interação da radiação eletromagnética-matéria (fótons-matéria).

Sendo a energia quantizada, ou seja, ela somente pode assumir quantidades discretas denominadas "quantas". Para um fóton ela pode ser descrita como:

$$E = h\nu_f$$

onde h é a chamada constante de Planck e ν_f a frequência do fóton.

Em um átomo, assim como em uma ligação molecular, os elétrons ocupam diversos estados de energia, que são discretos. O estado de menor energia é chamado de "estado fundamental", os demais estados são ditos "excitados".

Para que um elétron mude de estado, é necessário que o mesmo absorva energia correspondente à diferença energética entre os estado inicial e final. Assim a energia para a excitação de um elétron por fóton é dada por:

$$E_2 - E_1 = h\nu_e$$

Onde E_1 e E_2 são as energias referentes aos estados 1 e 2 respectivamente, ν_e é a frequência do fóton com energia igual a diferença dos estados 1 e 2.

Como os diferentes tipos energia transição possuem ordens distintas, o comprimento de onda do fóton para a interação em cada uma delas encontra-se em regiões distintas do espectro eletromagnético. Na Tabela 2 é apresentada a região espectral correlata com o tipo de energia de transição.

Tabela 2 – Tipo de transições de energia em cada região do espectro eletromagnético

Região do espectro	Energias de transição
Raio-X	Quebra de ligação
Ultravioleta/Visível	Eletrônica
Infravermelho	Vibracional
Micro-ondas	Rotacional
Radio frequência	Spin nuclear (ressonância magnética nuclear)
	Spin eletrônico (ressonância spin eletrônico)

Fonte: Pavia et al. (2014)

As vibrações de uma molécula podem ser de dois tipos: vibrações de estiramento e vibrações de deformação angular. Na primeira as ligações se alongam e comprimem, já na segunda flexionam. Na Figura 12 são apresentados os tipos possíveis de vibração em uma molécula de CH_4 .

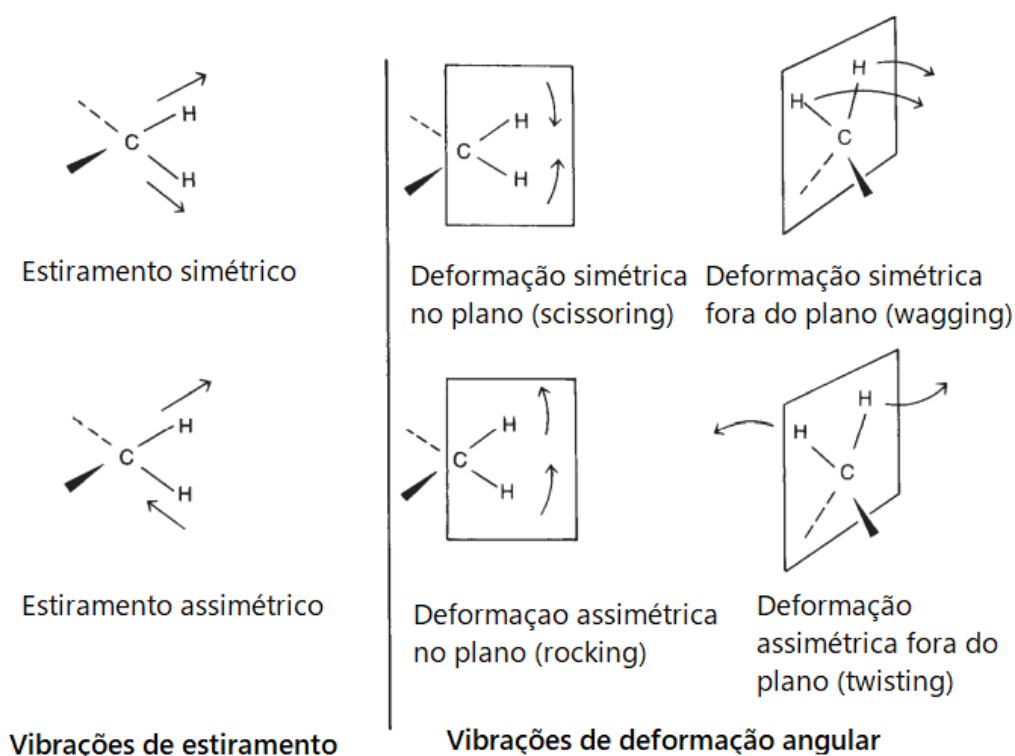
O espectros de luz absorvida pelo material é denominado como "espectro de absorção", o espectro de luz emitido depois da excitação denominado como "espectro de emissão", um outro espectro que pode ser detectado é dos fótons não absorvidos denominado "espectro de transmitância", o mesmo possui uma relação direta com o espectro de absorção ou "absorbância" como apresentado na equação (12).

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (12)$$

Onde A é a absorbância, T a transmitância, P a intensidade do feixe transmitido, P_0 intensidade do feixe incidido na amostra.

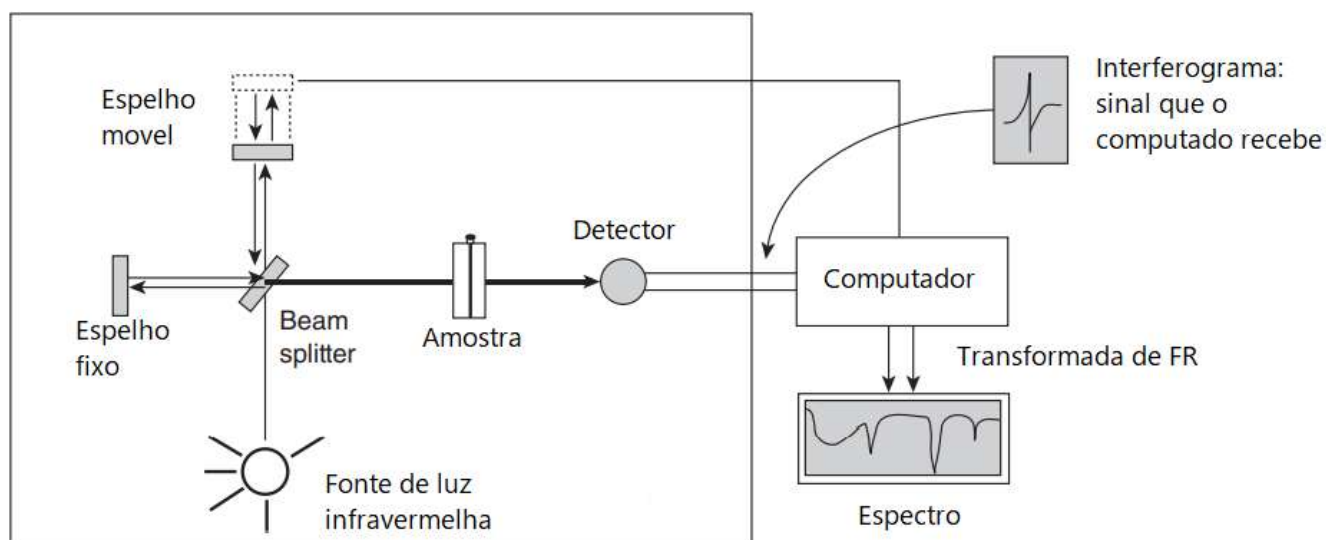
A operação do espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) está baseada no princípio de interferometria de Michelson. A radiação de uma fonte passa através de um "beamsplitter", espelho semi-transparente, o qual dirige a metade da radiação a um espelho fixo e a outra metade a um espelho móvel. Os dois feixes interferem no beamsplitter de maneira construtiva ou destrutiva dependendo da posição do espelho, assim gerando um espectro de comprimentos de luz que atingem a amostra. O resultado é um interferograma (intensidade em função do tempo), o qual é convertido por transformada de Fourier em um diagrama de intensidade em função do frequência (CASTRO, 2013). Na Figura 13 é apresentado a estrutura básica de um FTIR.

Figura 12 – Tipos de vibrações possíveis em uma molécula de CH_4



Fonte: Pavia et al. (2014) .

Figura 13 – Esquemático de FTIR



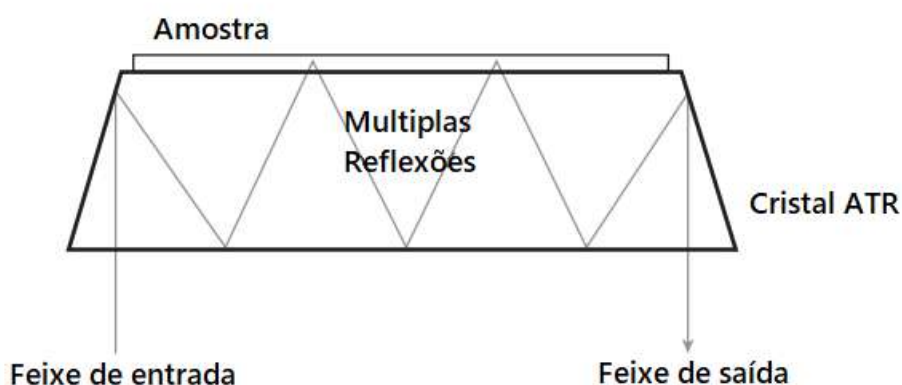
Fonte: Pavia et al. (2014) .

2.5.3.2 Espectrômetro e acessório de reflexão total atenuada (ATR)

Existem diversos tipos de FTIR que se diferenciam basicamente da forma como o espectro de luz advindo do beamsplitter interage com a amostra. Em uma configuração possível, o feixe atinge a amostra perpendicularmente a superfície, a intensidade transmitida é captada, dando assim origem a um espectro de transmitância do volume da amostra.

Outra possibilidade faz uso do chamado acessório de reflexão total atenuada (ATR). Este acessório opera de forma a medir as mudanças que ocorrem em uma reflexão interna total do feixe de radiação infravermelha quando o feixe entra em contato com a amostra. Um feixe de luz infravermelha é direcionado a um cristal ótico de alto índice de refração com certo ângulo. A reflexão interna gera uma onda evanescente que atravessa o cristal e a superfície da amostra, que deve estar em contato direto com o cristal. Nas regiões do espectro infravermelho em que a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada ou alterada. Esta onda evanescente atenuada é refletida de volta ao feixe inicial o qual passa por um detector do espectrômetro e o espectro infravermelho é gerado (PERKINELMER, 2005).

Figura 14 – Propagação de um feixe luminoso pelo mecanismo de ATR



Fonte: Pavia et al. (2014) .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

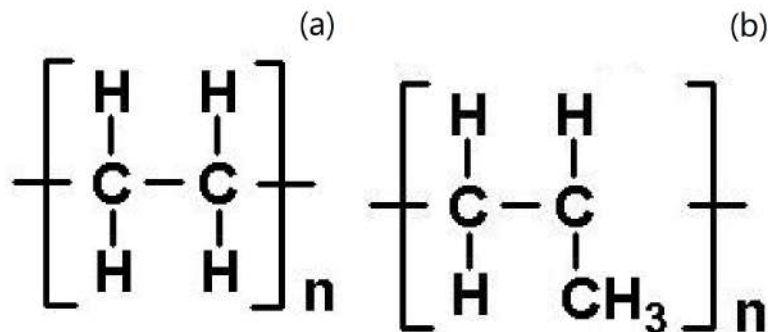
Esse estudo ocorreu com dois termoplásticos, o polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) ambos adquiridos pela empresa VICK COMÉRCIO DE PLÁSTICOS E METAIS.

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria, a transformação de plásticos abrange os processos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Dentre os produtos que possuem o PEAD em sua composição se encontram baldes, tanques de combustíveis, embalagem de detergente, isolamento de fios, revestimento de tubulações metálicas(COUTINHO; MELLO; LUIZ, 2003). O PP assim como o PEAD possui uma ampla gama de aplicações, estando esse em diversos tipo de embalagens, em para-choques de carros, em painéis de isolamento, em tubos de conexão para indústria química(RODA, 2010).

O PEAD possui temperatura de transição vítrea entre $T_V = -100^\circ$ a $-85^\circ C$ e a temperatura de fusão em $T_f = 135^\circ C$. Já o PP possui $T_V = -18^\circ$ a 0° e $T_f = 135^\circ$ a 176° (ROSÁRIO et al., 2011; JR, 2002b).

Na Figura 15 são apresentadas a estrutura química dos monômeros formadores dos materiais estudados, em Figura 15 (a) o do PEAD e em Figura 15 (b) o do PP.

Figura 15 – Estruturas químicas dos polímeros: (a) PEAD, (b) PP



Fonte: Roda (2010) .

Conforme (WANKE, 2012; MEZARROBA et al., 2018), devido a baixa rugosidade e ao comportamento apolar das cadeias poliméricas, tanto o PEAD como o PP apresentam baixa energia superficial, por consequência baixa molhabilidade e adesão também.

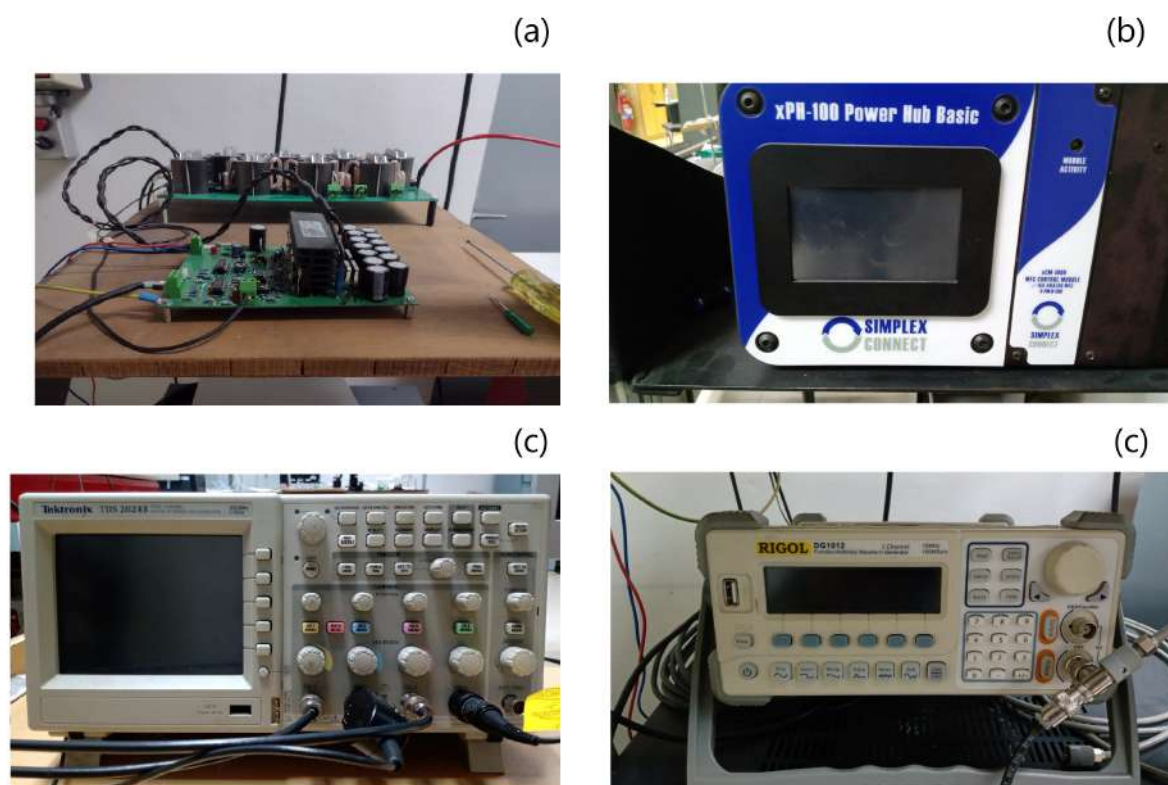
3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

O reator teve seu eletrodo superior alimentado por uma fonte de alta tensão MINIPULS 4 (GBS Elektronik GmbH - Alemanha), que opera na faixa de 0 – 40kHz (J.BRUTSCHER, 2013), e a essa foi acoplada um gerador sinais (Rigol DG 1012). Um segundo eletrodo, circular (80mm de diâmetro) foi aterrado e posicionado sob o jato cônico (saída de 64mm de diâmetro), sobre ele foi colocado uma

camada dielétrica de vidro com 6 mm de espessura. Para a obtenção dos sinais elétricos, uma saída do sinal de tensão da fonte foi acoplada a um osciloscópio digital (TDS 2024B - Tektronix), assim como o mesmo foi associado aos circuitos auxiliares com capacitor de 10nF e outro com um resistor de 10Ω para as medições de carga transportada e corrente respectivamente. Para o controle do fluxo de gás foi utilizado um controlador digital de fluxo (Thoribo). O gás de trabalho escolhido para o tratamento foi o argônio (*Ar*).

O conjunto MINIPULS 4 foi desenvolvido para geração de voltagens senoidais na faixa de 5 – 20kHz e amplitudes acima de 20kV (correspondendo a 40kVpp ou 14kV RMS). O conjunto consiste em duas placas: a placa da ponte que é completamente de baixa tensão em e a placa do transformador de alteração em cascata. O controle pode ser feito por um sinal externo (J.BRUTSCHER, 2013).

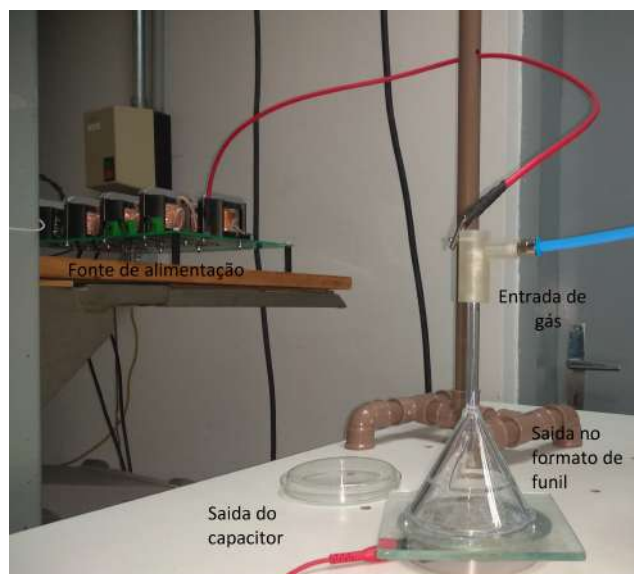
Figura 16 – Foto dos equipamentos utilizados para geração do jato: (a) fonte MINIPULS 4, (b) Controlador de fluxo Thoribo, (c) osciloscópio digital TDS 2024B - Tektronix, (d) gerador de sinais Rigol DG 1012.



Fonte: O autor.

Na Figura 17 é apresentado o conjunto completo do jato no formato de funil. É possível observar que foi associado um engate rápido a entrada de gás, e esse mecanismo permite a mudança rápida da linha de gás utilizada, além de auxiliar na montagem do sistema. Fora essa adaptação, o jato também foi posicionado acima de uma base, a qual permite o fácil acoplamento do eletrodo aterrado e alterações no circuito complementar associado ao mesmo.

Figura 17 – Sistema experimental



Fonte: O autor.

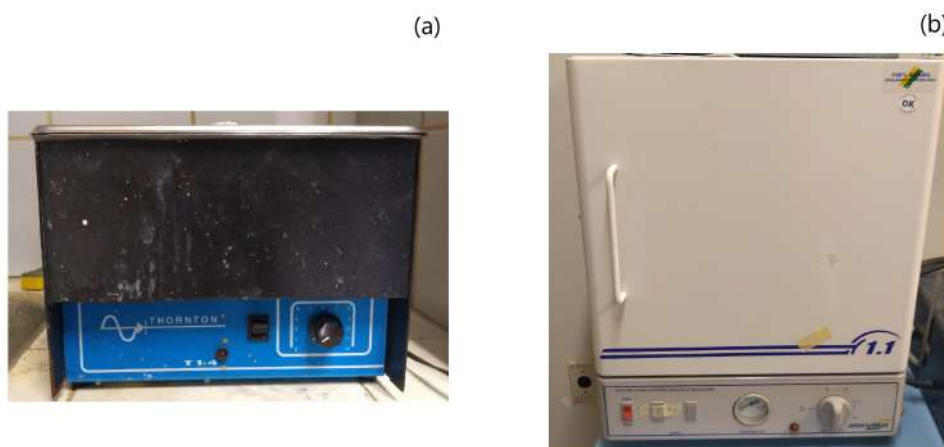
3.3 METODOLOGIA

Para a realização desse estudo foram preparadas 120 amostras de 55mm x 25mm em lotes de quinze por quinze de PEAD e de PP. A prática experimental foi dividida em três partes distintas: a lavagem das amostras, tratamentos e caracterizações.

3.3.1 Lavagem das amostras

O objetivo dessa etapa é garantir que impurezas externas não iriam interferir nos tratamentos. Para tanto, o procedimento de limpeza das amostras foi realizado banhando as amostras em água destilada por cerca de 15min, em uma banheira ultrassônica (Thornton T14), em seguida, a água era substituída por álcool isopropílico e novamente as amostras eram lavadas por mais 15min.

Figura 18 – Equipamento para limpeza das amostras: (a) banheira ultrassônica, (b) estufa térmica



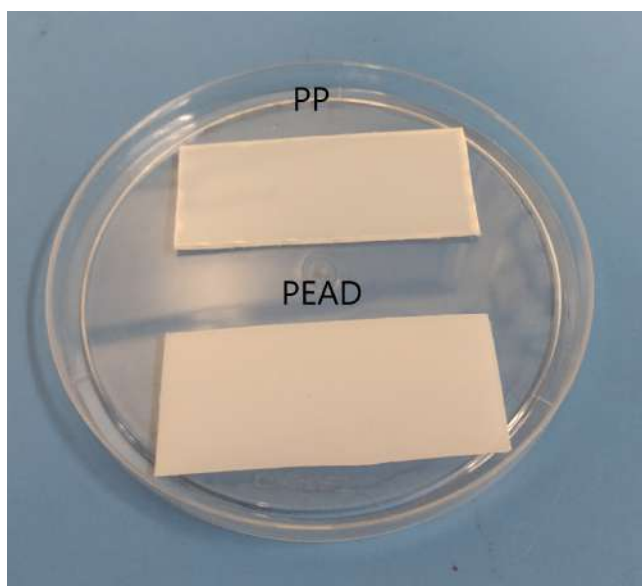
Fonte: O autor.

Por fim as amostras eram cuidadosamente separadas e encaminhadas para uma estufa térmica, na qual ficavam cerca de 24h a temperatura ambiente, para garantir que todos os reagentes usados na limpeza fossem evaporados. Uma vez terminado esse ciclo, as amostras eram armazenadas em placas de Petri.

3.3.2 Tratamento

Uma vez preparadas as amostras, os tratamentos com jatos foram iniciados, para tanto foram fixados os parâmetros elétricos do tratamento, uma onda senoidal (Figura 20) com frequência 25Hz e 15Kv pico a pico, e os tratamentos ocorreram no modo burst, com 12 ciclos, período de 2ms e fluxo de argônio $\Phi_{Ar} = 2\text{L/min}$. Os tratamentos foram de 40s, 60s, 120s, 180s e 300s, esses por sua vez foram repetidos mais duas vezes, tanto para o PEAD quanto para o PP em cada período analisado.

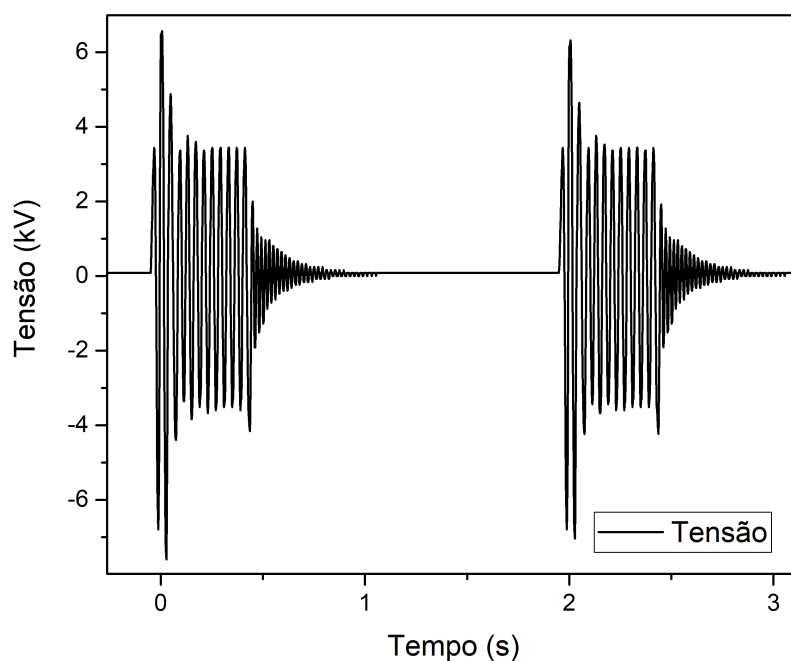
Figura 19 – Amostra de PEAD e PP após o tratamento



Fonte: O autor.

As amostras não apresentaram mudanças visíveis após o tratamento, como alteração na coloração ou deformações Figura 19, para análise de regressão hidrofóbica algumas foram armazenadas em placas de Petri duplas e mantidas a temperatura de 22°C, temperatura do laboratório.

Figura 20 – Sinal de tensão da fonte



Fonte: O autor.

3.3.3 Caracterizações

3.3.3.1 Caracterização elétrica

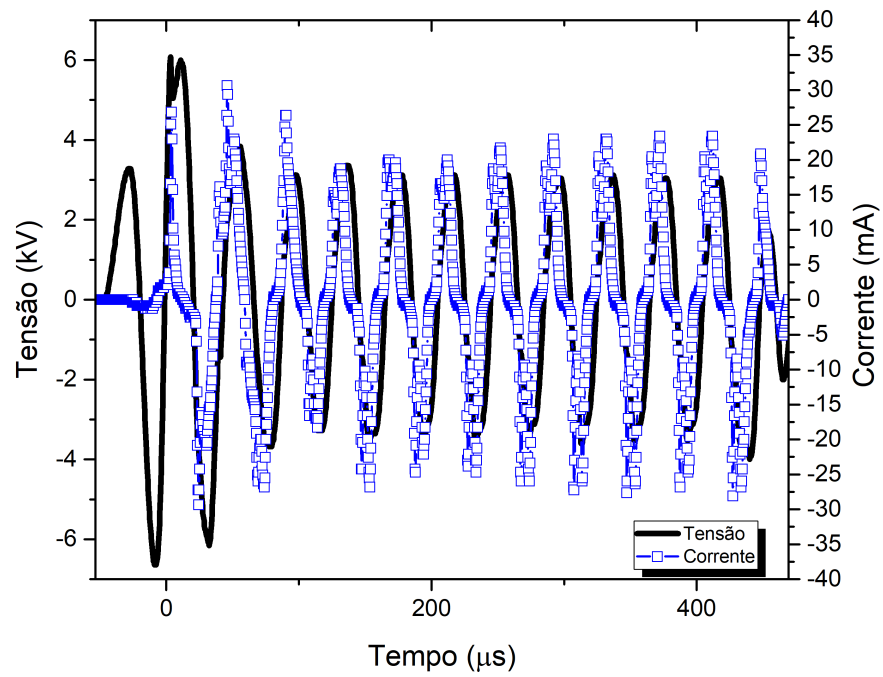
A corrente da descarga foi aferida de maneira direta. Com o osciloscópio digital foram monitoradas alterações de tensão da fonte Figura 20 e do circuito auxiliar com resistor Figura 8. Munido da equação (7) a corrente foi registrada Figura 21.

A carga transferida foi obtida de maneira análoga a corrente, alterando apenas a chave do circuito em série para a posição do capacitor. Assim usando a equação (8) o comportamento da carga transferida foi obtida Figura 22.

3.3.3.2 Molhabilidade

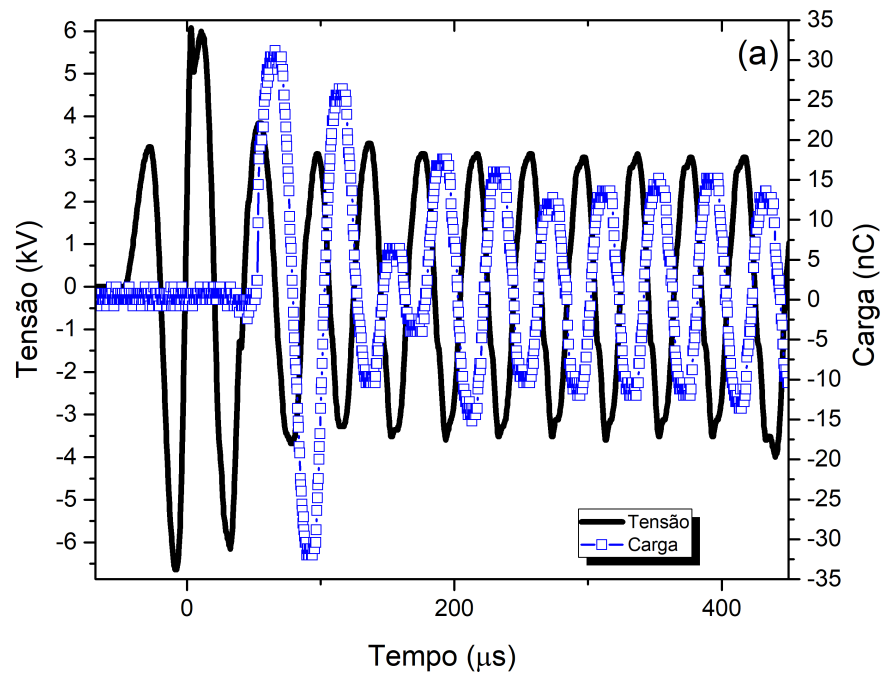
A molhabilidade foi aferida por meio da técnica da gota sésil, utilizando-se para tanto um goniômetro Ramé-Hart 300-F1 para as medições de ângulo de contato (Figura 23). Para a aquisição dos dados de ângulo de contato, gotas de $2\mu\text{L}$ foram colocadas sobre a superfície, espaçadas 5mm entre elas, de modo a aferir a molhabilidade ao longo da superfície da amostra.

Figura 21 – Sinal da corrente e tensão



Fonte: O autor.

Figura 22 – Comportamento da carga transportada e tensão



Fonte: O autor.

Figura 23 – Goniômetro Ramé-Hart 300-F1

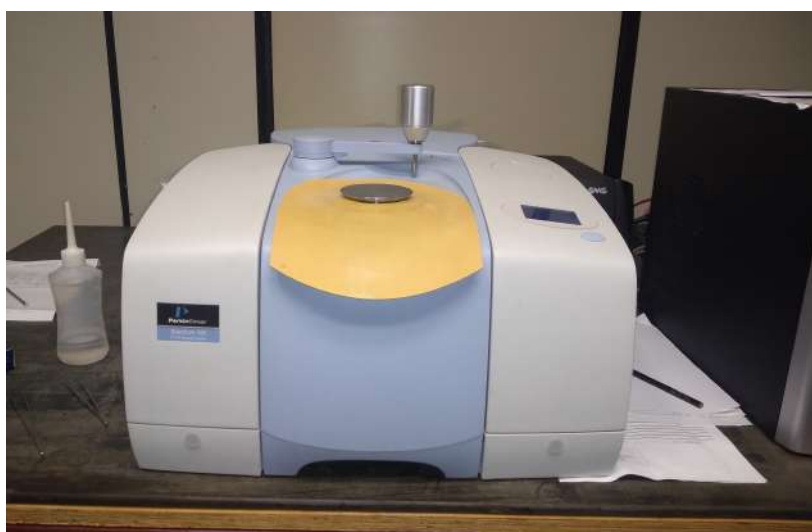


Fonte: O autor.

3.3.3.3 Espectroscopia do infravermelho

As amostras tiveram seus espectros no infravermelho medidos por um espectrômetro do infravermelho Spectrum 100 Perkin Elmer, utilizando o módulo ATR (Figura 24).

Figura 24 – FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer



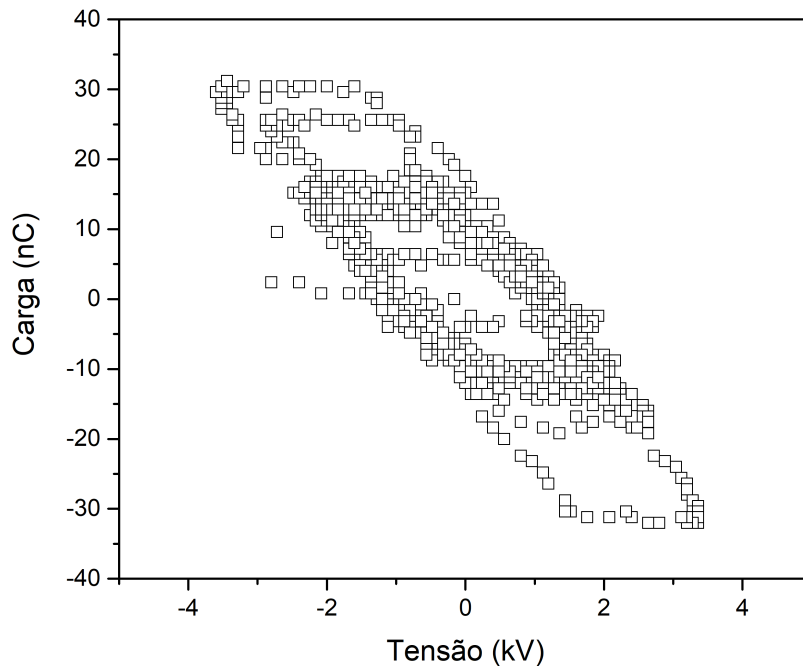
Fonte: O autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para um burst de tensão da fonte, foi plotado a figura de Lissajous Figura 25.

Figura 25 – Figura de Lissajous do tratamento



Fonte: O autor.

Visto isso, foi obtida a potência de $6,3 \pm 0,4W$ conforme a equação (9). Multiplicando a potência do tratamento por cada um dos tempos de exposição e dividindo pela área da saída do reator, obteve-se a densidade média de energia por unidade área do tratamento (Tabela 3).

Tabela 3 – Densidade de energia (J/mm^2) da área da saída do reator em formato de funil

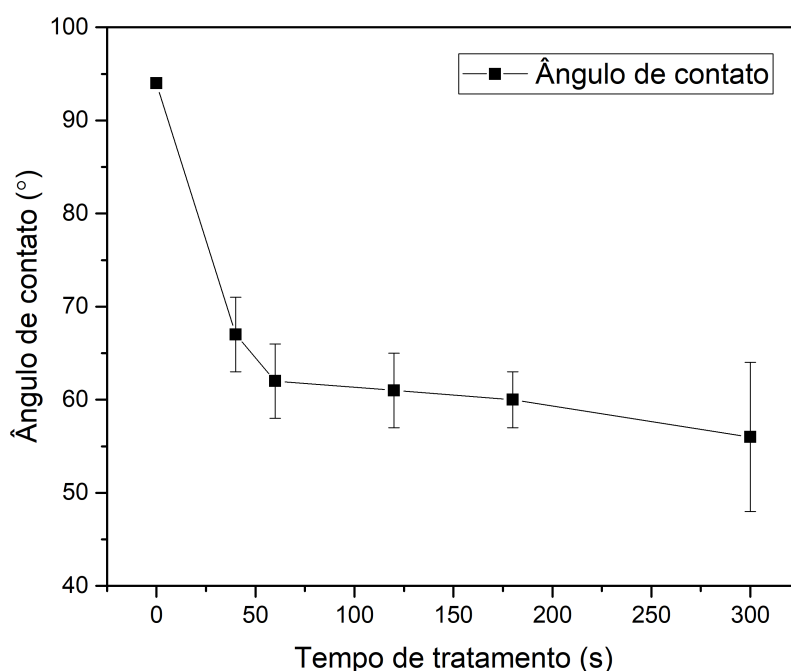
Tempo de tratamento (s)	Densidade média de energia (J/mm^2)
40	0.08 ± 0.005
60	0.12 ± 0.007
120	0.24 ± 0.01
180	0.37 ± 0.02
300	0.61 ± 0.04

Fonte: O autor.

4.2 ANÁLISE DA MOLHABILIDADE

A partir da inferência do ângulo de contato, foi descrita a variação do WCA conforme o tempo de exposição das amostras PEAD ao plasma Figura 26. O ângulo de contato diminuiu consideravelmente nos primeiros 60s de tratamento, chegando a marca dos 62°, atingindo a saturação.

Figura 26 – Ângulo de contato pelo tempo de tratamento do PEAD



Fonte: O autor.

Em termos percentuais o tratamentos menos efetivo no PEAD foi o de 40s, que resultou em uma diminuição de 28% no WCA, já o mais efetivo foi de 300s reduzindo 40% (Tabela 4).

Tabela 4 – Alteração percentual da molhabilidade pelos diferente tempos de tratamento do PEAD

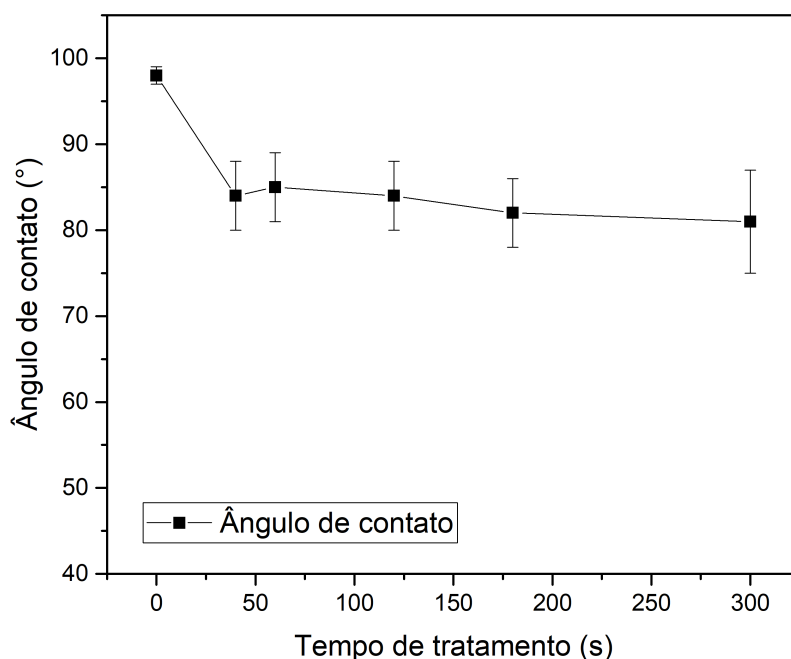
Tempo de tratamento (s)	Redução Percentual do WCA(%)
0	0
40	28
60	34
120	35
180	33
300	40

Fonte: O autor.

Assim como ocorreu para o PEAD, as variações de ângulo oscilaram na mesma faixa de erro, indicando a saturação dos tratamento, portanto esse deve estabilizar após 40s de exposição em 81° Figura 27. Quanto a efetividade, o tratamento de maior incremento da energia superficial foi o de 300s, que possibilitou a redução de 18% do ângulo de contato Tabela 5 .

Através dos dados obtido pela técnica da gota sésil, obteve-se a caracterização da área tratada da amostra conforme os tempos tratamento (Figura 28 e Figura 29).

Figura 27 – Ângulo de contato pelo tempo de tratamento do PP



Fonte: O autor.

Tabela 5 – Alteração percentual da molhabilidade pelos diferentes tempos de tratamento do PP

Tempo de tratamento (s)	Redução Percentual do WCA (%)
0	0
40	14
60	13
120	14
180	16
300	17

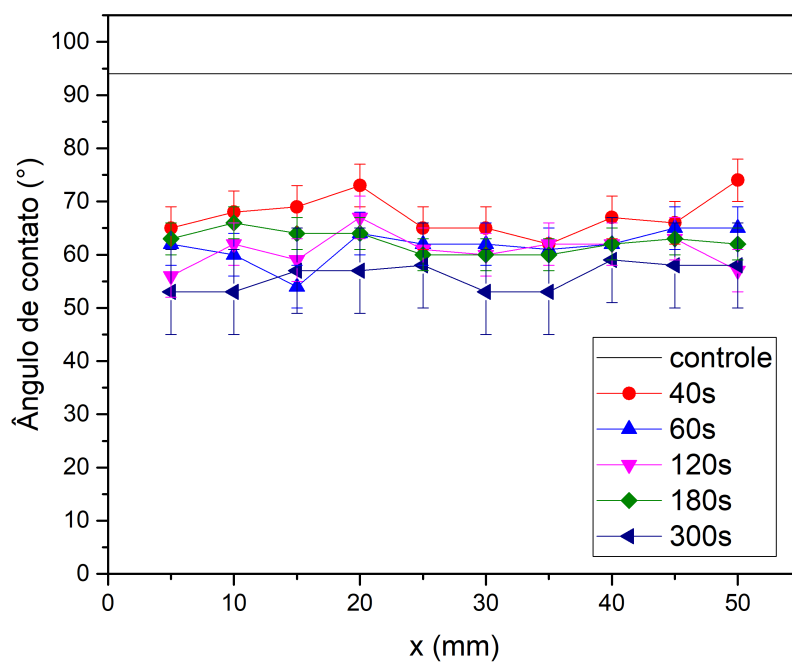
Fonte: O autor.

Para fins de referência, foram realizados tratamentos com um jato de pluma pontual com o mesmo fluxo de Ar , a mesma frequência, a mesma tensão pico-a-pico, o mesmo número de ciclo e período. O tempo de tratamento foi alterado conforme a densidade média de energia consumida pelo tratamento presente na Tabela 3.

Os tratamento do jato pontual geraram reduções no ângulo de contato mais consideráveis, porém somente na região central do tratamento, como pode ser visto na Figura 35 e Figura 36 (APÊNDICE A).

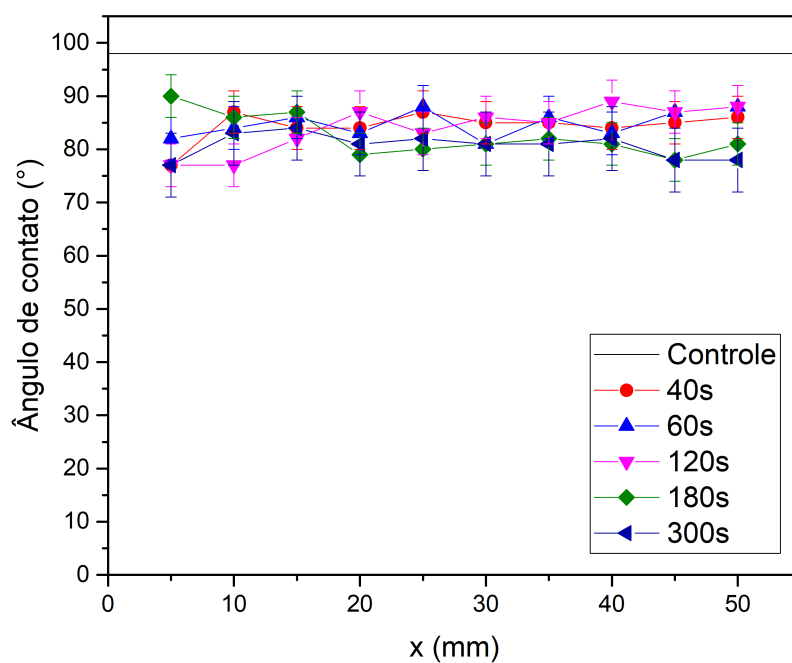
Portanto, o jato em formato de funil distribui o tratamento homogeneamente sobre toda a superfície das amostras, que é maior que região de tratamento do jato pontual, cujo diâmetro é de 30mm.

Figura 28 – Caracterização superficial do ângulo de contato do PEAD



Fonte: O autor.

Figura 29 – Caracterização superficial do ângulo de contato do PP

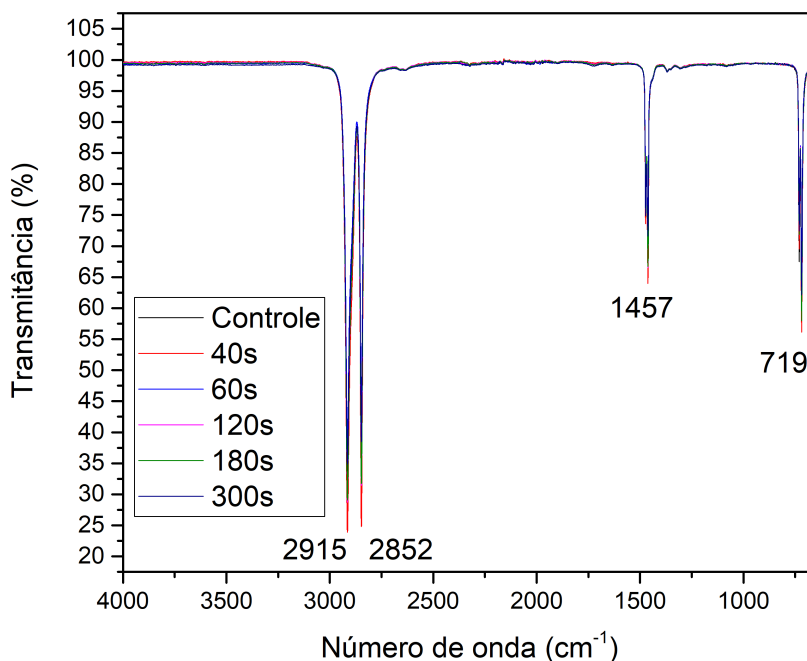


Fonte: O autor.

4.3 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO

Nas Figura 30 e Figura 31 são exibidos os espectros do infravermelho encontrado para PEAD e para o PP em todos os tempos de exposição.

Figura 30 – Espectro no infravermelho do PEAD



Fonte: O autor.

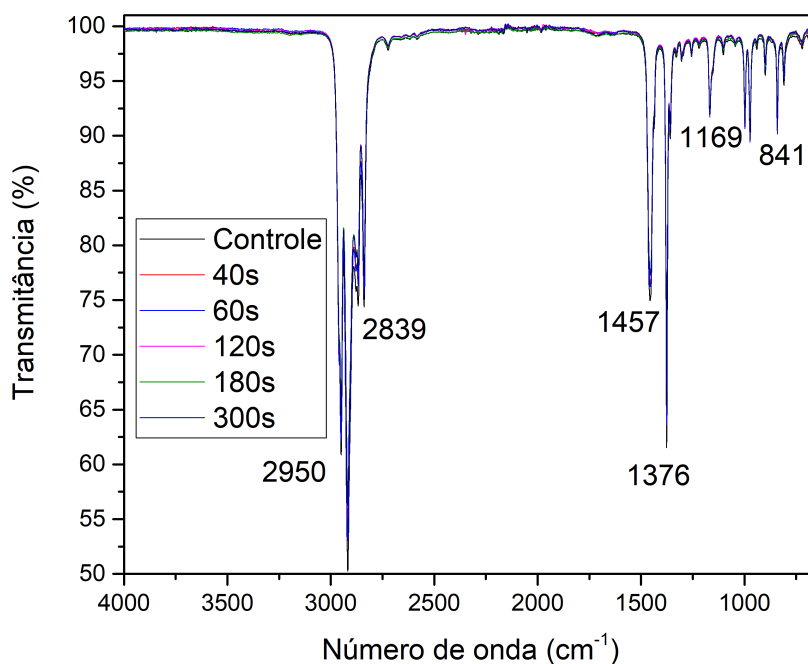
No espectro do PEAD, é possível de observar as bandas características dos modos vibracionais assimétricos e de alongamento simétrico de vibração de C-H em $-\text{CH}_2$ (2915 e 2852 cm^{-1}). Os picos de 1466 e 719 cm^{-1} podem ser atribuídos ao modo de vibração de deformação de C-H em $-(\text{CH}_2)_n$ e de vibração de balanço de C-C em $-(\text{CH}_2)_n$ respectivamente.

O espectro obtido do PP apresentaram bandas típicas dos modos vibracionais CH_2 e CH_3 (2840 - 2950 cm^{-1}), modos simétrico e assimétrico de dobramento angular do grupo CH_3 (1376 e 1457 cm^{-1}) e modos de vibração associados à ligação C-C (1169 - 8414 cm^{-1}).

Ambos os espectros de controle não apresentaram bandas anormais ao encontrado na literatura (KEHRER et al., 2020; KOSTOV et al., 2009), o que indica a ausência de contaminantes e por consequência demonstra que os processos de limpeza e a manipulação das amostras ocorreram em padrões aceitáveis.

Mesmo havendo alteração na energia superficial das amostras, visto a alteração do WCA, não foi detectado incorporação de grupos funcionais na superfície das amostras, como as ocasionadas pelo jato pontual (Figura 37 e Figura 38 (APÊNDICE A)).

Figura 31 – Espectro no infravermelho do PP



Fonte: O autor.

Tal fenômeno é um indicativo da baixa ação química para a alteração da superfície, assim induzindo que a ação física do plasma deve possuir maior relevância no tratamento. Isso pode refletir na regressão do tratamento, que pela baixa presença de novos grupos polares deve ocorrer de maneira menos intensa, já que essa estará mais relacionada ao rearranjo das cadeias poliméricas.

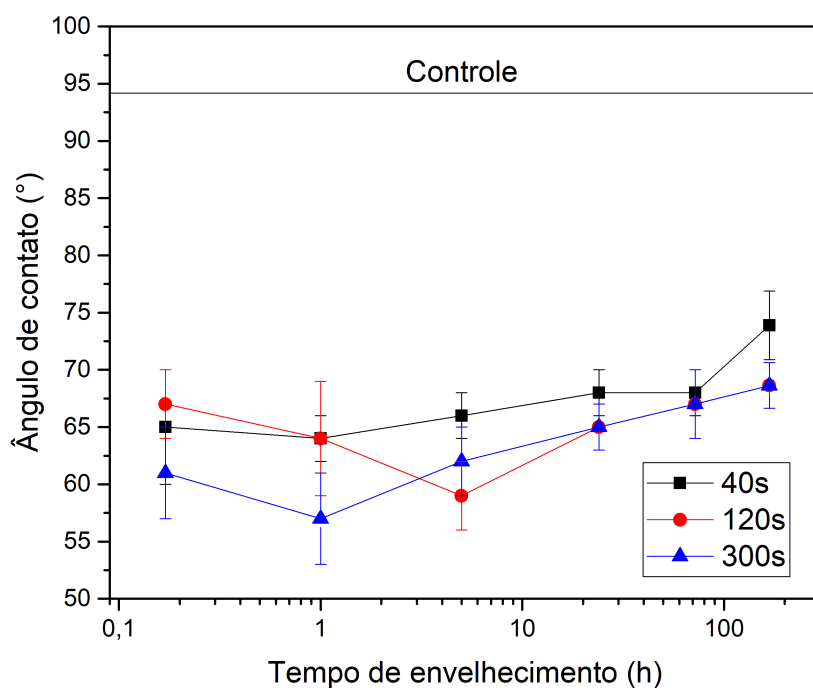
4.4 ENVELHECIMENTO

A recuperação hidrofóbica da superfície foi estudada, fazendo-se uso da técnica da gota séssil novamente.

Conforme Figura 32, o PEAD apresentou estabilidade do ângulo de contato médio até 1h após o tratamento de 40s, de 5h para o de 300s e uma diminuição até 5h para o de 120s, em seguida, a tendência é de aumento do WCA entre 1 – 162h após a aplicação para os tratamento de 40s e de 5 – 168h para os demais. A intensidade da regressão diminuiu com passar do tempo como pode ser visto no fato dos desvios das medidas também reduzirem das primeira medições após o tratamento para a última.

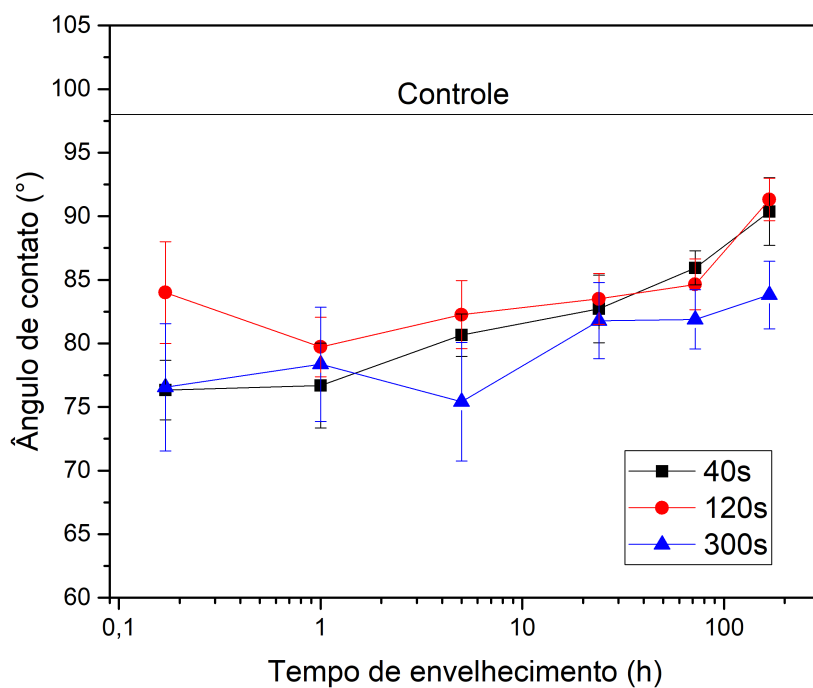
O PP apresentou estabilidade do WCA médio para o tratamento de 40s até 1h após o tratamento, uma leve redução para o 120s após 1h e estabilidade para o 300s até 5h. Após esse tempo de armazenamento o processo de recuperação se estabeleceu. Assim como para o PEAD, o erro das medições diminuíram com passar do tempo Figura 33.

Figura 32 – Ângulo de contato médio das amostras de PEAD após o tratamento



Fonte: O autor.

Figura 33 – Ângulo de contato médio das amostras de PP após o tratamento



Fonte: O autor.

Os tratamentos realizados no PEAD demonstraram baixa recuperação até 168h, apresentando retorno percentual dos ângulos de contato que variaram entre 20% a 26% (Tabela 6). Comparando a porcentagem de de alteração (Tabela 4) a recuperação dos tratamento de 40s, 120s e 300s foi de 8%, 9% e 14%, respectivamente.

Em termo percentuais o PP, demonstrou um retorno percentual menor entre 7% e 14% (Tabela 7), o que comparando com a Tabela 5 representa 6%, 7% e 3% de recuperação para os tratamentos de 40s, 120s e 300s, respectivamente.

Tabela 6 – Retorno percentual conforme o tempo de tratamento do PEAD

Tempo de tratamento (s)	Retorno Percentual do WCA (%)
40	20
120	26
300	26

Fonte: O autor.

Tabela 7 – Retorno percentual conforme o tempo de tratamento do PP

Tempo de tratamento (s)	Retorno Percentual do WCA (%)
40	8
120	7
300	14

Fonte: O autor.

Comparando os retornos percentuais de ambos os materiais, é possível observar que o PEAD tende a uma recuperação mais rapidamente que o PP, o que é condizente com esperado uma vez que temperatura de transição vítrea do PEAD ($T_v = -100^\circ\text{C}$ a -85°C) é maior que a do PP ($T_v = -18^\circ\text{C}$ a 0°C).

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi estudado o tratamento com jato de plasma frio no formato de funil de amostra poliméricas, quanto aos tempos de tratamento e de envelhecimento. Para tanto, aspectos elétricos do reator e das alterações ocasionadas nas superfícies das amostras foram analisados.

Foi possível a caracterização elétrica do jato quanto a corrente e a carga transferida, e por intermédio dessa últimas também foi obtida a energia usada em cada tratamento do reator, além da densidade de energia por unidade de área do reator, o que possibilita comparativos com outras configurações de jatos que contenham também as mesmas configurações de fluxo e gás de trabalho.

As análises de alteração de molhabilidade demonstraram o aumento da energia superficial de ambos os materiais após o tratamento. Ademais, foi possível estabelecer o tempo de saturação dos tratamentos. O tempo para a alteração máxima do WCA deve estar em torno de 60s para ambos os materiais.

Comparando a alteração do ângulo de contato entorno das superfícies das amostras realizada com jato no formato de funil, demonstrou-se a homogeneidade dos tratamentos. Além disso, equiparando a energia usada nos tratamentos desse jato com a de um jato pontual, foi possível demonstrar melhor a homogeneidade do jato de funil.

Os espectros do infravermelhos das amostras de controle não demonstraram a presença de impureza como materiais biológicos ou água, assim indicando que a lavagem e manuseio das amostras foi bem realizado.

A análise de FTIR não indicou a incorporação novos grupos na superfície, o que é um indicativo de um tratamento menos agressivo que não gera grandes quantidade de LMWOM. Como descrito na análise de regressão hidrofóbica, a baixa presença desse materiais moleculares, induziu a regressão mais vagarosa.

Ainda é válido a ressalva que o PEAD além apresentar as maiores reduções do WCA teve sua regressão mais acentuada que o PP, comportamento esse esperado já que o tratamento possui uma contribuição menos acentuada dos LMWON e o PEAD possuir maior taxa de relaxamento das cadeias poliméricas, visto ser menor sua temperatura de transição vítrea.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, J. C.; BAUTISTA, M. T. M. Relación estructura-propiedades de polímeros. **Educación química**, scielomx, v. 21, p. 291 – 299, 00 2010. ISSN 0187-893X. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2010000400006&nrm=iso>. Acesso em: 10 Apr. 2021.
- BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: sources, processes, and applications. **Thin solid films**, Elsevier, v. 518, n. 23, p. 6705–6713, 2010.
- BORMASHENKO, E.; CHANIEL, G.; GRYNIOV, R. Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 273, p. 549–553, 2013.
- CASTRO, A. H. R. Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2013.
- CASTRO, A. H. R. Desenvolvimento e caracterização de jatos de plasma em pressão atmosférica e sua aplicação para deposição. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2017.
- CHANG, J.-S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. Corona discharge processes. **IEEE Transactions on plasma science**, IEEE, v. 19, n. 6, p. 1152–1166, 1991.
- CHEN, M. et al. Development of an industrial applicable dielectric barrier discharge (dbd) plasma treatment for improving bondability of poplar veneer. **Holzforschung**, De Gruyter, v. 70, n. 7, p. 683–690, 2016.
- COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; LUIZ, C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, SciELO Brasil, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.
- DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 39, n. 4, p. 656–682, 2014.
- FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos hidrofóbicos**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013.
- FRIDMAN, A. **Plasma chemistry**. [S.l.]: Cambridge university press, 2008.
- GRÜN, R. Economic and ecological aspects of plasma surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 60, n. 1-3, p. 613–618, 1993.
- HOLUB, M. On the measurement of plasma power in atmospheric pressure dbd plasma reactors. **International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics**, IOS Press, v. 39, n. 1-4, p. 81–87, 2012.
- J.BRUTSCHER. **Datasheet minipuls 4**. 2013. Disponível em: <https://www.gbs-elektronik.de/media/download_gallery/minipuls4_e.pdf>. Acesso em: 15 feb. 2021.
- JR, P. A. Espectroscopia molecular. **Researchgate**, 2002.
- JR, S. V. C. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110–115, 2002.
- KEHRER, M. et al. Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 403, p. 126389, 2020.

- KOSTOV, K. et al. Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 39, n. 2, p. 322–325, 2009.
- LIU, X. et al. Comparative study of surface modification of polyethylene by parallel-field and cross-field atmospheric pressure plasma jets. **Journal of Applied Physics**, v. 125, n. 12, p. 123301, 2019.
- MACIEL, J. C. S. H. S. **Descargas elétrica e plasma**. 2010.
- MADDAH, H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **Am. J. Polym. Sci**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016.
- MEZAROBÁ, C. et al. Nano-rugosidade gerada em amostras de polímero pead através de plasma rf de n_2/o_2 . **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 23, 2018.
- MORFILL, G.; KONG, M. G.; ZIMMERMANN, J. Focus on plasma medicine. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 11, n. 11, p. 115011, 2009.
- MORTAZAVI, M.; NOSONOVSKY, M. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 258, n. 18, p. 6876–6883, 2012.
- MUI, T. S. M. et al. Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (pet) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 352, p. 338–347, 2018.
- NARIMISA, M. et al. Improvement of pet surface modification using an atmospheric pressure plasma jet with different shielding gases. **Polymer**, Elsevier, v. 215, p. 123421, 2021.
- NISHIME, T. M. C. Aplicação da descarga por barreira dielétrica (dbd) em diferentes frequências no tratamento de polipropileno. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2013.
- NISHIME, T. M. C. Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015.
- PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. [S.l.]: Cengage Learning, 2014.
- PERKINELMER. **FT-IR Spectroscopy**: Attenuated total reflectance (atr). [S.l.], 2005. 5 p.
- PIACENTINI, A. M. et al. Desenvolvimento de uma fonte de plasma atmosférico. Florianópolis, SC, 2020.
- ROCHA, V. Esterilização de materiais termossensíveis através de aplicação de plasma gerado por descarga com barreira dielétrica (dbd). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- RODA, D. T. **Tudo sobre plásticos**. 2010. Disponível em: <<https://www.tudosobreplasticos.com/default.asp>>. Acesso em: 19 Jan. 2021.
- ROSÁRIO, F. et al. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 21, p. 90–97, 2011.
- SANTOS, A. L. R. d. Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2010.
- SARAIVA, J. P. et al. Análise da energia na descarga por barreira dielétrica em gás metano.
- SHISHOO; ROSHAN. **Plasma technologies for textiles**. [S.l.]: Elsevier, 2007.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 2–30, 2006.

THE atmospheric-pressure plasma jet.

VETTER, J. et al. Surface treatment selections for automotive applications. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 200, n. 5-6, p. 1962–1968, 2005.

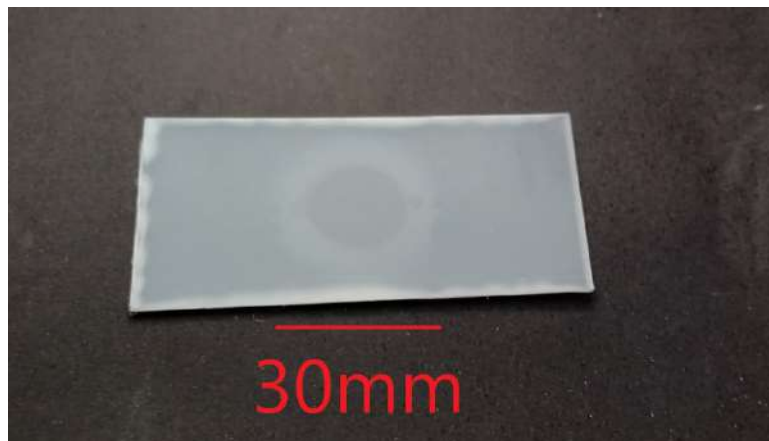
WANKE, C. H. Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade. 2012.

APÊNDICE A – TRATAMENTO COM JATO PONTUAL

A.1 MOLHABILIDADE

Diferente do reator em forma de funil Figura 19, o jato pontual altera visivelmente a região tratada ocasionando o aparecimento de uma região em forma de anel mais opaca centrada no centro do tratamento, como pode ser visto em Figura 34.

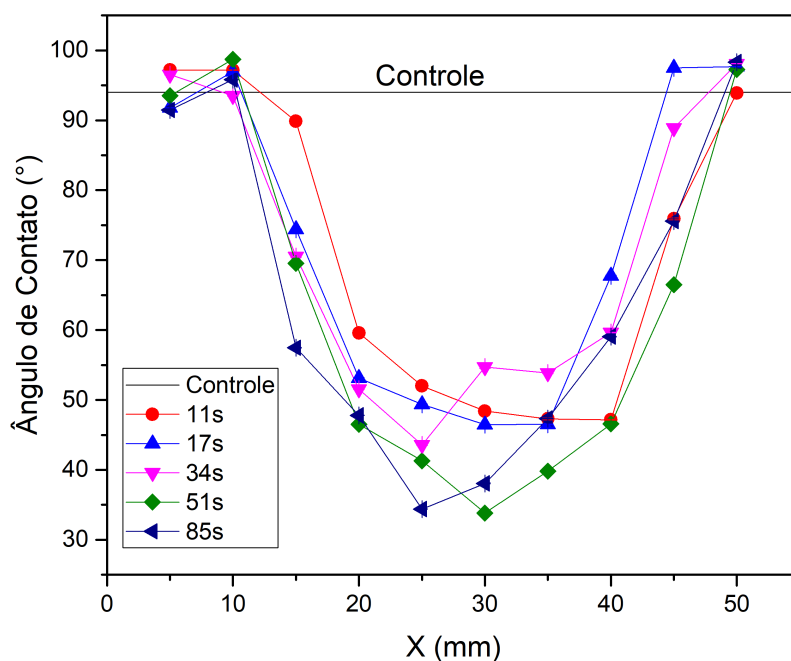
Figura 34 – Amostra de PP tratada com jato pontual após a medição do ângulo de contato



Fonte: O autor.

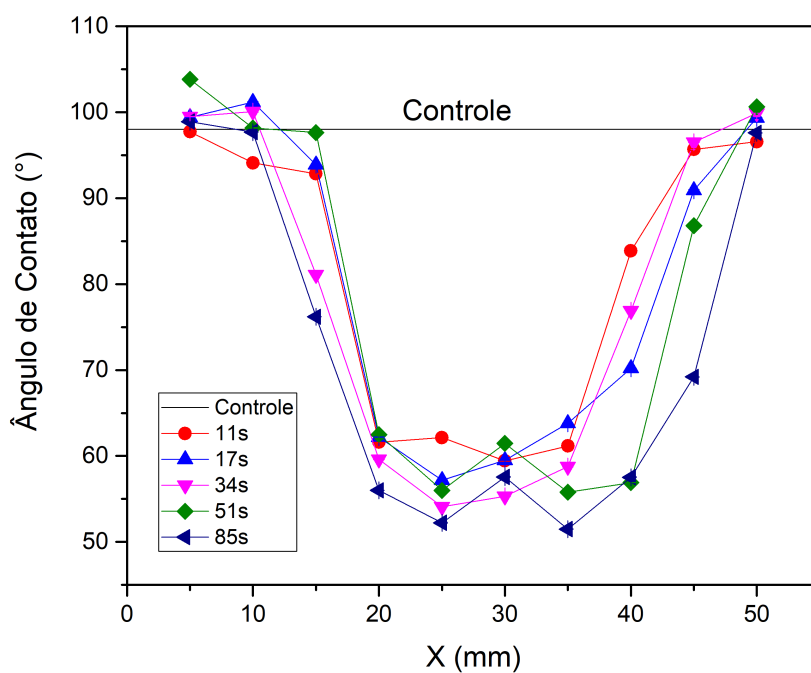
O diâmetro da área de ação do jato pontual foi medido $30 \pm 0,5\text{mm}$ diretamente da região visivelmente afetada pelo jato de um tratamento de 300s. Conforme Figura 35 e Figura 36 O jato diminuiu o WCA na região de 15 – 45mm (30mm), o que condiz com o diâmetro da região de tratamento do jato medido.

Figura 35 – Caracterização superficial do ângulo de contato da superfície do PEAD tratado por um jato pontual



Fonte: O autor.

Figura 36 – Caracterização superficial do ângulo de contato da superfície do PP tratado por um jato pontual

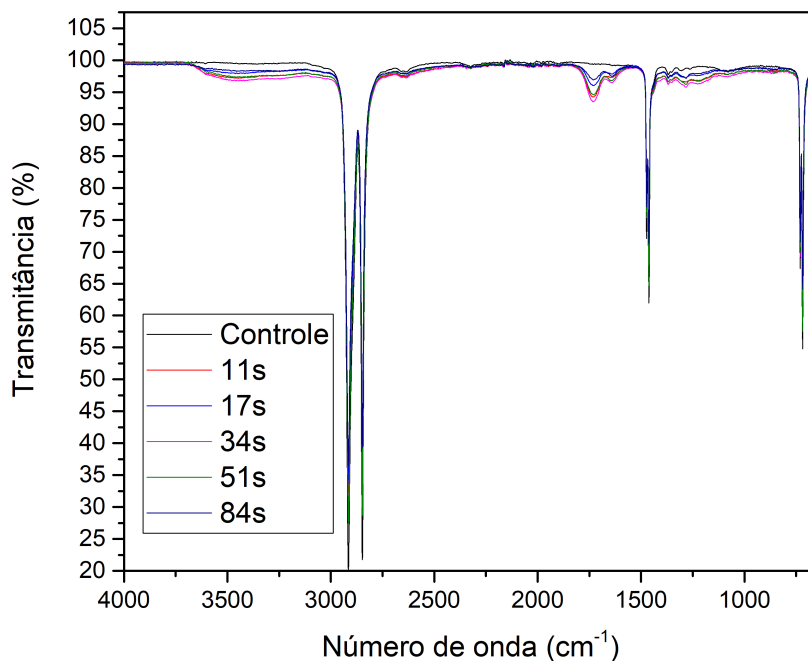


Fonte: O autor.

A.2 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO

Como pode ser visto em Figura 37 além do espectro típico do PEAD, após os tratamentos ocorreu a incorporação de novos grupos funcionais evidenciado pelo aparecimento das bandas de $3658 - 2976\text{cm}^{-1}$ (grupos hidroxilas e carboxilas), $1823 - 1570\text{cm}^{-1}$ (C=O) e 1282cm^{-1} (Estiramento simétrico de COO^-) (MEZARROBA et al., 2018).

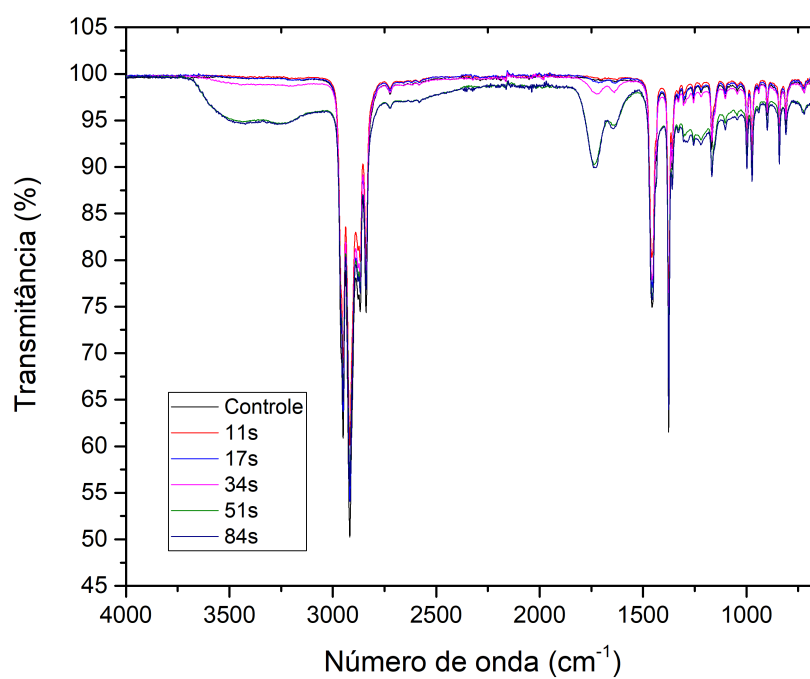
Figura 37 – Espectro do infravermelho do PEAD tratado com jato pontual



Fonte: O autor.

O PP também apresentou novas bandas Figura 38 para os tratamentos 34s, 51s e 84s. Em $3716 - 3064\text{cm}^{-1}$ (grupos hidroxila e carboxila), $1822 - 1535\text{cm}^{-1}$ (C=O), 1299 (COO^-) (NISHIME, 2013)

Figura 38 – Espectro do infravermelho do PP tratado com jato pontual



Fonte: O autor.

ANEXO A – ALGUMA POSSÍVEIS REAÇÕES DOS CONSTITUINTES DO PLASMA EM SEU VOLUME

Tipo de reação	Nome	
Impacto eletrônico	Ionização	$e + A \rightarrow 2e + A^+$
	Dissociação	$e + AB \rightarrow e + A + B$
	Ionização dissociativa	$e + AB \rightarrow 2e + A + B^+$
	Fixação dissociativa	$e + AB \rightarrow A^- + B$
	Excitação eletrônica	$e + A \rightarrow e + A^*$
	Excitação roto-vibracional	$e + AB \rightarrow e + AB(v, j \geq 1)$
	Transferência de momento	$e + A \rightarrow e + A$
Neutro	Dissociação	$AB + M \rightarrow A + B + M$
	Ionização Penning	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$
	Transferência atômica	$A + BC \rightarrow AB + C$
	Rearranjo	$AB + CD \rightarrow AC + BD$
	Recombinação	$A + BM \rightarrow AB + C$
	Transferência de energia	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
	Relaxação	$A^* + B \rightarrow A + B$
	Transferência de momento	$A + B \rightarrow A + B$
	Neutralização	$A^- + B^+ \rightarrow A + B$
		$A^- + BC^+ \rightarrow AB + C$
Ion	Destacamento associativo	$A^- + BB \rightarrow AB + e$
	Transferência de carga	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
		$A^- + B \rightarrow A + B^-$
	Transferência de carga dissociativa	$A^+ + BC \rightarrow A + B + C$
	Transferência de momento	$A^+ + B \rightarrow A^+ B$

Fonte: (SHISHOO; ROSHAN, 2007)