

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

JATO DE PLASMA FRIO EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA TRATAMENTO
DE MATERIAIS E ESTERILIZAÇÃO

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

JATO DE PLASMA FRIO EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA
TRATAMENTO DE MATERIAIS E ESTERILIZAÇÃO

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 de Plasmas e Descargas Elétricas.

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Guaratinguetá
2015

N724j

Nishime, Thalita Mayumi Castaldelli

Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização / Thalita Mayumi Castaldelli Nishime – Guaratinguetá, 2015.

112 f : il.

Bibliografia: f. 106-112

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

1. Polímeros 2. Jato de plasma 3. Esterilização I. Título

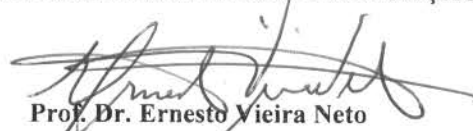
CDU 541.6(043)

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

**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. MILTON EIJI KAYAMA
UNESP/FEG



Prof.ª Dr.ª. CARINA BARROS MELLO
LAP/INPE

Outubro de 2015

DADOS CURRICULARES

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

NASCIMENTO	01.07.1991 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Alberto Nobuo Nishime Ieda Soraia Castaldelli Nishime
2009/2014	Curso de Graduação em Bacharelado em Física Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.
2014/2015	Curso de Pós-Graduação em Física, nível de Mestrado, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, em especial meus pais, irmãos e também ao Felipe, por todo o apoio e carinho.

Ao meu orientador, professor Konstantin G. Kostov, não apenas pela orientação durante o mestrado, mas por todos esses 5 anos de colaboração, ajuda e ensinamentos.

Aos professores András Toth e Rogério Hein, pela realização das análises de XPS, AFM e MEV.

Ao professor Munemasa Machida pela realização da análise de espectroscopia de emissão óptica e por gentilmente emprestar o espectrômetro.

Ao professor Honda que sempre me auxiliou em todos os momentos.

Ao técnico José Benedito Galhardo pela ajuda na construção tanto do reator quando da plataforma utilizada.

A todos os integrantes do grupo de Física de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP.

Ao pessoal do grupo do Laboratório de Genoma do Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP, em especial à Aline Chiodi, à Gabriela de Moraes e à professora Cristiane Koga-Ito.

Aos meus amigos Felipe, Ravena e Nicole por estarem sempre presentes.

A todos que de alguma forma contribuíram com o andamento deste trabalho.

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

NISHIME, T. M. C. Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs) são capazes de gerar plumas frias de plasma em espaço aberto. O fluxo de gás, introduzido no jato, carrega o plasma para a região externa. Devido à sua química muito reativa e a habilidade em tratar objetos tridimensionais, os jatos de plasma são adequados para aplicações em vários ramos da indústria e tecnologia. Neste trabalho, duas diferentes aplicações dos APPJs foram investigadas. Na primeira parte, um jato de plasma tipo corona, operando com os gases hélio e argônio, foi utilizado no tratamento de superfície de dois polímeros, o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). Os objetivos deste estudo são avaliar a formação de estruturas oxidadas de baixo peso molecular (LMWOM) formadas na superfície do material polimérico e determinar as condições ótimas de tratamento. As alterações na molhabilidade da superfície do polímero, na estrutura química e a rugosidade do material foram analisadas. Os resultados mostraram que os LMWOMs, formados devido ao tratamento, tendem a aglomerar sobre a superfície formando pequenas estruturas nodulares. Estas estruturas são fracamente ligadas à superfície podendo ser removidos do material quando a amostra é lavada em líquidos polares. Após a lavagem das amostras, os polímeros tendem a recuperar suas propriedades originais. A distância entre o bocal da seringa e a superfície da amostra se mostrou um parâmetro importante, capaz de influenciar significativamente a uniformidade do tratamento. Na segunda parte deste trabalho, um jato de plasma DBD alimentado com hélio foi utilizado na inativação de microrganismos. A eficiência do jato de plasma foi avaliada contra três agentes patogênicos comuns, a bactéria Gram-positiva *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), a bactéria Gram-negativa *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) e o fungo *Candida albicans* (SC 5314). O efeito do tratamento a plasma foi estudado por meio da medição dos halos de inibição formados. As alterações morfológicas das células foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o jato de plasma é capaz de inativar os três microrganismos testados. O fluxo de gás aplicado se mostrou um parâmetro essencial, capaz de alterar a homogeneidade da inativação.

PALAVRAS-CHAVE: Jato de plasma. Tratamento a plasma. Polímeros. Esterilização.

NISHIME, T. M. C. Cold atmospheric pressure plasma jet for material treatment and sterilization. 2015. 112 f. Dissertation (Master in Physics) – Faculty of Engineering in Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Atmospheric pressure plasma jets (APPJs) are capable of generating cold plasma in open environment. The gas flow from the jet carries the plasma to the outside region. Because of its enhanced chemistry and ability of treating 3D objects, APPJs are suitable for applications in many fields of industry and technology. In this work, two different applications of plasma jets were investigated. In the first part, a corona-like plasma jet was used for surface treatment of two polymers, the polypropylene (PP) and the polyethylene terephthalate (PET). The jet was operated with helium and argon gas. The aims of this study are to evaluate the formation of low-molecular-weight oxidized material (LMWOM) on the polymers surface and to determine the optimal treatment conditions. The changes in surface hydrophilicity, chemical composition of polymers surface and the material roughness were analyzed. The results show that the LMWOM formed due to the plasma exposure tends to agglomerate into small mounts on the surface. These structures are weakly bounded to the surface and can be easily removed by rinsing in polar solvents. After washing the treated samples, the polymers partially recover their original wetting characteristics. The jet-to-sample distance was found to be an important parameter that can significantly influence the treatment uniformity. In the second part of this work, a DBD-type plasma jet working in helium was applied for inactivation of microorganisms. The effectiveness of the APPJ was evaluated against three common pathogenic agents, the Gram-positive bacteria *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), the Gram-negative bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) and the yeast *Candida albicans* (SC 5314). The effect of plasma treatment was evaluated by measuring the inactivation zone diameter. The cell morphological changes were analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The results showed that plasma jet can effectively inactivate all three microorganisms. The employed gas flow is an essential parameter, which can improve inactivation homogeneity.

KEYWORDS: Plasma jet. Plasma treatment. Polymers. Sterilization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Esquema demonstrativo da esfera e da distância de Debye.....	19
FIGURA 2.2 – Classificação dos plasmas de acordo com a densidade eletrônica.....	20
FIGURA 2.3 – Curva de Paschen para diferentes gases.....	25
FIGURA 2.4 – Curva característica V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua....	26
FIGURA 2.5 – Representação do formato e da distribuição de cargas em uma avalanche de elétrons em dois momentos diferentes.....	27
FIGURA 2.6 – Curva da temperatura de elétrons e partículas pesadas em função da pressão.....	28
FIGURA 2.7 – Esquema experimental da descarga corona.....	30
FIGURA 2.8 – Diferentes configurações da descarga com barreira dielétrica.....	32
FIGURA 2.9 – Foto das microdescargas em um reator DBD de geometria plana.....	33
FIGURA 2.10 – Figura esquemática de um jato de plasma.....	35
FIGURA 2.11 – Esquema de um jato com eletrodos sem revestimento.....	36
FIGURA 2.12 – Esquema de cinco jatos de plasma DBD.....	36
FIGURA 2.13 – Esquema de dois jatos de plasma tipo DBD.....	38
FIGURA 2.14 – Esquema de jatos de plasma tipo corona.....	39
FIGURA 2.15 – Circuito utilizado para obtenção das medidas de tensão, carga e corrente da descarga.....	41
FIGURA 2.16 – Figura de Lissajous Q-V de uma descarga com barreira dielétrica.....	42
FIGURA 2.17 – Cadeias poliméricas do polipropileno e do politereftalato de etileno.....	43
FIGURA 2.18 – Evolução da resistência antimicrobiana ao longo dos anos para alguns microrganismos patogênicos.....	46
FIGURA 2.19 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão ótica.....	48
FIGURA 2.20 – Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal.....	49
FIGURA 2.21 – Representação de uma superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.....	50
FIGURA 2.22 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.....	51
FIGURA 2.23 – Diagrama esquemático de um acessório de reflexão total atenuada (ATR) para FTIR.....	53
FIGURA 2.24 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X.....	54

FIGURA 2.25 – Foto dos halos de inibição formados após o tratamento com jato de plasma.....	55
FIGURA 2.26 – Diagrama esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura.....	56
FIGURA 3.1 – Esquema do arranjo experimental utilizado.....	57
FIGURA 3.2 – Fotos do Jato de plasma utilizado para tratamento de polímeros.....	58
FIGURA 3.3 – Fotos das descargas geradas em argônio e hélio.....	59
FIGURA 3.4 – Esquema e foto do jato de plasma 2.....	60
FIGURA 3.5 – Foto da descarga gerada pelo jato de plasma 2.....	61
FIGURA 3.6 – Esquema do mapeamento da superfície das amostras com gotas de água deionizada para análise de ângulo de contato.....	63
FIGURA 3.7 – Diagrama esquemático do posicionamento das lentes para obtenção dos espectros de emissão ótica.....	65
FIGURA 5.1 – Formas de onda da tensão e da corrente das descargas em argônio e hélio geradas pelo Jato de plasma 1.....	69
FIGURA 5.2 – Figuras de Lissajous para as descargas geradas em argônio e hélio.....	70
FIGURA 5.3 – Espectro de emissão óptica da descarga em argônio obtido na região interna da seringa onde o plasma é gerado (interior da seringa).....	71
FIGURA 5.4 – Espectro de emissão óptica da descarga em argônio na região da pluma de plasma.....	72
FIGURA 5.5 – Espectro de emissão óptica da descarga em hélio obtido na região onde o plasma é gerado (interior da seringa).....	73
FIGURA 5.6 – Espectro de emissão óptica da descarga em hélio na região da pluma de plasma.....	74
FIGURA 5.7 – Esquema da movimentação da plataforma para obtenção de um tratamento uniforme.....	75
FIGURA 5.8 – Imagem por AFM de amostra de PP sem tratamento.....	76
FIGURA 5.9 – Imagens de AFM das amostras de PP tratadas com jato de plasma de argônio.....	77
FIGURA 5.10 – Comparação dos espectros em infravermelho das amostras de PP tratadas com jato de plasma de argônio.....	79
FIGURA 5.11 – Espectros C 1s das amostras de PP.....	81
FIGURA 5.12 – Redução do ângulo de contato das amostras de PP apenas tratadas e	

tratadas e lavadas.....	82
FIGURA 5.13 – Análise do ângulo de contato, quando a distância entre o bico da seringa e a amostra é variada, para o tratamento com jato de plasma de argônio.....	83
FIGURA 5.14 – Dois regimes de tratamento com jato de plasma, (a) quando a pluma não atinge a amostra e (b) quando a pluma toca a superfície da amostra.....	84
FIGURA 5.15 – Análise do ângulo de contato, quando a distância entre o bico da seringa e a amostra é variada, para o tratamento com jato de plasma de hélio.....	85
FIGURA 5.16 – Variação do tempo de tratamento enquanto a distância é mantida fixa em 2,5 cm. Tratamento sem movimento e com jato de hélio.....	86
FIGURA 5.17 – Redução do ângulo de contato em amostras tratadas com movimento por jato de plasma de argônio.....	87
FIGURA 5.18 – Redução do ângulo de contato em amostras tratadas com movimento por jato de plasma de hélio.....	88
FIGURA 5.19 – Comparação entre os tratamentos feitos com e sem movimento com jato de plasma de argônio.....	89
FIGURA 5.20 – Comparação entre os tratamentos feitos com e sem movimento com jato de plasma de hélio.....	89
FIGURA 5.21 – Envelhecimento das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.....	90
FIGURA 5.22 – Espectros C1s das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.....	92
FIGURA 5.23 – Típicas formas de onda da tensão aplicada e corrente da descarga para o jato de plasma 2.....	93
FIGURA 5.24 – Figura de Lissajous da descarga gerada pelo Jato de plasma 2.....	94
FIGURA 5.25 – Espectro de emissão ótica da descarga de hélio gerada pelo jato de plasma 2.....	95
FIGURA 5.26 – Foto dos halos formados em ágar para o fungo <i>Candida albicans</i> (SC 5314).....	96
FIGURA 5.27 – Comparação entre os diâmetros dos halos formados para os tratamentos com fluxos de 2,0 l/min e 4,0 l/min.....	96
FIGURA 5.28 – Diferença na homogeneidade dos halos formados para os tratamentos com fluxos de 2,0 l/min e 4,0 l/min.....	98
FIGURA 5.29 – Comparação da eficácia do tratamento com jato de plasma para os três	

microrganismos utilizando três distâncias diferentes e 2,0 l/min.....	100
FIGURA 5.30 – Imagens de MEV da <i>Candida albicans</i> antes e após o tratamento por 120 s com jato de plasma.....	101
FIGURA 5.31 – Influência da variação da distância na eficiência da inativação dos três microrganismos.....	102

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Classificação do plasma.....	21
TABELA 2.2 – Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas.....	22
TABELA 2.3 – Energias de ligações moleculares.....	44
TABELA 5.1 – Valores da rugosidade das amostras de polipropileno tratadas com jato de plasma de argônio.....	78
TABELA 5.2 – Mudanças nas concentrações atômicas da superfície do PP antes e depois do tratamento com jato de plasma em argônio.....	79
TABELA 5.3 – Análise com XPS das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.....	91

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_D	-	Distância de Debye
ϵ_0	-	Permissividade no vácuo
K_B	-	Constante de Boltzmann
q_e	-	Carga do elétron
T_e	-	Temperatura dos elétrons
n_e	-	Densidade de elétrons
T_i	-	Temperatura dos íons
T_g	-	Temperatura do gás
V_b	-	Tensão de ruptura do gás
d	-	Distância entre os eletrodos
p	-	Pressão
γ	-	Coeficiente de emissão secundária de elétrons do cátodo
I	-	Corrente
R	-	Resistência
V_r e V_C	-	Tensão que passa pelo resistor e tensão no capacitor
Q	-	Carga da descarga
C	-	Capacitância
P	-	Potência média da descarga
f	-	Frequência
E_{el}	-	Energia elétrica média por um ciclo da figura de Lissajous
A	-	Área da figura de Lissajous
γ_S	-	Tensão de interface sólido-vapor
γ_{SL}	-	Tensão de interface sólido-líquido
γ_L	-	Tensão de interface líquido-vapor
θ	-	Ângulo de contato
$E_{Ligação}$	-	Energia de ligação dos elétrons ao átomo
$E_{Fóton}$	-	Energia $h\nu$ dos fótons
$E_{Cinética}$	-	Energia cinética dos elétrons emitidos
ϕ	-	Função trabalho do espectrômetro
R_a	-	Rugosidade média
R_q	-	Rugosidade quadrática média

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 PLASMA.....	18
2.1.1 Definição	18
2.1.2 Geração do plasma.....	19
2.1.3 Classificação.....	20
2.1.4 Química do plasma e origem das espécies	22
2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES	25
2.3 PLASMAS EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA.....	28
2.3.1 Descarga corona	30
2.3.2 Descarga por barreira dielétrica (DBD).....	31
2.3.3 Jato de plasma.....	34
2.3.3.1 Jatos com eletrodos sem revestimento dielétrico (jatos DFE).....	35
2.3.3.2 Jatos de plasma DBD.....	36
2.3.3.3 Jatos de plasma tipo DBD	38
2.3.3.4 Jatos de plasma tipo corona ou jatos de eletrodo único (jatos SE).....	39
2.3.3.5 Aplicações dos jatos de plasma	40
2.4 PARÂMETROS ELÉTRICOS.....	40
2.5 POLÍMEROS.....	43
2.5.1 Interação do plasma com polímeros	44
2.6 MICRORGANISMOS.....	45
2.6.1 Interação do plasma com microrganismos	46
2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	47
2.7.1 Espectroscopia de emissão óptica (OES)	47
2.7.2 Ângulo de contato.....	48
2.7.3 Microscopia de força atômica (AFM)	50
2.7.4 Espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
2.7.5 Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	53
2.7.6 Medidas dos halos de inibição de crescimento.....	54
2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55

3	METODOLOGIA.....	57
3.1	JATOS DE PLASMA.....	57
3.1.1	Jato de plasma 1.....	58
3.1.2	Jato de plasma 2.....	59
3.2	Medidas elétricas das descargas	61
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
3.3.1	Polímeros.....	61
3.3.2	Microrganismos.....	62
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	62
3.4.1	Medidas de ângulo de contato	62
3.4.2	Análise de XPS.....	63
3.4.3	Análises com microscopia de força atômica	63
3.4.4	Análises com FTIR.....	64
3.4.5	Espectroscopia de emissão óptica do plasma	64
3.4.6	Microscopia eletrônica de varredura	65
4	OBJETIVOS.....	66
4.1	JATO DE PLASMA 1	66
4.1.1	Polipropileno (PP)	66
4.1.2	Politereftalato de etileno (PET)	66
4.2	JATO DE PLASMA 2	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1	TRATAMENTO DE POLÍMEROS COM O JATO DE PLASMA 1	68
5.1.1	Caracterização elétrica.....	68
5.1.2	Espectroscopia de emissão óptica das descargas.....	71
5.1.3	Tratamento de polipropileno (PP)	74
5.1.4	Tratamento de politereftalato de etileno (PET)	82
5.2	INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS COM O JATO DE PLASMA 2.....	92
5.2.1	Caracterização elétrica da descarga	92
5.2.2	Espectroscopia de emissão óptica da descarga.....	94
5.2.3	Inativação de microrganismos	95
6	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os plasmas atmosféricos têm despertado grande interesse devido às suas vantagens sobre aqueles gerados em baixa pressão. A não necessidade da utilização dos caros equipamentos de vácuo, assim como sua química aprimorada (CONRADS; SCHIMIDT, 2000), fazem com que os plasmas frios atmosféricos ganhem destaque e sejam a cada dia mais estudados (TENDERO et al. 2006).

Existem várias formas de gerar descargas fora do equilíbrio termodinâmico em pressão atmosférica. Dentre elas destacam-se a utilização de eletrodos assimétricos, o uso de barreira dielétrica ou mesmo o uso de fluxos intensos de gás (SOUZA, 2012). Nesse cenário, combinando tais características, os jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs) são capazes de gerar plumas de plasma em espaço aberto. Ao contrário das conhecidas descargas corona e descargas com barreira dielétrica (DBD), os APPJs não impõem limites quanto ao tamanho das amostras tratadas (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012; SCHUTZE et al. 1998), o que lhes confere inúmeras aplicações como ativação de superfícies, tratamento de materiais, deposição de filmes finos, geração de ozônio, entre outras (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; SCHUTZE et al. 1998; TENDERO, et al. 2006). Uma vez que o plasma não fica confinado na região entre os eletrodos, os APPJs apresentam uma grande facilidade com relação à administração destes sobre alvos irregulares. Com isso, os jatos de plasma se tornam adequados a aplicações biomédicas e têm sido amplamente estudados em campos como: descontaminação de alimentos e equipamentos, esterilização de instrumentos clínicos, inativação de agentes patogênicos, coagulação de sangue, entre outros (LACKMANN et al. 2014; LAROUSSI, 2012; LIU et al. 2014; RUPF et al. 2010).

No que tange ao tratamento de materiais, as espécies do plasma como, radicais ativos, íons, elétrons e fótons são capazes de interagir com a superfície destes, modificando-a. Alguns polímeros termoplásticos comerciais apresentam características como baixa energia de superfície e fraca propriedade de adesão (LEROUX et al., 2008; ONYSHCHENKO et al. 2015; SELLIN; CAMPOS, 2003). Assim, vem sendo de grande interesse a ampliação de estudos sobre mecanismos capazes de modificar essas características indesejadas do material. Dentre os processos conhecidos, os métodos químicos em sua maioria liberam resíduos que prejudicam o meio ambiente. Desta feita, processos físicos destacam-se por não gerarem poluentes. Em vista disso, o tratamento com jato de plasma em pressão atmosférica pode ser aplicado com o objetivo de introduzir novas espécies polares à superfície de forma a melhorar

as características indesejadas (KOSTOV et al. 2014; MELLO et al. 2012; VAN DEYNSE et al. 2015).

Os jatos de plasma em pressão atmosférica vêm sendo utilizados no controle de microrganismos patógenos (LAROUSSE, 2012). Os mecanismos exatos que levam à inativação destes ainda não são bem compreendidos. Alguns autores, como Goree e coautores (2006) e Lu e coautores (2008), têm encontrado evidências de que as espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species* - ROS) são as maiores causadoras dessa inativação. Acredita-se que essas espécies são capazes de oxidar as macromoléculas presentes nas células, danificando-as (LACKMANN; BANDOW, 2014).

Neste trabalho, duas aplicações dos jatos de plasma em pressão atmosférica foram estudadas. Aqui, um jato de plasma tipo corona foi empregado na modificação de superfície de dois polímeros termoplásticos, o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). Outra aplicação investigada foi a inativação de microrganismos. Para isso, um jato de plasma DBD foi utilizado no controle de três agentes patogênicos, as bactérias *Enterococcus faecalis* e *Pseudomonas aeruginosa* e o fungo *Candida albicans*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLASMA

2.1.1 Definição

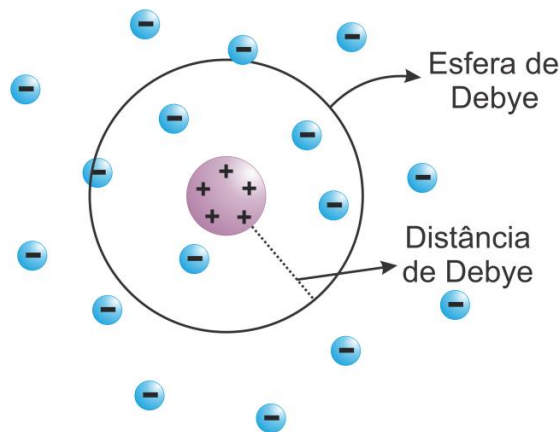
De modo geral, plasma pode ser descrito como um meio eletricamente neutro e quimicamente reativo composto por um grande número de espécies como elétrons, íons positivos e negativos, radicais livres, átomos e moléculas do gás em seu estado fundamental e excitado (BITTENCOURT, 2004). Para que este meio seja quase neutro, a carga total deve ser aproximadamente zero. Apesar das partículas do plasma não estarem ligadas umas as outras, o termo “livre” não significa que estas não estejam submetidas a forças dentro do meio. Ao se movimentar, uma carga gera correntes elétricas e, portanto, campos magnéticos. Como resultado, as partículas são afetadas pelos campos gerados pelas outras, dando origem a um comportamento coletivo, mas com certos graus de liberdade (BELLAN, 2006, SOUZA, 2012).

Para que um determinado meio possa ser classificado como plasma, este deve obedecer a três critérios (SOUZA, 2012).

1 – Comportamento de grupo: As partículas carregadas devem estar próximas o suficiente para que cada uma interaja com o máximo de partículas ao redor. Para isso, uma importante quantidade deve ser definida, a distância de Debye, dada pela Relação (1) e exemplificada pela Figura 2.1. A distância de Debye define a região de interação de uma carga com as outras, sendo que cada partícula tem sua esfera de Debye e, fora dela, as cargas não são influenciadas. Para que haja comportamento de grupo das partículas carregadas, a esfera de Debye de uma carga deve conter mais de uma partícula.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad (1)$$

Figura 2.1: Esquema demonstrativo da esfera e da distância de Debye.



Fonte: (Ilustração do autor)

2 – Quase neutralidade: A distância de Debye deve ser muito menor se comparada ao tamanho total do plasma. Dessa forma, garante-se que as interações do interior do plasma sejam mais importantes que aquelas que ocorrem nas bordas, onde existem os efeitos de borda.

3 – Interações eletrostáticas: As interações eletrostáticas devem ser dominantes no meio. A frequência do plasma deve ser maior que a frequência de colisões entre elétrons e partículas neutras. Caso contrário, os portadores de carga entrariam em equilíbrio com as partículas neutras por meio de colisões e o sistema poderia ser tratado como um gás neutro.

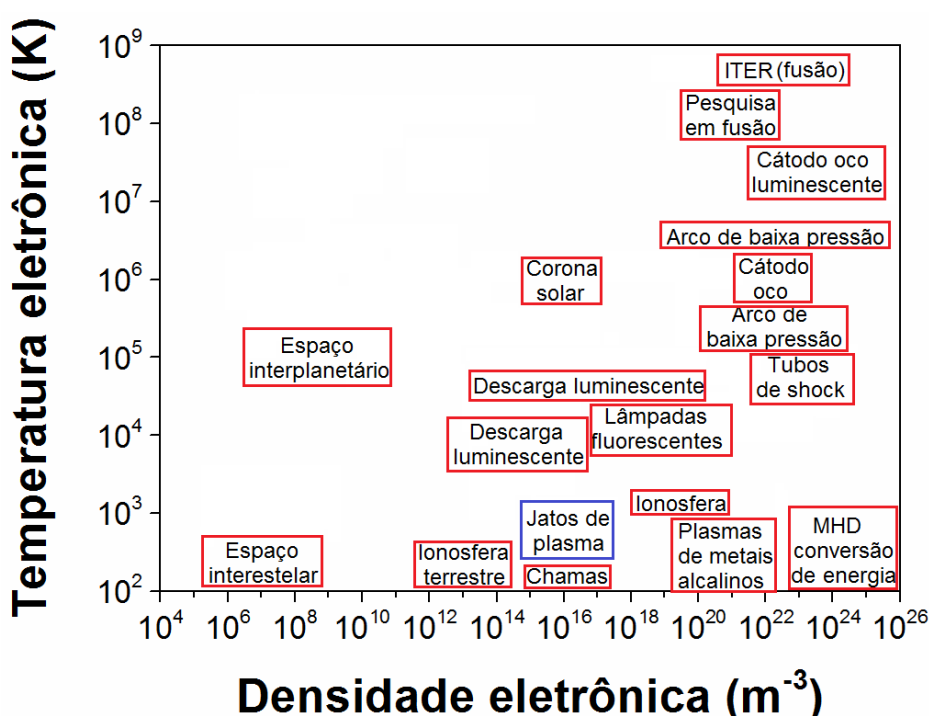
2.1.2 Geração do plasma

O plasma pode ser gerado em uma diversidade de temperaturas e pressões. Pode ser criado quando aplicada energia a um determinado gás de forma a reorganizar a estrutura eletrônica das espécies e produzir espécies excitadas e neutras, íons e elétrons (TENDERO et al., 2005). Estes são produzidos quando elétrons e fótons com energia suficiente colidem com os átomos e moléculas neutras do gás (processos de ionização por impacto de elétrons e fotoionização) (CONRADS; SCHMIDT, 2000). Existem várias formas de se fornecer a energia necessária para geração do plasma, podendo ser por meio de energia térmica, correntes elétricas ou radiações eletromagnéticas (CONRADS; SCHMIDT, 2000; NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; TENDERO et al., 2005).

2.1.3 Classificação

Propriedades do plasma como a densidade eletrônica e a temperatura podem variar dependendo do tipo de fonte de energia e da quantidade de energia transferida ao gás. Estes dois parâmetros servem para classificar os plasmas em duas categorias, plasmas de altas e baixas temperaturas (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008; TENDERO et al., 2005). Alguns tipos de plasmas são apresentados na Figura 2.2 de acordo a temperatura eletrônica e a densidade de elétrons.

Figura 2.2: Classificação dos plasmas de acordo com a densidade eletrônica.



Fonte: Adaptado de (HARRY, 2010)

Os plasmas de alta temperatura ou plasmas em equilíbrio termodinâmico são gerados quando uma quantidade muito grande de energia é aplicada a um gás, resultando em um aquecimento das espécies neutras. Dessa forma, todas as espécies do meio, como elétrons, íons e partículas neutras encontram-se em um estado de equilíbrio térmico (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008). Um importante parâmetro no estudo de plasmas é o seu grau de ionização, ou seja, a razão entre a quantidade de partículas carregadas e de partículas neutras. No caso dos plasmas de alta temperatura, o grau de ionização é bem elevado.

Os plasmas de baixa temperatura possuem temperaturas mais baixas e são parcialmente ionizados. Eles podem ser subdivididos em outros dois grupos, os plasmas térmicos ou plasmas em quase equilíbrio termodinâmico e os plasmas não-térmicos ou plasmas fora do equilíbrio termodinâmico. Os plasmas térmicos requerem que as reações químicas e as transições sejam governadas por colisões e não por processos radioativos (TENDERO et al., 2005). Além disso, para que o plasma seja considerado térmico, os gradientes locais de certas propriedades como, temperatura e densidade, devem ser baixos para que as partículas do plasma atinjam o equilíbrio, ou seja, o tempo de difusão de determinada partícula deve ser próximo ou maior que o tempo que esta partícula precisa para atingir o equilíbrio (SOUZA, 2012). Para plasmas térmicos, a temperatura dos elétrons é próxima ou igual à temperatura dos íons e espécies neutras. Já os plasmas não-térmicos são caracterizados pela baixa densidade eletrônica. Nesse tipo de plasma, a taxa de desexcitação de átomos causada pela colisão com elétrons é geralmente menor que a taxa de desexcitação causada pela radiação. Devido a menor energia fornecida ao plasma, a grande diferença entre as massas das partículas deve ser levada em conta. Os elétrons se movimentam muito mais rápido se comparados às partículas pesadas, dessa forma, as colisões e os processos de transição são governados pelos elétrons. Duas temperaturas podem ser levadas em conta em um plasma não térmico, a temperatura dos elétrons (T_e) e a temperatura das partículas pesadas (T_g), sendo a última considerada como a temperatura do plasma (TENDERO et al., 2005).

A tabela 2.1 sumariza as principais características dos diferentes tipos de plasmas.

Tabela 2.1: Classificação do plasma

	Plasmas de alta temperatura	Plasmas de baixa temperatura	
		Térmico	Não-térmico
Propriedades	$T_e \approx T_i \approx T_g$	$T_e \geq T_i \approx T_g$	$T_e \gg T_i \approx T_g$
	$T_g = 10^6 - 10^8 \text{ K}$	$T_g \leq 10^4 \text{ K}$	$T_g = 300 - 10^3 \text{ K}$
	$n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	$n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$	$n_e \approx 10^{13} \text{ m}^{-3}$
Exemplos	Plasmas de fusão a laser.	Plasmas de arco, tochas de plasma.	Descarga corona, DBD, APPJ.

Fonte: Adaptado de (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008)

2.1.4 Química do plasma e origem das espécies

Para iniciar o plasma, a energia é transferida às espécies neutras do gás pelos elétrons. Por terem maior mobilidade, os elétrons respondem mais rapidamente ao campo elétrico aplicado. Dessa forma, a energia aplicada é convertida pelos elétrons em energia cinética, sendo transferida por eles às espécies neutras do gás por meio de colisões. Os tipos de colisões que podem ser encontradas no plasma são (OLDHAM, 2009, TENDERO et al., 2005):

- 1 – Colisões elásticas: As energias cinéticas da partícula neutra e do elétron são conservadas.
- 2 – Colisões inelásticas: A energia cinética de uma das partículas é transformada em energia interna para a outra, podendo resultar na criação de espécies excitadas ou íons, caso as colisões tenham energia suficiente.

As colisões elásticas entre os elétrons e as partículas do gás são predominantes nas descargas elétricas. Após a colisão, devido a grande diferença de massa das partículas, a direção dos elétrons é alterada apesar de sua velocidade permanecer aproximadamente constante. Já as partículas mais pesadas praticamente não são afetadas pela colisão e conservam sua energia. Dessa forma, é preciso descrever as diferentes colisões inelásticas para que se compreenda a formação do plasma. As principais reações causadas por meio dessas colisões estão descritas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas.

Nº	Nome	Reação	Descrição
1	Excitação	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Elétrons energéticos excitam átomos e moléculas.
2	Desexcitação	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Átomos e moléculas excitadas emitem radiação ao retornarem ao estado fundamental.

Tabela 2.2: Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas.

3	Ionização	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$	Elétrons energéticos ionizam espécies neutras por meio da liberação de um elétron.
4	Dissociação	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	A colisão do elétron com a molécula leva a sua dissociação sem a formação de íons.
5	Dissociação por ligação de elétron	$e + A_2 \rightarrow A^- + A + e$	Íons negativos são formados quando elétrons livres se ligam a espécies neutras.
6	Ionização dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$	Produção de íons negativos por meio de ionização dissociativa.
7	Dissociação Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Uma espécie metaestável dissocia uma espécie neutra.
8	Ionização Penning	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	Uma espécie metaestável ioniza uma espécie neutra.
9	Ionização elétron-metaestável	$e + A^* \rightarrow 2e + A^+$	Um átomo metaestável é ionizado por meio da colisão com um elétron.
10	Troca de carga	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	A carga de um íon é transferida a uma espécie neutra por meio de colisão.

Tabela 2.2: Reações que ocorrem no plasma envolvendo elétrons e partículas pesadas.

11	Recombinação de íons	$A^- + A^+ \rightarrow AB$	Dois íons se recombina- formando uma molécula.
12	Recombinação elétron-íon	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	O plasma perde partículas carregadas pela recombinação de cargas opostas.
13	Recombinação íon-íon	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	A recombinação de dois íons ocorre em uma colisão de três corpos.

Fonte: Adaptado de (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008)

O processo mais comum que ocorre no plasma é a chamada ionização por impacto de elétrons (terceira reação da tabela 2.2). Nesta, o elétron primário (e) remove um elétron de um átomo neutro (A) resultando na produção de um íon positivo (A^+) e na liberação de dois elétrons ($2e$). Estes dois novos elétrons iniciam novos processos de ionização resultando em uma avalanche de elétrons e íons. Este processo de multiplicação serve como “combustível” para sustentar a descarga (FRIDMAN, 2008).

Outro importante processo colisional é a excitação. Durante este processo, um elétron ligado é excitado a um estado de energia mais elevado. A excitação está descrita na reação 1 da tabela 2.2. Nesta reação, o átomo cujo elétron foi excitado é chamado de átomo metaestável e é representado por um asterisco à direita da sigla (A^*). Este processo ocorre por meio do impacto de elétrons e é importante por possibilitar mais dois processos de ionização, a ionização Penning e a ionização elétron-metaestável. A ionização Penning ocorre quando um átomo metaestável colide com uma espécie neutra do gás, com isso a espécie neutra se ioniza (reação 8 da tabela 2.2). Já a ionização elétron-metaestável sucede da colisão entre um elétron e um átomo metaestável, levando a ionização deste (reação 9 da tabela 2.2). Neste caso, o átomo que já está excitado a níveis de energia mais elevados requer menos energia para que seja totalmente ionizado (OLDHAM, 2009).

A luz emitida pelo plasma ocorre devido a processos de relaxamento de átomos e moléculas excitadas. A desexcitação está descrita na reação 2 da tabela 2.2 e é o resultado de

espécies excitadas a níveis que não são estáveis, levando ao decaimento do nível de energia e a emissão de um fóton.

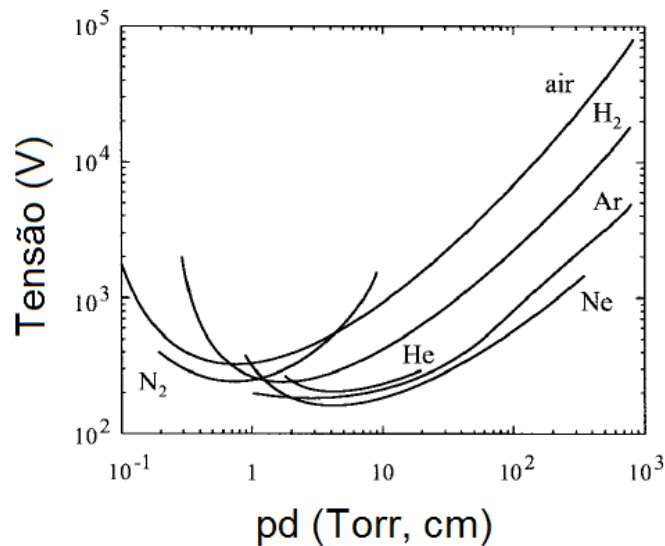
2.2 DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES

A tensão aplicada a um gás deve exceder a tensão de ruptura deste para que a descarga seja gerada. Quando esta tensão é atingida, o gás perde suas propriedades dielétricas e se torna um meio condutor. A tensão de ruptura para gerar o plasma com uma descarga elétrica depende do espaço entre os eletrodos (d) e a pressão (p) e é dada pela lei de Paschen, equação 2.

$$V_b = \frac{B(pd)}{\ln[A(pd)] - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (2)$$

Aqui, A e B são constantes experimentais e γ é o coeficiente de emissão secundária de elétrons do cátodo. A curva de Paschen apresenta a dependência da tensão de ruptura com o produto pd (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Para diferentes gases, a curva de Paschen possui aproximadamente a mesma forma, porém, com certa variação de espaçamento como mostra a Figura 2.3.

Figura 2.3: Curva de Paschen para diferentes gases.

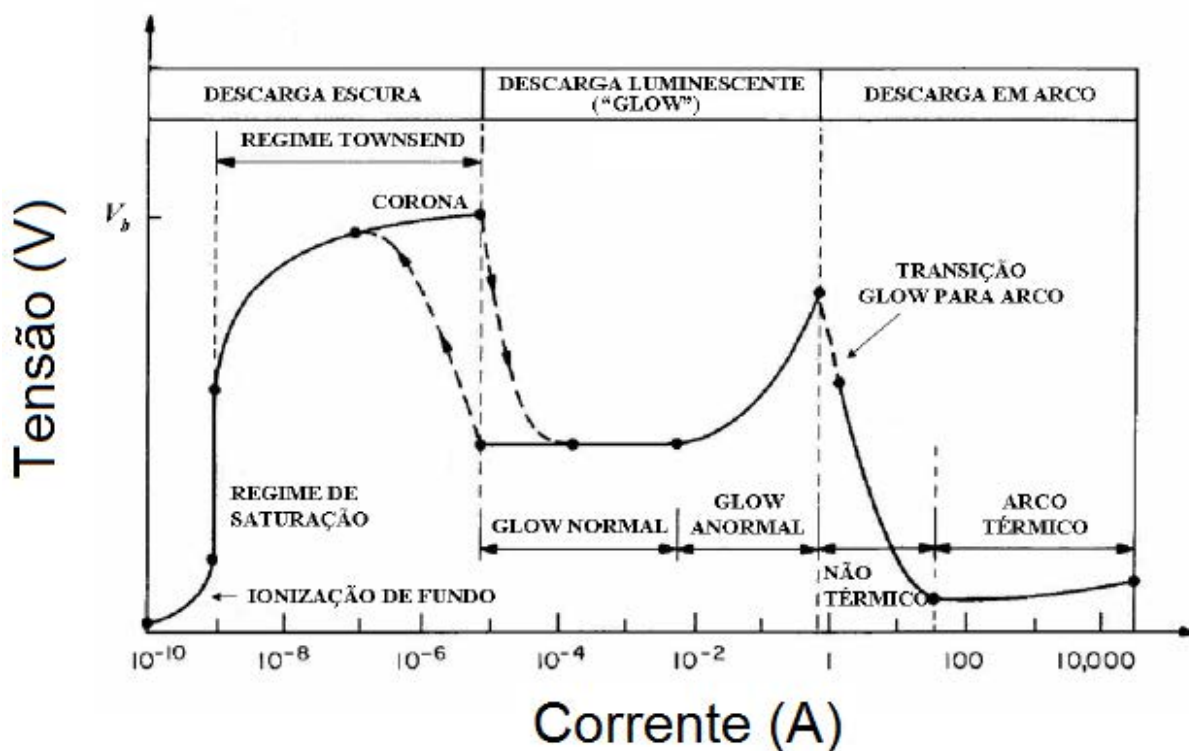


Fonte: (SCHUTZE et al., 1998)

Pode ser observado pela Figura 2.3 que existe uma tensão mínima de ruptura para os diferentes gases e que essa tensão é alta tanto para pequenos quanto para altos valores de pd . Para baixos valores de pressão e da separação dos eletrodos, a tensão de ruptura é alta devido às poucas colisões que ocorrem, sendo necessário fornecer mais energia para que o plasma seja gerado. Já para altos valores de p e d , a tensão de ruptura também é alta devido às inúmeras colisões que fazem com que as partículas percam energia rapidamente, sendo necessário aumentar a energia fornecida (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008). Considerando-se fixa a distância entre os eletrodos, é possível notar que a tensão é incrementada rapidamente conforme se aumenta a pressão. Assim, para que se consiga gerar plasma em pressão atmosférica com uma tensão relativamente mais baixa é necessário que a distância entre os eletrodos seja pequena.

A fim de entender melhor a operação de um plasma, a relação entre a tensão aplicada e a corrente pode ser estudada. Esta dependência é apresentada na Figura 2.4 como a curva característica de corrente e tensão para uma descarga DC em baixa pressão.

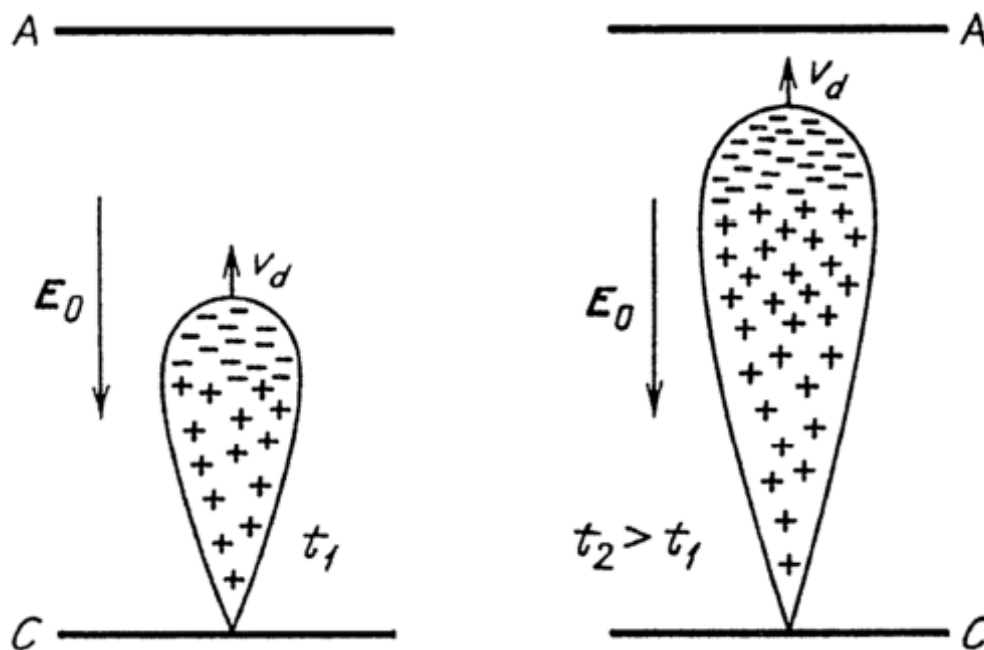
Figura 2.4: Curva característica V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua.



Fonte: (MACIEL; SAGÁS, 2010)

A descarga pode ser dividida em três regiões: 1) descarga escura ou descarga de Townsend, 2) descarga luminescente e 3) descarga em arco. A descarga de Townsend é uma descarga autossustentável caracterizada pela baixa corrente. Nesta região ocorre a avalanche de elétrons (ou avalanche de Townsend), que é o primeiro elemento de qualquer ruptura. Nela, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico externo dando início a crescentes colisões com átomos e moléculas do gás. Dessas colisões são criados mais elétrons que, por sua vez, levam à geração de inúmeros íons, este processo de avalanche é exemplificado pela Figura 2.5. A transição para o regime de descarga luminescente é marcada por uma diminuição da tensão e aumento da corrente (SCHUTZE et al., 1998). Na região de descarga luminescente normal, a resistividade do plasma é muito baixa havendo grande aumento da corrente com pouca variação de tensão (MACIEL; SAGÁS, 2010). Conforme a corrente aumenta, a descarga entra no regime luminescente anormal, onde se observa um incremento da tensão. Finalmente, para valores de corrente muito altos, ocorre a transição da descarga para o regime de arco (CONRADS; SCHMIDT, 2000).

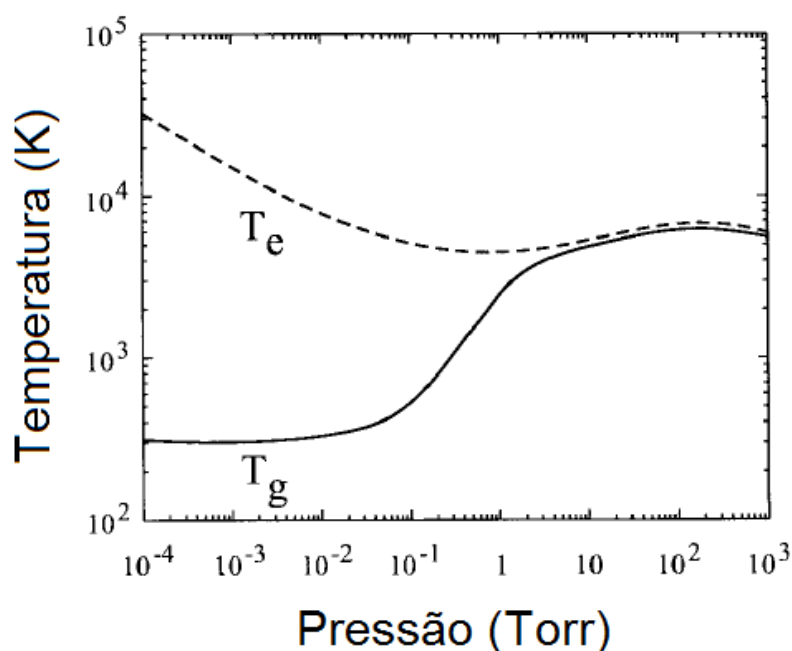
Figura 2.5: Representação do formato e da distribuição de cargas em uma avalanche de elétrons em dois momentos diferentes.



Fonte: (RAIZER, 1991)

Com o aumento da pressão, a segunda região (descarga luminescente) tende a estreitar. Dessa forma, para muitos gases em pressões mais elevadas, a ignição do plasma prossegue diretamente para o regime de descarga em arco. A variação de pressão está associada com o tipo de plasma a ser gerado, como mostra a Figura 2.6. Para um gás fracamente ionizado em baixa pressão, a taxa de colisões entre elétrons e espécies neutras do gás é insuficiente para levar o plasma ao equilíbrio térmico. Dessa forma, elétrons e partículas pesadas possuem temperaturas com diferença de até duas ordens de magnitude, sendo classificado como um plasma não-térmico (lado esquerdo da Figura 2.6). Porém, conforme a pressão é elevada, a taxa de colisões aumenta de forma que ocorrem trocas efetivas de energia entre elétrons e partículas pesadas, levando o plasma ao equilíbrio térmico (lado direito da figura). Assim, plasmas em pressões elevadas como a pressão atmosférica são, em geral, térmicos.

Figura 2.6: Curva da temperatura de elétrons e partículas pesadas em função da pressão.



Fonte: (SCHUTZE et al., 1998)

2.3 PLASMAS EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Os plasmas em baixa pressão, operando em modo de descarga luminescente, são de grande interesse em áreas como processamento de materiais, indústria microeletrônica ou mesmo pesquisa de base. Porém, esse tipo de plasma requer a utilização de grandes equipamentos de vácuo de alto custo. Além disso, é necessário muito tempo para que se possa

gerar um plasma em pressões reduzidas. Outra desvantagem é a densidade de partículas ativas, que é relativamente baixa. Dessa forma, é muito relevante que novas fontes de plasma sejam estudadas. A economia e vantagem operacional de se gerar um plasma em pressão ambiente que tenha características semelhantes a uma descarga luminescente, abre espaço para estudos de fontes de plasma em pressão atmosférica.

Para que se possa gerar um plasma não térmico em pressão atmosférica, algumas medidas podem ser tomadas (SOUZA, 2012):

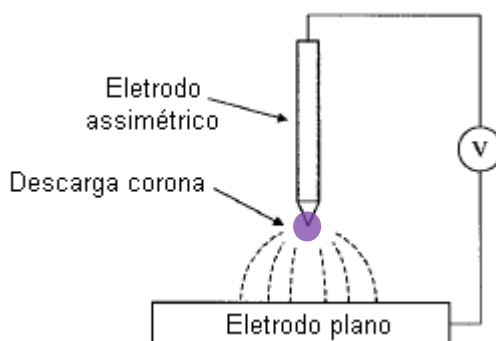
- 1 – O tipo de tensão que se aplica influencia bastante o estado do plasma (térmico ou não-térmico). Em geral, plasmas não-térmicos são favorecidos por fontes de tensão AC ou DC pulsada, com pulsos de curta duração. Ao utilizar tensão AC, os elétrons adquirem maior energia em um curto período de tempo, devido sua maior mobilidade, enquanto que as partículas pesadas mantêm sua energia mais baixa (TENDERO et al., 2005).
- 2 – O uso de barreiras dielétricas recobrindo os eletrodos ajuda a limitar a corrente da descarga viabilizando a formação de um plasma frio. O desempenho da barreira depende apenas do gás empregado e da frequência do campo.
- 3 – Outra medida é a aplicação de um fluxo intenso de gás que é capaz de controlar o tempo das partículas presentes no plasma, além de resfriar o meio e suprimir a formação de arcos quentes.
- 4 – Quando utilizados eletrodos com geometrias pontiagudas, o campo elétrico local é intensificado. Com isso, a tensão de ruptura é reduzida e a descarga se estabiliza sobre a superfície do eletrodo. O surgimento de arcos é favorecido com a utilização de eletrodos com tal formato, assim, é necessário que a potência aplicada seja controlada.
- 5 – A seleção de gases adequados como, por exemplo, o hélio, ajuda a sustentar a descarga em pressão atmosférica.

A fim de suprimir de forma eficaz a formação de descargas em arco em pressão atmosférica, a combinação de vários dos métodos descritos se faz necessária. Dessa forma, é possível gerar um plasma uniforme do tipo luminescente sem a necessidade de bombas de vácuo. Dentre as configurações para se produzir um plasma estável não-térmico em pressão atmosférica, destacam-se três delas: descarga corona, descarga com barreira dielétrica e jato de plasma.

2.3.1 Descarga corona

A primeira configuração utilizada para gerar plasma não-térmico em pressão atmosférica foi a descarga corona (CHANG; LAWLESS, 1991; ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991; NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008). Esta descarga é caracterizada pela geometria assimétrica dos eletrodos, como por exemplo, a combinação de um eletrodo pontiagudo e um eletrodo plano ou um eletrodo cilíndrico com um fio metálico localizado em seu eixo. A descarga é gerada na região do eletrodo pontiagudo quando este é alimentado por tensão contínua ou DC pulsada. Uma vez que o campo elétrico na região do eletrodo assimétrico é altamente não uniforme, a tensão de ruptura do gás é excedida rapidamente dando origem a um plasma fracamente ionizado. Um arranjo experimental comumente utilizado para gerar a descarga corona está ilustrado na Figura 2.7.

Figura 2.7: Esquema experimental da descarga corona.



Fonte: (Ilustração do autor)

A descarga corona varia de acordo com a polaridade do eletrodo pontiagudo, podendo ser observada uma descarga filamentar se o eletrodo estiver conectado à saída negativa da fonte de alimentação ou uma descarga mais homogênea e luminescente caso o eletrodo esteja conectado à saída positiva da fonte (CHANG; LAWLESS, 1991; ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991).

Quanto menos acentuada a curvatura da ponta do eletrodo, maior o campo elétrico necessário para ionizar as moléculas neutras. Porém, é muito importante que a tensão aplicada não seja tão alta, caso contrário, a descarga romperia o meio imediatamente formando um *spark*, um canal condutor ligando ambos os eletrodos. Devido ao pequeno volume de descarga ao redor da ponta, a descarga corona não é muito interessante para a produção industrial em

larga escala de espécies químicas. Existem, entretanto, aplicações em que apenas uma pequena quantidade de espécies excitadas e íons é necessária. Exemplos disso são precipitadores eletrostáticos, máquinas copiadoras, purificadores de água, entre outros.

A descarga corona pode ser aplicada também a tratamento de superfície de polímeros. Porém, devido ao pequeno volume de plasma, a área tratada é muito pequena. Para aumentar o tamanho da superfície de tratamento, o eletrodo pontiagudo pode ser substituído por outro eletrodo plano posicionado paralelamente à superfície do polímero. Esta nova configuração de eletrodos gera *streamers*, que são perpendiculares à superfície do eletrodo. Porém, estes *streamers* se iniciam sempre no mesmo lugar devido aos defeitos na superfície do material e, dessa forma, levam a um tratamento não homogêneo desta.

Streamer é a transformação de uma avalanche de elétrons quando esta é significativamente amplificada (RAZER, 1991). É um estreito canal condutor de um plasma fracamente ionizado que cresce entre os eletrodos quando a densidade de partículas é alta e o campo elétrico suficientemente forte (SOUZA, 2012). Caso adquira condutividade suficiente, as características do campo elétrico ao redor do *streamer* são modificadas de forma a aumentar a corrente e a taxa de ionização. Em casos extremos, ele pode evoluir para uma descarga de arco.

Para evitar o problema de não homogeneidade no tratamento de materiais com a descarga corona, a descarga com barreira dielétrica (DBD) foi desenvolvida.

2.3.2 Descarga com barreira dielétrica (DBD)

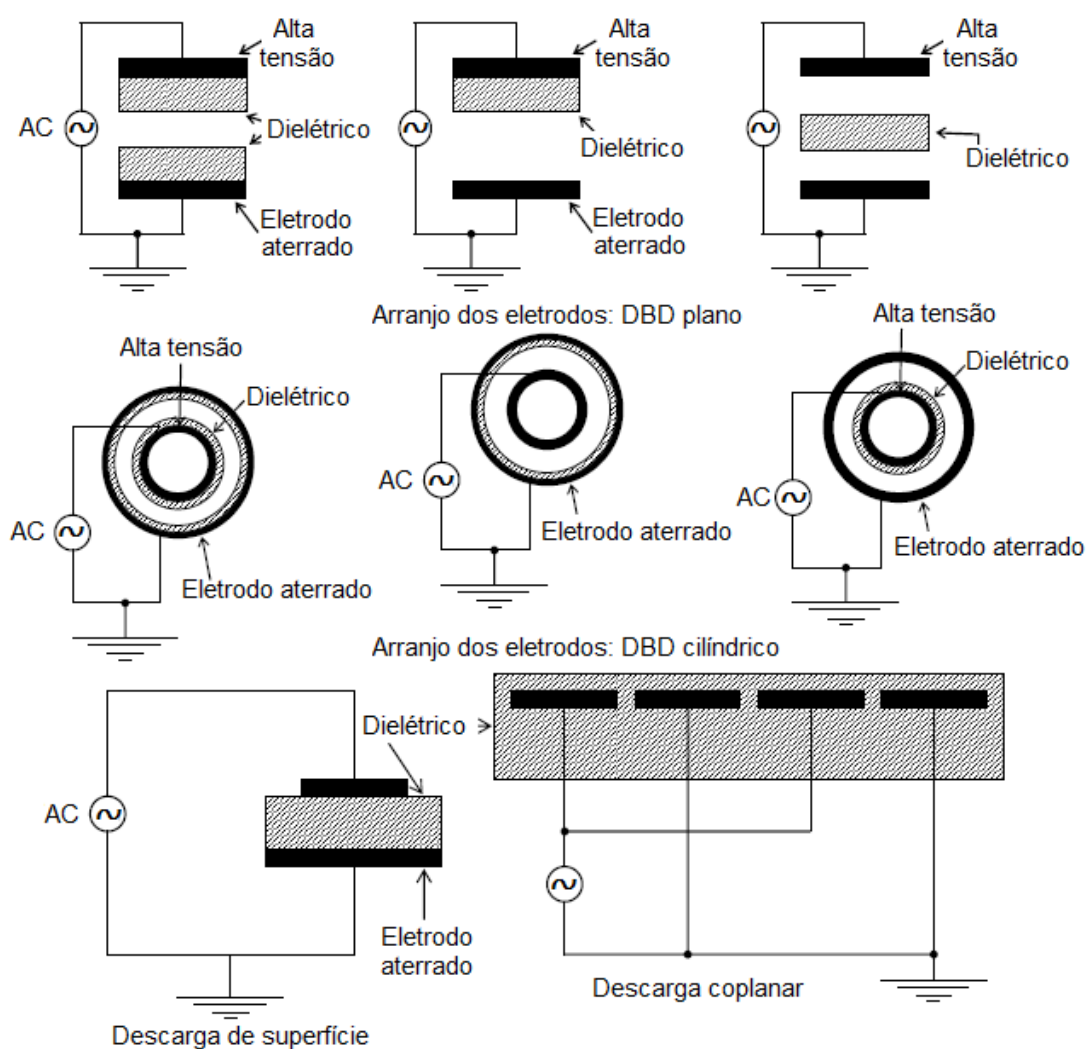
A descarga com barreira dielétrica é uma descarga elétrica que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos em que pelo menos um eletrodo deve estar recoberto por uma barreira dielétrica. Essa descarga pode ser gerada em pressão atmosférica e para garantir um modo estável de operação, a distância entre os eletrodos deve ser limitada a alguns milímetros. 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 – 500 kHz, ou pulsadas (FRIDMAN, 2008).

Essa descarga produz elétrons de alta energia que são capazes de gerar átomos, radicais e partículas excitadas. A DBD possui grande flexibilidade com respeito a sua forma geométrica, composição do gás de alimentação e parâmetros operacionais, como potência de entrada, frequência, pressão e fluxo do gás (KOGELSCHATZ, 2003; WAGNER et al., 2003).

Com os parâmetros previamente otimizados, é possível dimensioná-lo em larga escala para tratamentos em indústrias.

Os arranjos experimentais típicos da descarga com barreira dielétrica são de geometria plana e cilíndrica que geram descargas de volume. Além desses arranjos, outras geometrias possíveis são coplanar e de superfície. As diferentes geometrias para um reator DBD são apresentadas na Figura 2.8. A presença de uma ou mais camadas dielétricas entre os eletrodos metálicos é essencial para a operação da descarga. Exemplos de materiais que normalmente são utilizados como barreiras dielétricas em reatores DBD são vidro, quartzo, cerâmica, placas plásticas ou de teflon, entre outros materiais dielétricos.

Figura 2.8: Diferentes configurações da descarga com barreira dielétrica.

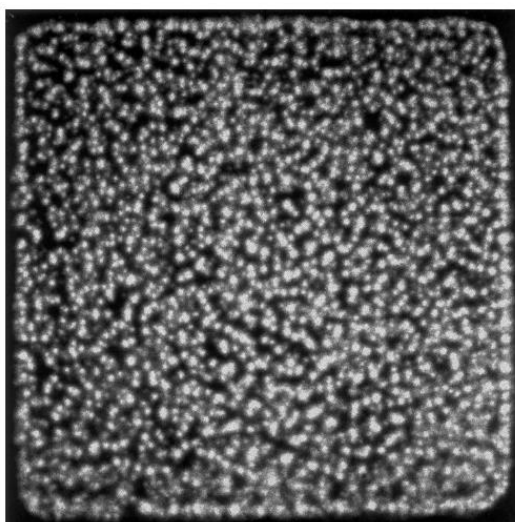


Fonte: Adaptado de (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008)

A DBD gera um grande volume de plasma não-térmico em pressão atmosférica, o que lhe confere um grande número de aplicações como: geração de ozônio, fontes de radiação ultravioleta (UV), excitação de lasers de CO₂, controle de gases poluentes, tratamento de polímeros e aplicações médicas e biológicas.

A DBD pode operar basicamente em dois regimes: regime filamental e regime difuso. No regime filamental, a ruptura dielétrica do gás leva a formação de inúmeras microdescargas, ou *streamers*, que ocorrem apenas quando há variação de tensão entre os eletrodos. Uma foto da descarga em regime filamental é apresentada na Figura 2.9. As microdescargas são governadas por processos de ionização e excitações atômicas e moleculares. Estas duram cerca de nanossegundos e ocorrem quando o campo elétrico gerado é máximo (FANG et al., 2009, KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1997). A formação das microdescargas se deve ao acúmulo de elétrons na superfície do dielétrico, sendo distribuídas uniformemente por toda sua superfície, garantindo assim um tratamento mais homogêneo. Em geral, a DBD opera em modo filamental para a maior parte de suas aplicações por ser um regime mais estável.

Figura 2.9: Foto das microdescargas em um reator DBD de geometria plana.



Fonte: (KOGELSCHATZ, 2003)

O modo difuso consiste em uma descarga homogênea, sem a formação de filamentos. A DBD em modo difuso requer condições específicas de operação, sendo mais facilmente obtidas em gases como hélio e nitrogênio. Mudanças na configuração dos eletrodos ou mesmo

pequenas variações na tensão podem levar a uma transição do regime difuso para o filamentar (FANG et al., 2007).

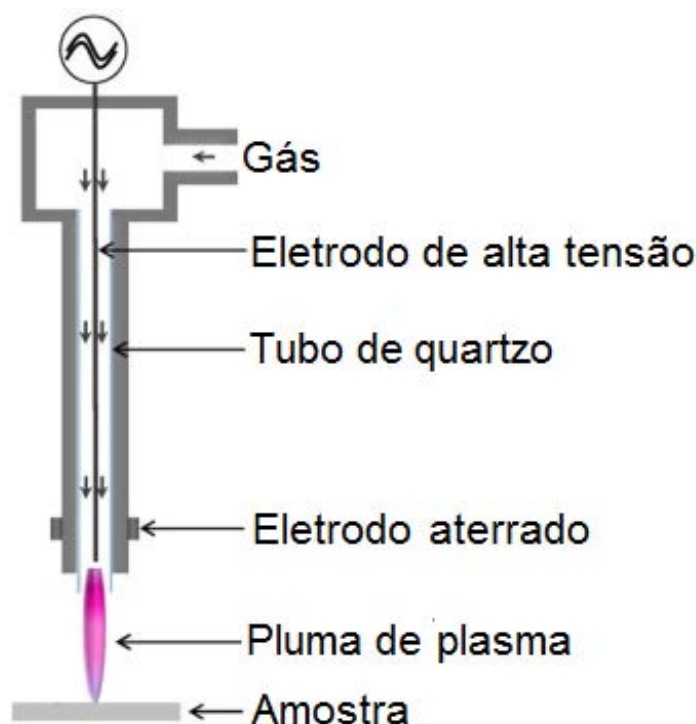
Uma desvantagem apresentada pela descarga com barreira dielétrica é a limitação no tamanho das amostras a serem tratadas. A DBD é gerada entre dois eletrodos muito próximos e, dessa forma, fica confinada na região entre as placas. Devido a esse confinamento da descarga, amostras com superfícies irregulares ou de grandes dimensões não podem ser tratadas pela descarga por barreira dielétrica. No caso de tratamento indireto, quando apenas os efluentes da descarga são direcionados ao objeto, algumas espécies com tempo de vida curto, como o oxigênio atômico e partículas carregadas, desaparecem antes de atingirem a amostra (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Assim, para determinadas aplicações, é de grande interesse que o plasma seja expelido da câmara onde é gerado. Para suprir essas necessidades, o jato de plasma em pressão atmosférica começou a ser estudado.

2.3.3 Jato de plasma

O jato de plasma é um dispositivo capaz de gerar plumas de plasma em espaço aberto. O plasma é formado na região dos eletrodos, que podem assumir inúmeras geometrias e arranjos diferentes, e conduzido à região externa pelo fluxo de gás que atravessa o dispositivo (como mostra a Figura 2.10). Assim, o jato de plasma pode ser aplicado a tratamento de superfícies irregulares, não impondo limite quanto ao tamanho do objeto.

Apesar do princípio de funcionamento ser o mesmo, os jatos de plasma podem diferir em tamanho, arranjo dos eletrodos, gás, frequência aplicada e tensão. Gerar uma descarga em um gás molecular é uma tarefa árdua. Os elétrons rapidamente transferem sua energia aos estados vibracionais e rotacionais das moléculas do gás, uma vez que os níveis de energia destes estados são, em geral, mais baixos que os níveis de excitação e ionização dos elétrons (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Dessa forma, descargas geradas em gases nobres são relativamente mais fáceis de conseguir.

Figura 2.10: Figura esquemática de um jato de plasma.



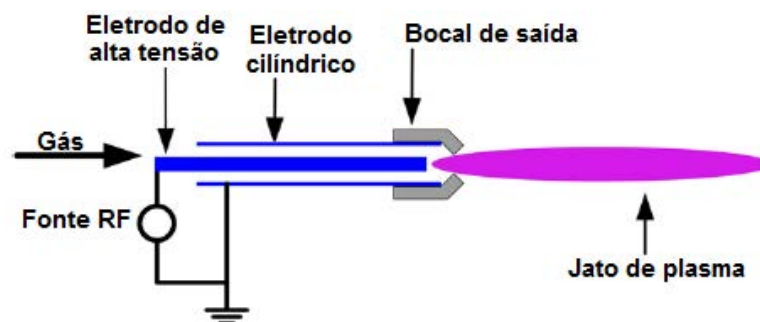
Fonte: Adaptado de (FRICKE et al., 2012)

Vários tipos de jatos de plasma, que utilizam gases nobres, com configurações diferentes têm sido reportados. Estes podem operar apenas com gases nobres ou também com um pequeno acréscimo de gases reativos. Os jatos de plasma que operam com gases nobres podem ser classificados em quatro categorias: jatos com eletrodos sem revestimento dielétrico (*dielectric-free electrode jets* – DFE), jatos de plasma DBD, jatos de plasma tipo DBD e jatos de plasma tipo corona ou jatos de eletrodo único (*single electrode jets* – SE) (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

2.3.3.1 Jatos com eletrodos sem revestimento dielétrico (jatos DFE)

Um dos primeiros jatos a serem desenvolvidos foi o jato DFE apresentado na Figura 2.11. Este jato consiste em um eletrodo interno acoplado a uma fonte de rádio frequência e um eletrodo externo aterrado. Uma mistura de hélio e gases reativos é introduzida na região entre os eletrodos. Para esta configuração é necessária a utilização de uma sistema de resfriamento com água para evitar superaquecimento.

Figura 2.11: Esquema de um jato com eletrodos sem revestimento.



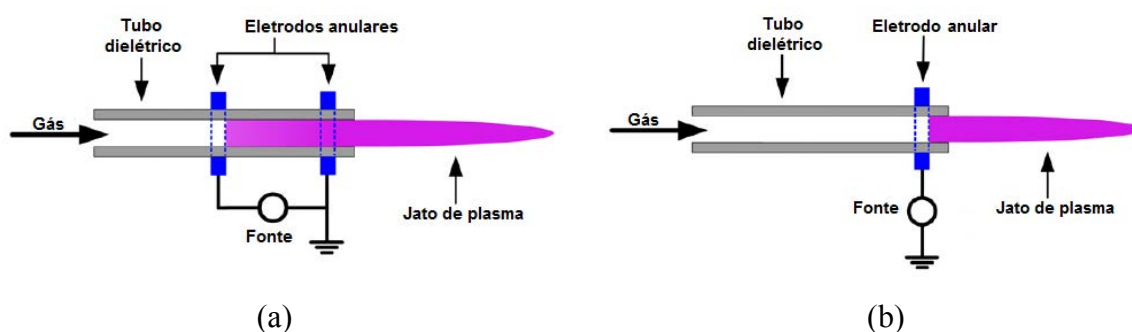
Fonte: Adaptado de (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012)

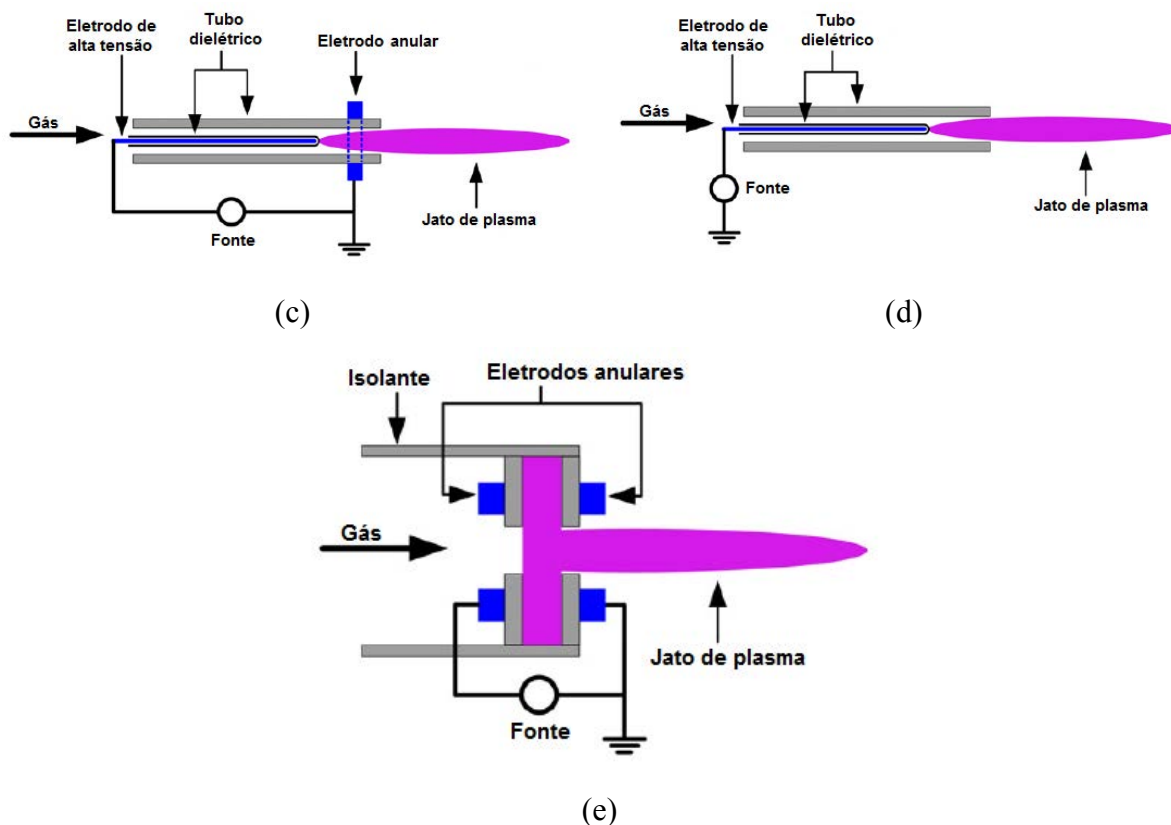
A formação de arco é inevitável quando as condições de operação em modo estável dos jatos com eletrodos sem revestimento dielétrico não são conhecidas. Ao contrário dos jatos DBD e tipo DBD, a potência do plasma gerado no jato DFE é muito alta, levando assim a um aumento da temperatura da pluma. Devido a essa temperatura elevada do plasma, os jatos DFE não são indicados para aplicações biológicas ou mesmo para tratamento de materiais poliméricos. Por outro lado, por causa da alta potência, a reatividade do plasma também é elevada. Assim, os jatos DFE podem ser aplicados a tratamento de materiais resistentes a altas temperaturas.

2.3.3.2 Jatos de plasma DBD

Existem várias configurações possíveis para os jatos DBD (Figura 2.12). Basicamente, este tipo de jato consiste em um reator DBD em que um gás flui pelo espaço entre os eletrodos levando o plasma à região externa ao dispositivo.

Figura 2.12: Esquema de cinco jatos de plasma DBD.





Fonte: Adaptado de (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012)

O jato da Figura 2.12 (a) consiste em um tubo dielétrico com dois anéis metálicos na parte de fora do tubo. Quando um gás flui pelo tubo dielétrico e uma tensão alternada é aplicada, um plasma frio é gerado e observa-se a pluma que sai do bocal do tubo. Devido ao eletrodo aterrado ao redor do tubo, o plasma no interior deste é bem intenso, favorecendo assim a formação de mais espécies reativas. Eliminando este eletrodo aterrado, obtém-se o jato da Figura 2.12 (b). Sem o eletrodo aterrado, a intensidade da descarga dentro do tubo é enfraquecida. Já o jato da Figura 2.12 (c) substitui o eletrodo anular de alta tensão por uma haste metálica localizada no eixo do tubo. Este novo eletrodo é recoberto com um tubo dielétrico que possui uma das extremidades fechadas, como mostra a figura. Esta configuração de eletrodos aumenta o campo elétrico ao longo da pluma. Alguns estudos mostram que altos campos elétricos ao longo da pluma favorecem a formação de uma pluma mais longa e formação de espécies mais reativas (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Removendo o eletrodo anular aterrado do jato da Figura 2.12 (c), tem-se o jato da Figura 2.12 (d). Sem o eletrodo aterrado, a descarga dentro do tubo é enfraquecida. A Figura 2.12 (e) apresenta um jato de plasma diferente dos outros apresentados anteriormente. Neste, dois eletrodos em forma de anel são inseridos em dois discos dielétricos perfurados, como pode ser

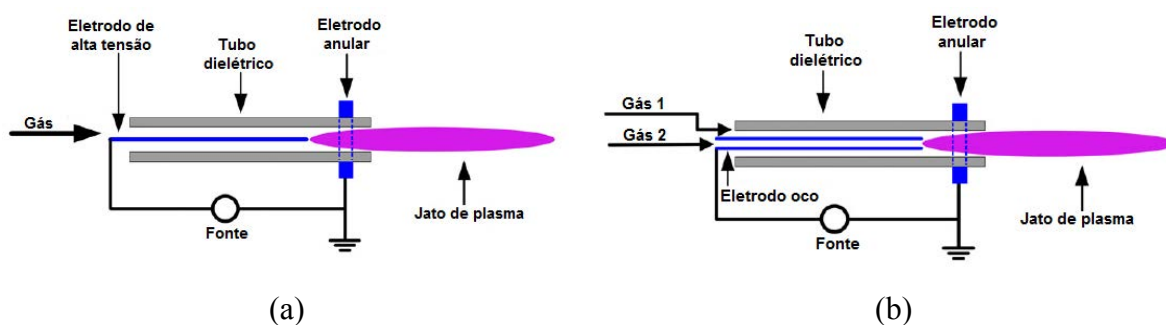
observado na figura. Com este dispositivo, é possível obter uma pluma de vários centímetros de comprimento.

Existem inúmeras vantagens em se utilizar jatos de plasma DBD. Devido à baixa potência do plasma, a temperatura da pluma é próxima à temperatura ambiente. A utilização do dielétrico impede a formação de arco e torna o jato mais seguro não importando a distância entre a amostra e o bocal de saída do plasma. Assim, os jatos de plasma DBD são apropriados para aplicações biomédicas.

2.3.3.3 Jatos de plasma tipo DBD

Os jatos de plasma tipo DBD recebem esse nome por operarem mais ou menos como uma descarga por barreira dielétrica. Porém, a descarga só será como uma DBD quando a pluma não está em contato com nenhum objeto, ou seja, o plasma não toca o material a ser tratado. A Figura 2.13 apresenta dois esquemas de jatos de plasma tipo DBD.

Figura 2.13: Esquema de dois jatos de plasma tipo DBD.



Fonte: Adaptado de (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012)

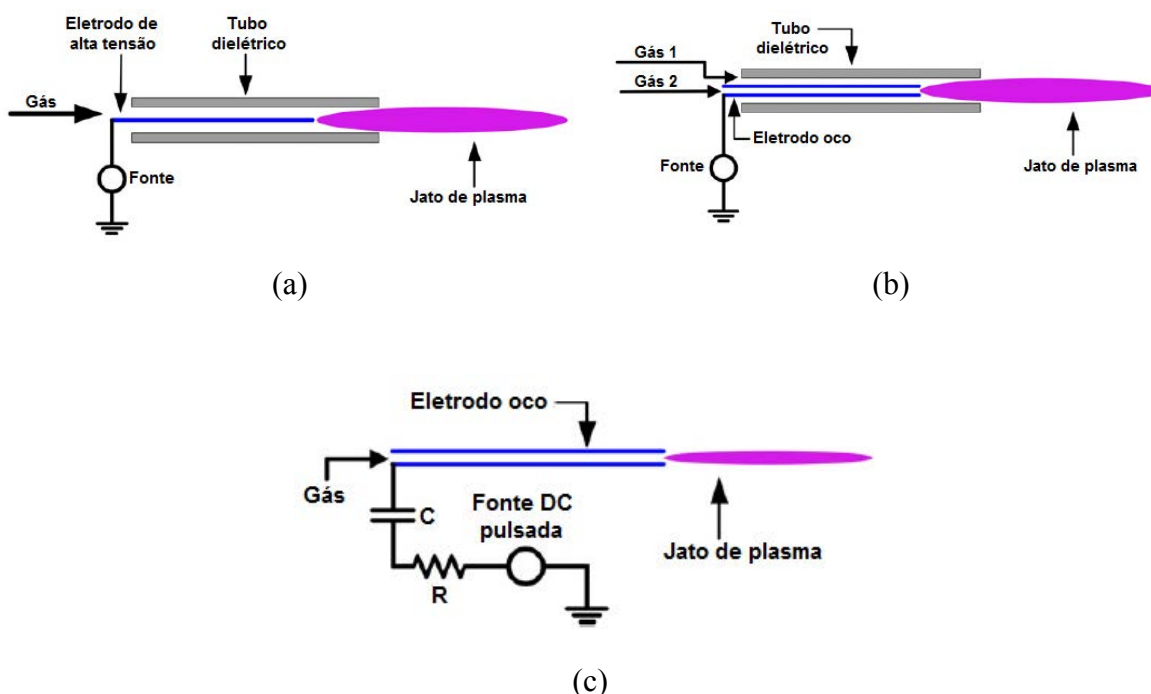
O eletrodo anular aterrado presente nos dois jatos da Figura 2.13 desempenha o mesmo papel já descrito anteriormente de intensificar a descarga no interior do tubo. A Figura 2.13 (b) apresenta um jato similar ao da Figura 2.13 (a), porém o eletrodo de alta tensão é substituído por um eletrodo oco em formato cilíndrico. A vantagem dessa forma de eletrodo é a possibilidade de injeção de dois gases diferentes. A mistura dos dois gases é feita na saída do jato e estudos mostram que a pluma de plasma com esta configuração é mais longa que quando ambos os gases são misturados antes de serem injetados. Em geral, a entrada 2 é utilizada para gases reativos enquanto que a entrada 1 para gases nobres.

Esse tipo de jato de plasma pode ser empregado no tratamento de células e tecidos. Entretanto, para este tipo de aplicação, os jatos de plasma tipo DBD devem ser utilizados cuidadosamente, uma vez que existe o risco de formação de arco. Por outro lado, eles podem ser utilizados no tratamento de materiais condutores. Neste caso, a potência do plasma aumenta significativamente, aumentando também a geração de espécies reativas.

2.3.3.4 Jatos de plasma tipo corona ou jatos de eletrodo único (jatos SE)

Os jatos de plasma tipo corona ou jatos SE são dispositivos que utilizam apenas o eletrodo de alta tensão. Os esquemas dos jatos tipo corona são apresentados na Figura 2.14. As Figuras 2.14 (a) e (b) ilustram jatos semelhantes aos apresentados como jatos de plasma tipo DBD. A diferença aqui é a ausência do eletrodo aterrado. Neste caso, o tubo dielétrico serve apenas para guiar o fluxo de gás.

Figura 2.14: Esquema de jatos de plasma tipo corona.



Fonte: Adaptado de (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012)

Uma das aplicações possíveis para este tipo de jato é no tratamento de materiais. Devido ao risco de formação de arco, os jatos das Figuras 2.14 (a) e (b) não são indicados a aplicações biomédicas. Para contornar esta desvantagem, o jato da Figura 2.14 (c) foi desenvolvido. O capacitor e resistor utilizados servem para controlar a corrente da descarga e

a tensão no eletrodo oco. Operando com tensão DC pulsada, este dispositivo não apresenta nenhum risco quando tocado tanto no eletrodo quanto na pluma. Dessa forma, ele é indicado para aplicações médicas.

2.3.3.5 Aplicações dos jatos de plasma

Como já foi dito anteriormente, os jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs) apresentam vantagens sobre as outras fontes de plasma. Tais vantagens conferem aos APPJs inúmeras aplicações. Os sistemas de jato de plasma em pressão atmosférica podem ser utilizados na deposição de filmes finos de óxidos e nitratos em diferentes tipos de substratos (LESHKOV, 2007). Uma das vantagens deste processo é a maior taxa de deposição quando em pressão atmosférica. Outras aplicações possíveis são o uso de jatos de plasma na decomposição de impurezas tóxicas presentes no ar (KIM, 2004) e a geração de ozônio (SCHUTZE et al., 1998). O processamento de materiais é outro campo de aplicação dos jatos de plasma (DEYNSE et al., 2015; KOSTOV et al., 2014; ONYSHCHENKO et al., 2015). Com a extração do plasma da região entre os eletrodos, o tratamento de superfícies irregulares se torna exequível.

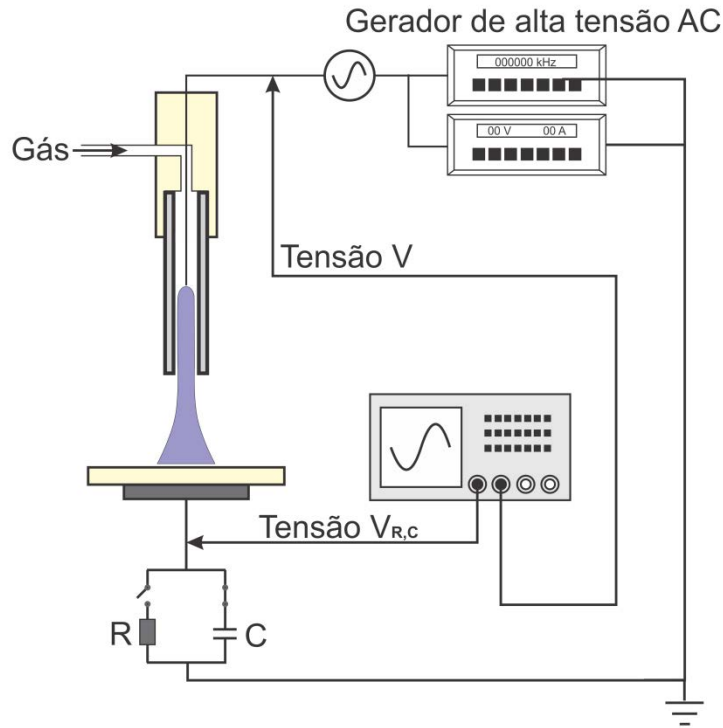
Além das conhecidas aplicações industriais, a obtenção de um plasma frio em ambiente aberto possibilita a utilização dos jatos de plasma na área biomédica. Muitos estudos vêm sendo realizados nos campos de tratamento de feridas, desinfecção, coagulação de sangue, inativação de patógenos e descontaminação de equipamentos médicos (ALKAWAREEK; ALGWARI; GORMAN, 2012; STOFFELS, 2007; WOEDTKE et al., 2013). Durante a última década, a esterilização a plasma começou ser investigada (LAROUSSE, 2005; WELTMANN et al., 2010). Existe também um grande potencial por parte dos plasmas frios em pressão atmosférica para estimular efeitos em células vivas e tecidos. Um tratamento a plasma de feridas crônicas pode, por exemplo, permitir a atividade antimicrobiana sem danificar o tecido ao redor. Outras áreas promissoras englobam tratamentos de doenças de pele, tratamento de tumores por meio de indução específica de processos apoptóticos e tratamentos dentários (JIANG; CHEN; SCHAUDINN, 2009).

2.4 PARÂMETROS ELÉTRICOS

A potência, a tensão e a frequência são parâmetros elétricos que caracterizam a descarga gerada. É possível obter informações a respeito desses parâmetros do plasma

acoplando um circuito elétrico equivalente em série ao reator. A Figura 2.15 esquematiza o circuito para caracterização elétrica da descarga.

Figura 2.15: Circuito utilizado para obtenção das medidas de tensão, carga e corrente da descarga.



Fonte: (Ilustração do autor)

A corrente da descarga pode ser obtida medindo-se a tensão V sobre um resistor, de resistência R , conectado em série com o reator. Esta tensão foi esquematizada na figura 2.15 como sendo V_R e a corrente é calculada utilizando a equação 3:

$$I = \frac{V_R}{R} \quad (3)$$

A forma de onda da corrente depende da configuração geométrica dos eletrodos (SANTOS, 2010).

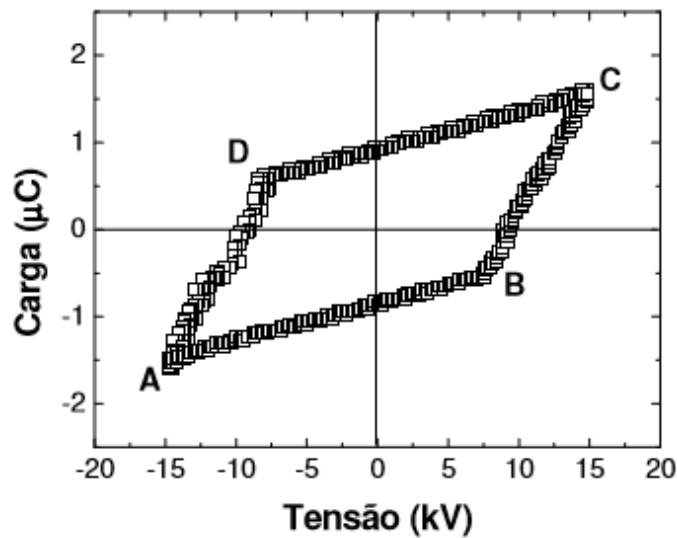
A carga total Q transferida na descarga pode ser obtida medindo-se a tensão V sobre um capacitor, de capacitância C , ligado em série com o reator. Na Figura 2.15, a tensão medida sobre o capacitor corresponde ao valor V_C e a carga é calculada segundo a equação 4:

$$Q = CV_C \quad (4)$$

Uma forma simples e confiável para obter a potência de uma descarga elétrica é utilizando o método da figura de Lissajous. Tal figura é obtida quando construído um gráfico da carga Q transferida pela descarga em função da tensão periódica aplicada. A energia elétrica média E_{el} dissipada em um ciclo da descarga é dada pela área A da figura de Lissajous (KOSTOV et al., 2009). Assim, a potência média P pode ser calculada por meio da equação 5, onde f é a frequência do sinal.

$$P = fE_{el} = fA \quad (5)$$

Figura 2.16: Figura de Lissajous Q-V de uma descarga com barreira dielétrica.



Fonte: (SANTOS, 2010)

Na figura 2.16 é apresentada uma típica figura de Lissajous. Nela, os segmentos AB e CD correspondem à parte do ciclo em que não há descarga (WAGNER et al., 2003). Quando o campo elétrico aplicado é muito fraco para gerar o plasma, a figura de Lissajous se apresenta na forma de uma reta. Isso acontece porque o sistema se comporta como uma célula capacitiva e, portanto, a carga varia proporcionalmente com a tensão, onde a constante de proporcionalidade é dada pela capacitância desta. Por outro lado, se a amplitude da tensão é alta suficiente para que a descarga se inicie, durante as duas fases de atividade do plasma (seguimentos BC e DA da Figura 2.16) a carga não varia mais de acordo com a equação 4.

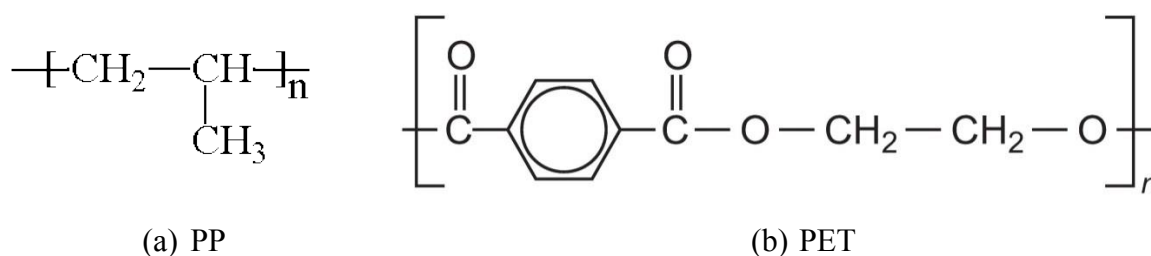
Assim, a figura de Lissajous abre em forma de uma figura convexa (BIGANZOLI et al., 2014).

2.5 POLÍMEROS

Polímeros são grandes moléculas, ou macromoléculas, compostas de inúmeras repetições de subunidades. As macromoléculas podem ser lineares, cadeias ramificadas ou mesmo cadeias tridimensionais (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009). Os polímeros variam de sintéticos, fabricados por processos de polimerização, a naturais (como o DNA e as proteínas). Devido as suas inúmeras propriedades, os polímeros são essenciais em vários campos da indústria e no dia a dia das pessoas.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com suas propriedades mecânicas, o tipo de mecanismo de polimerização ou mesmo sua estrutura. Porém, todos os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos baseados em seu comportamento durante processamentos térmicos. Aqueles que podem ser facilmente fundidos diversas vezes são chamados de termoplásticos. Já os polímeros que, quando aquecidos depois de prontos, se decompõem antes de sua fusão são chamados de termorrígidos. Esta discrepância ocorre devido ao tipo de ligação entre as macromoléculas de um dado polímero. Enquanto os polímeros termorrígidos apresentam suas cadeias individuais quimicamente ligadas por ligações covalentes, as macromoléculas dos polímeros termoplásticos se encontram ligadas por forças de Van der Waals ou por ligações de hidrogênio (FRIED, 2014).

Figura 2.17: Cadeias poliméricas do polipropileno e do politereftalato de etileno.



Fonte: (Ilustrações do autor)

Polímeros termoplásticos apresentam características muito interessantes para aplicações na indústria. Dentre elas destacam-se seu baixo custo de produção e sua facilidade em ser reciclado inúmeras vezes. Outras características importantes são a alta flexibilidade

desses polímeros e sua alta resistência química. Dois exemplos desse tipo de polímero são o polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET). As cadeias poliméricas de ambos os polímeros são apresentadas na Figura 2.17.

Entretanto, tanto o PET quanto o PP apresentam baixa energia de superfície e são hidrofóbicos. Essas propriedades podem causar problemas significantes em determinadas aplicações como, por exemplo, as que requerem boa adesão do material. Para a maioria dos propósitos comerciais, é interessante que a superfície destes polímeros seja modificada de forma a manter suas excelentes características de volume. Para isso, se utiliza o tratamento com plasmas atmosféricos nestes materiais.

2.5.1 Interação do plasma com polímeros

No plasma gerado pelas descargas em pressão atmosférica, a energia de alguns elétrons pode superar a energia de algumas ligações moleculares de polímeros. A tabela 2.3 exhibe as energias de algumas das ligações encontradas em polímeros orgânicos termoplásticos. Os elétrons energéticos gerados durante a descarga podem provocar excitações atômicas de espécies moleculares e dissociação molecular (BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004; SANTOS, 2004; SANTOS, 2010).

Tabela 2.3: Energias de ligações moleculares.

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

Fonte: (SANTOS, 2010).

O plasma é composto por espécies ativas que são geradas por meio de colisões entre elétrons e espécies neutras do gás e por meio de reações químicas. Espécies como fótons, radicais ativos e partículas carregadas são capazes de reagir quimicamente com a superfície do polímero.

Os fótons energéticos podem quebrar ligações, ionizar, excitar átomos, romper grandes cadeias poliméricas e gerar processos como: dissociação, em que há a produção de um átomo individual ou de uma pequena molécula fragmentada (oligômero), rompimento, processo em que a cadeia polimérica é quebrada, ramificação, produção de uma molécula lateral à cadeia polimérica e entrecruzamento de ligações, em que há formação de ligações entre moléculas adjacentes no polímero (CASTRO, 2013).

As espécies neutras mais reativas geradas no plasma podem interagir fortemente com a superfície do polímero. Átomos como o oxigênio e o flúor são capazes de reagir diretamente com o material. Já fragmentos da cadeia polimérica podem levar a formação de componentes complexas na superfície, promover ramificações e entrecruzamento de ligações (CASTRO, 2013).

As partículas carregadas presentes no plasma, como os íons, também são capazes de reagir com a superfície dos materiais. O campo elétrico acelera os íons na região próxima ao material fazendo-os atingir a superfície do polímero.

2.6 MICRORGANISMOS

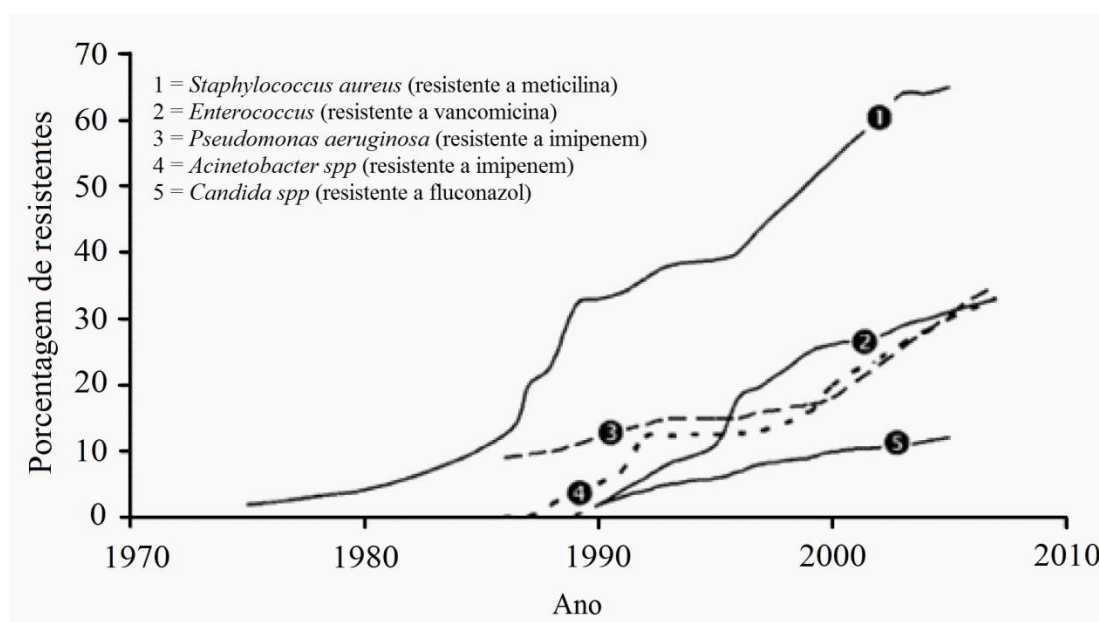
Microrganismos são organismos vivos microscópicos que podem ser unicelulares ou multicelulares. Existem vários tipos de microrganismos, dentre eles estão as bactérias, protozoários, as algas, fungos e ácaros. Microrganismos são cruciais na renovação de nutrientes em ecossistemas, uma vez que agem como decompositores. Porém, muitos microrganismos são agentes patogênicos, podendo causar doenças ou mesmo morte em plantas e animais. O crescimento desses organismos patógenos pode ser controlado por meio de processos de esterilização.

Os métodos de esterilização estão divididos em: métodos físicos, em que são empregadas radiações ionizantes, calor úmido ou calor seco, métodos químicos, que consiste na utilização de lavagens dos materiais em substâncias antimicrobianas e por último, os métodos físico-químicos, que combinam fatores físicos e químicos, como por exemplo, o vapor à baixa pressão de formaldeído, o esterilizador por óxido de etileno e o uso de plasma (ROCHA, 2009). De forma geral, os métodos físico-químicos são realizados em baixas temperaturas, sendo de suma importância na esterilização de materiais termossensíveis e de tecido vivo.

A busca por novas formas de inativação de organismos patogênicos tem despertado interesse com o crescente quadro de resistência antimicrobiana. Essa resistência se desenvolve

como uma natural consequência da habilidade dos microrganismos em se adaptar (SANTOS, 2004). O gráfico apresentado na Figura 2.18 mostra a evolução na resistência de diferentes microrganismos a determinados agentes antimicrobianos. Em alguns trabalhos (LU et al. 2008; SEDGHIZADEH et al. 2012; XIONG et al. 2010) vêm sendo relatada a utilização do tratamento com plasmas atmosféricos para inativação de microrganismos, como os apresentados na Figura 2.18.

Figura 2.18: Evolução da resistência antimicrobiana ao longo dos anos para alguns microrganismos patógenos.



Fonte: Adaptado de (WENZEL; BEARMAN; EDMOND, 2008)

2.6.1 Interação do plasma com microrganismos

Recentemente, tem sido observado que os plasmas frios em pressão atmosférica são eficazes na inativação de microrganismos. Entretanto, os mecanismos exatos que levam a inativação destes, assim como o modo com que os organismos reagem, ainda não são bem compreendidos (MAI-PROCHNOW et al. 2014). Os plasmas atmosféricos são compostos por partículas carregadas, átomos e moléculas reativas, campo elétrico e radiação ultravioleta. Sabe-se que cada um desses agentes individualmente é capaz de causar inativação.

Foi observado por Stoffels (2007) que o acúmulo de carga em microrganismos pode levar ao rompimento da célula. Vários autores demonstraram um aumento no poder microbicida dos plasmas quando oxigênio é introduzido ao gás precursor (LACKMANN et al.

2014; LU et al. 2008; XIONG et al. 2010). Espécies reativas de oxigênio, como O e O₃, são capazes de danificar as macromoléculas presentes na membrana das células, como açúcares e proteínas (SOUZA, 2012). A presença de umidade também contribui na letalidade do plasma, uma vez que a dissociação da molécula de água leva à formação do radical OH, importante agente na inativação de microrganismos. Quando a descarga é gerada em ar, a formação de compostos reativos de nitrogênio, como os NO_x, também auxiliam na morte microbiana (SOUZA, 2012). A radiação ultravioleta, em comprimentos de onda específicos e altas dosagens, pode causar danos ao DNA da célula e às proteínas (LACKMANN; BANDOW, 2014). Porém, o UV não é apontado como o maior causador de inativação em um jato de plasma. A maior parte dos fótons UV gerados são absorvidos pelo ambiente ao redor da pluma. Dessa forma, pouca radiação ultravioleta é capaz de atingir a amostra (LACKMANN; BANDOW, 2014; LU et al. 2008).

No plasma, existe um efeito sinérgico de todos os agentes biocidas descritos. Por isso as fontes de plasma são tão eficientes no processo de esterilização de microrganismos.

2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

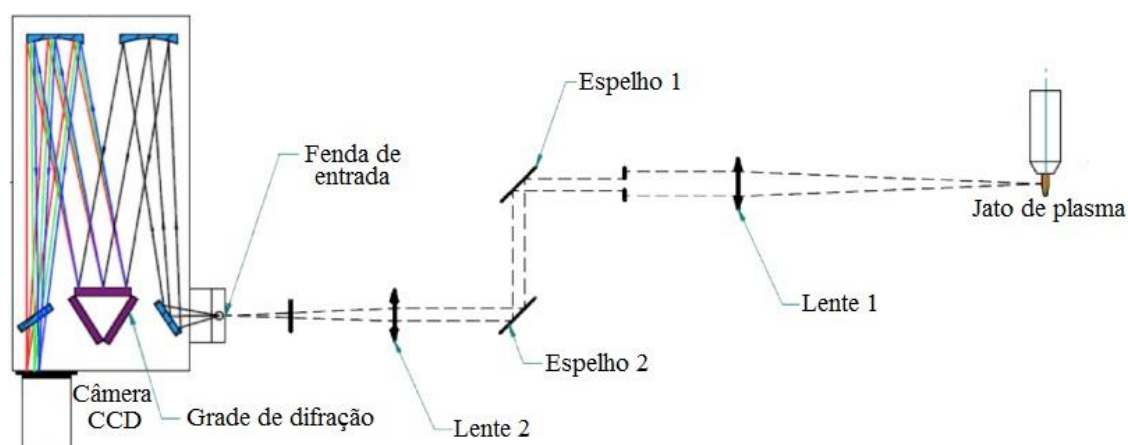
2.7.1 Espectroscopia de emissão ótica (OES)

A espectroscopia de emissão ótica (OES) é um importante método para identificação das espécies químicas formadas na descarga de forma rápida e precisa. Esta é uma técnica muito comum para diagnosticar plasmas, uma vez que o espectrômetro não perturba a fonte, apenas detecta a radiação emitida por ela (COBURN; CHEN, 1980). A análise é feita por meio da radiação emitida de cada nível quântico de energia (rotacional, vibracional ou eletrônico), ou seja, da excitação de íons, átomos e moléculas produzida principalmente pela colisão destas com outras partículas. O estado excitado é instável, assim, a partícula perde essa energia em excesso por meio de colisões ou emitindo radiação, retornando a um estado de menor energia (LAJUNEN; PERAMAKI, 2004). O comprimento de onda com que cada linha é emitida é característico de cada elemento. Dessa forma, observando o espectro, é possível fazer uma análise da composição do plasma. Com uma medida precisa dos picos de emissão e suas intensidades, além da análise qualitativa, a energia das espécies pode ser calculada por métodos de modelagem matemática (LAUX, 2002).

Um diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão ótica é apresentado na Figura 2.19. Nela são apresentados os elementos básicos para a aquisição da radiação, sendo

eles: a fonte de luz, fenda de entrada, elemento de dispersão e o detector. A fonte de radiação é o próprio plasma, caso este seja intenso o suficiente para ser analisado por métodos passivos. A radiação emitida pela fonte pode ser conduzida ao espectrômetro por meio de fibras óticas ou de lentes. A fenda de entrada corresponde ao local por onde a radiação entra no espectrômetro. Esta deve suficientemente larga para que a luz adentre o espectrômetro, mas deve ser o mais estreita possível para que a resolução espectral seja preservada. Diferentes tipos de elementos de dispersão podem ser utilizados como, por exemplo, prismas ou grades de difração. Para este último, além da resolução ser independente do comprimento de onda e não apresentar problemas com polarização, nas grades de difração não há perdas da radiação por absorção, como no caso dos prismas (ROBINSON, 1996). A detecção das linhas de emissão pode ser feita por inúmeros tipos de detectores. Um dos mais utilizados é o dispositivo de carga acoplada (CCD) que é um sensor semiconductor. As informações são então transmitidas a um computador, por onde os espectros podem ser processados.

Figura 2.19: Diagrama esquemático de um espectrômetro de emissão ótica.



Fonte: Adaptado de (BOSELLI et al.2013)

2.7.2 Ângulo de contato

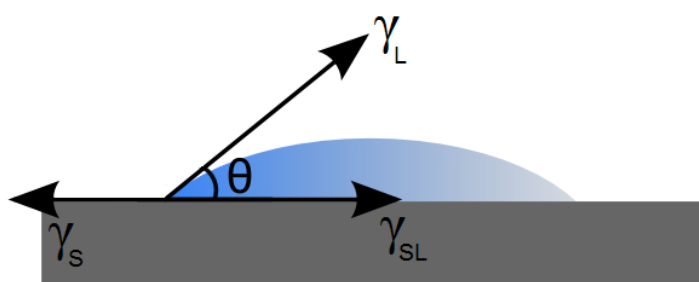
A determinação da tensão superficial de interface entre sólidos e gases e entre sólidos e líquidos é de grande importância nos ramos da ciência. Algumas técnicas para estimar a tensão superficial de sólidos como ângulo de contato, sedimentação de partículas, solidificação via interação com partículas, entre outras, têm sido investigadas (KWOK;

NEUMANN, 1999). Dentre os métodos estudados, ângulo de contato é o mais simples para se obter tensão de interface quando envolvidas superfícies sólidas.

Medidas de ângulo de contato são muito utilizadas para investigar propriedades como molhabilidade e adesão por meio da interação entre a superfície do material e um líquido. A molhabilidade de um material está associada com a tendência de sua superfície em aderir um determinado fluido (SANTOS, 2010).

O método de ângulo de contato consiste em obter o ângulo de contato formado entre a reta tangente à gota e a superfície do material, conforme esquematizado na Figura 2.20.

Figura 2.20: Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal.



Fonte: (Ilustração do autor)

Assim como uma gota mantém o formato esférico para minimizar sua área superficial e dessa forma assumir um estado de menor energia, um material sólido possui sua superfície com energias maiores que seu interior, pois na superfície não há a minimização das forças de atração e repulsão entre as moléculas. Dessa forma, considerando medidas com um mesmo líquido, superfícies distintas resultam em ângulos de contato diferentes, pois a interação entre um material e um líquido varia de acordo com a interação entre a tensão superficial da gota com a energia de superfície do material.

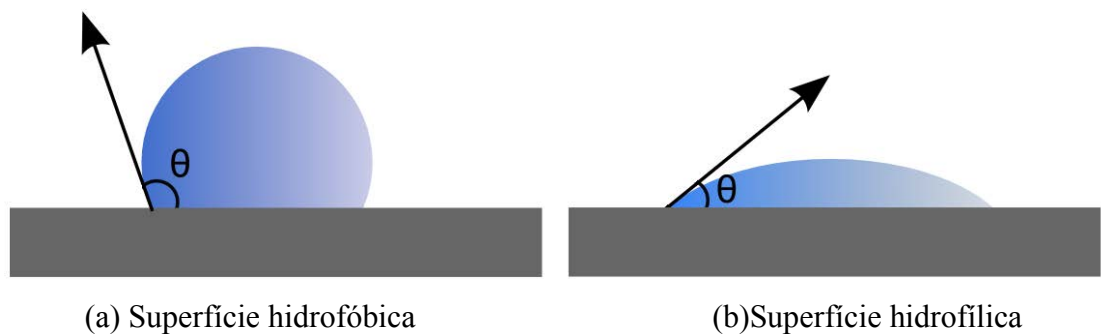
O ângulo de contato da gota de um determinado líquido em uma superfície é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob ação de três tensões de interfaces, como mostra a Figura 2.20: sólido-vapor (γ_S) que corresponde à energia de superfície do sólido, sólido-líquido (γ_{SL}) correspondendo à energia de superfície da interface entre sólido e líquido e líquido-vapor (γ_L), a energia de superfície do líquido. Essa relação de equilíbrio é dada pela equação de Young (KWOK; NEUMANN, 1999):

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (6)$$

A partir da equação 6 é possível obter o valor do ângulo de contato θ , como mostra a equação 7:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \right) \quad (7)$$

Figura 2.21: Representação de uma superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.



Fonte: (Ilustrações do autor)

Dessa forma, quanto maior a energia de superfície do material (γ_S), menor será o ângulo de contato e melhor será a adesão do líquido sobre a superfície. Assim, se $\gamma_S < \gamma_{SL}$, então $\cos \theta$ é negativo e, portanto, θ é maior que 90° e a superfície é denominada hidrofóbica, como mostra a Figura 2.21 (a). Por outro lado, se $\gamma_S > \gamma_{SL}$, tem-se que $\cos \theta$ é positivo e, portanto, θ é menor que 90° , caracterizando uma superfície hidrofílica, como apresentado na Figura 2.21 (b).

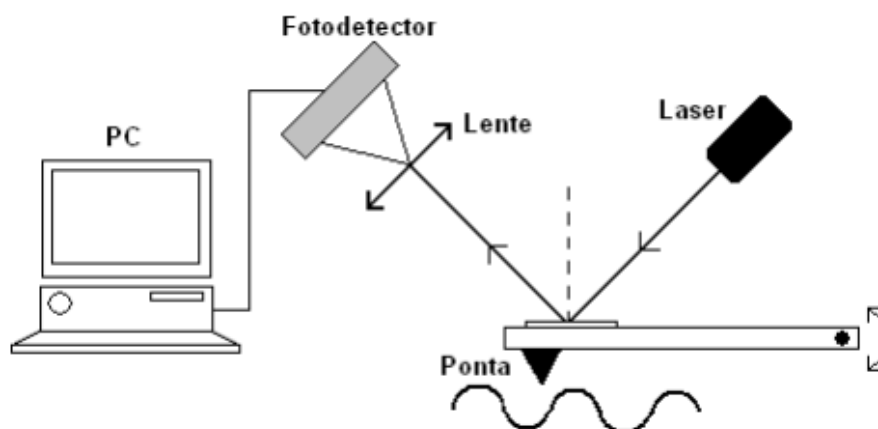
2.7.3 Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) surgiu para aprimorar as ferramentas de análises em ciência de materiais. Tal microscópio trouxe a possibilidade de estudar tanto materiais condutores como materiais dielétricos em escalas nanométricas (MEYER, 1992). A microscopia de força atômica analisa materiais por meio da varredura de suas superfícies utilizando uma sonda. Com ela é possível obter uma imagem topográfica do material com resolução atômica e mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas.

Em um microscópio de força atômica, a sonda é composta por uma ponta muito aguda da ordem de dezenas de angstroms. Esta encontra-se conectada a uma das extremidades de

uma alavanca, denominada cantiléver. Durante a varredura das amostras, as forças de interações interatômicas entre a ponta e a superfície do material levam à deflexão do cantiléver. Para que a ponta percorra toda a amostra, emprega-se um sistema de posicionamento que utiliza materiais piezelétricos capazes de realizar movimentos nas direções x, y e z com precisão de angstroms (CAPPELLA; DIETLER, 1999). Alguns métodos utilizados para medir a deflexão do cantiléver incluem interferometria óptica, sensores capacitivos ou cantilévers piezorresistivos. Em geral, a deflexão é medida utilizando um feixe de laser que incide sobre o cantiléver e é refletido para um detector. Este é composto por uma matriz de fotodiodos e está conectado a um computador que processa os sinais de saída e converte em imagens topográficas. Um esquema do funcionamento de um microscópio de força atômica é apresentado na Figura 2.22.

Figura 2.22: Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.



Fonte: (SANTOS, 2010).

A técnica de microscopia de força atômica permite uma série de análises e manipulações sobre as amostras. Com ela é possível a produção de imagens topográficas para medidas da rugosidade, de adesividade, de resistência mecânica, entre outras. Essas diferentes análises estão relacionadas com os modos de operação do microscópio, que são três: modo contato, modo não-contato e modo contato intermitente.

Por meio das imagens de topografia obtidas pela AFM é possível estudar a rugosidade do material. A rugosidade média R_a e a rugosidade quadrática média R_q são comumente utilizadas para caracterizar uma superfície.

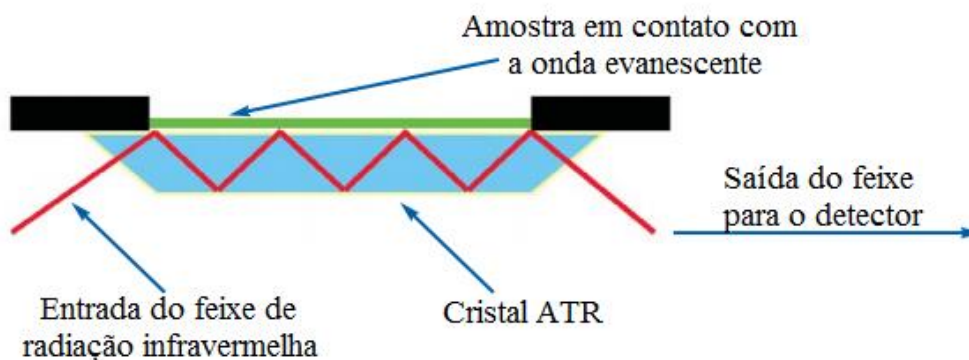
2.7.4 Espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para obter o espectro infravermelho de absorção, reflexão, emissão e fotocondutividade de sólidos, líquidos e gases. A espectroscopia infravermelha lida com a região infravermelha do espectro eletromagnético e pode ser dividida em três regiões: infravermelho curto ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e longo ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). A técnica de espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier é muito utilizada para obter o espectro na região do infravermelho médio, capaz de excitar modos vibracionais e rotacionais das moléculas.

O objetivo de uma espectroscopia por absorção é medir o quanto a amostra absorve de luz em cada comprimento de onda. Na espectroscopia por transformada de Fourier, um feixe de radiação, contendo frequências de uma região particular, é incidido sobre a amostra. O sinal resultante contém um rápido decaimento de todas as frequências possíveis. Depois, o feixe é modificado para conter diferentes combinações de frequências e novamente incidido, esse processo é repetido muitas vezes. Após a coleta dos sinais, um computador utiliza o método de transformada de Fourier para gerar o espectro (JAGGI; VIJ, 2006).

A preparação dos materiais para análise em um FTIR pode trazer complicações por serem métodos complexos. Para reverter esses problemas o acessório de reflexão total atenuada (ATR) vem sendo utilizado. 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 óptico 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 LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES, 2005). Um esquema do funcionamento de um acessório ATR está esquematizado na Figura 2.23.

Figura 2.23: Diagrama esquemático de um acessório de reflexão total atenuada (ATR) para FTIR.



Fonte: Adaptado de (PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES, 2005)

2.7.5 Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), ou também conhecida por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), é uma técnica de caracterização quantitativa de superfícies que mede a composição elementar, os estados químicos e estados eletrônicos dos elementos que constituem o material, fórmula empírica de materiais puros e a uniformidade da composição.

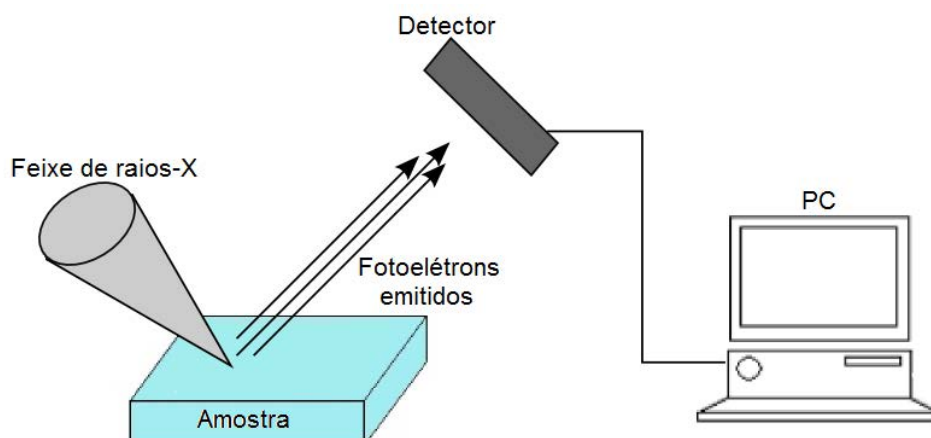
O espectro XPS é obtido por meio da irradiação de um feixe de raios-X sobre o material. Durante o processo, a energia cinética e o número de elétrons emitidos são medidos. Uma vez que a energia de um fóton com comprimento de onda específico é conhecida, a energia de ligação de cada elétron emitido pode ser determinada utilizando a conservação de energia do sistema, dada pela equação 8:

$$E_{\text{Ligação}} = E_{\text{Fóton}} - (E_{\text{Cinética}} - \phi) \quad (8)$$

Como a função trabalho ϕ é conhecida e a energia dos fótons $h\nu$ é bem definida, então medindo a energia cinética ($E_{\text{Cinética}}$) dos fotoelétrons emitidos é possível determinar a energia de ligação ($E_{\text{Ligação}}$) destes com o material analisado. Dessa forma, pode-se identificar os elementos presentes na superfície e determinar a concentração de cada um deles no material. Elementos como hidrogênio e hélio são dificilmente detectados pela técnica de XPS uma vez que possuem uma seção de choque de fotoionização muito baixa (SANTOS, 2010).

Num equipamento de análise de XPS, as amostras são colocadas em uma câmara de alto vácuo e raios-X são incididos sobre elas. Os fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa e são contados por um detector, um esquema da análise é mostrado na Figura 2.24.

Figura 2.24: Diagrama esquemático de um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X.



Fonte: (Ilustração do autor)

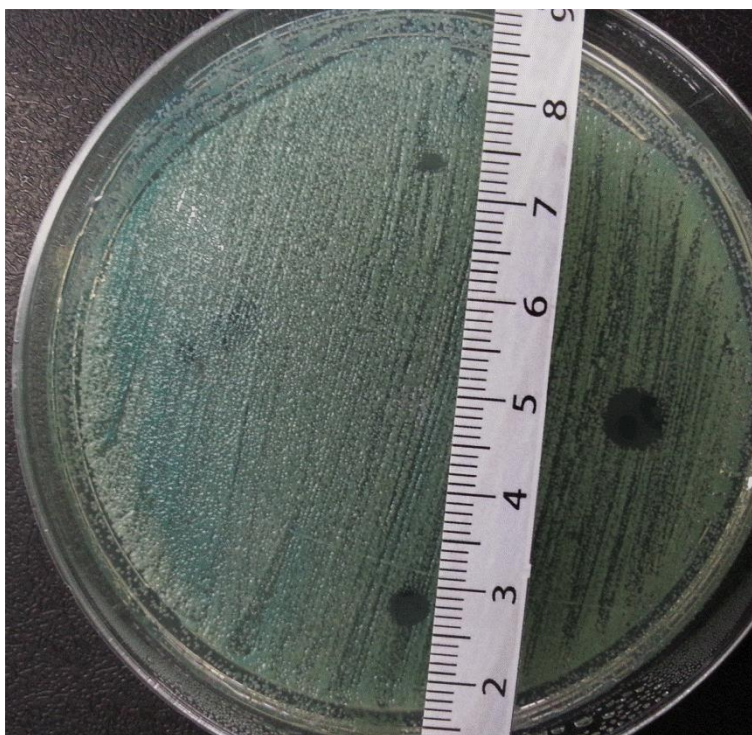
Cada elemento produz um determinado grupo de picos de XPS com valores característicos de energia de ligação. Estes picos estão relacionados com os elementos presentes no material e são utilizados para identificá-los. O número de elétrons detectados em cada um dos picos característicos está diretamente relacionado à quantidade de elemento por área irradiada.

2.7.6 Medidas dos halos de inibição de crescimento

A viabilidade da inativação de microrganismos pelo jato de plasma pode ser avaliada por meio de análise do halo de inativação formado após o tratamento. Os microrganismos são diluídos em solução salina e plaqueados homogeneamente em ágar. Após a secagem da suspensão microbiana nas placas de Petri, estas são submetidas ao tratamento a plasma em pontos pré-determinados. A incubação das placas após o tratamento é feita por um período de 24 h para que as células remanescentes cresçam e possam ser observadas a olho nu. A Figura 2.25 apresenta uma foto de uma placa de Petri tratada. Pode ser observado na figura que, na região onde o tratamento foi efetuado, uma zona com ausência de células vivas é formada,

denominada halo de inibição. Estes halos formados variam de acordo com a modificação dos parâmetros do plasma e a medida do diâmetro deles informa sobre a eficiência do tratamento. As medidas dos diâmetros dos halos de inibição são feitas com o auxílio de uma régua e, por consequência, compõem uma análise meramente qualitativa sobre a competência do tratamento.

Figura 2.25: Foto dos halos de inibição formados após o tratamento com jato de plasma.



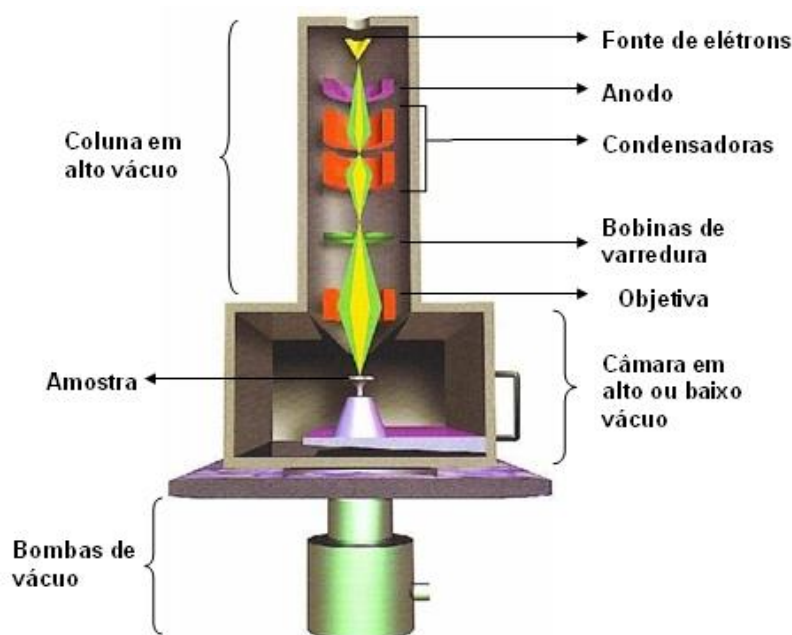
Fonte: (Ilustração do autor)

2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens por meio da varredura da superfície com feixe de elétrons. Os elétrons interagem com os átomos da amostra produzindo vários sinais que contêm informações sobre a sua superfície, como topografia e composição (MCMULLAN, 1993). Os sinais detectados são combinados com a posição do feixe para que a imagem seja gerada. O MEV consegue atingir resoluções nanométricas, podendo observar amostras em alto vácuo, baixo vácuo, em altas temperaturas e em modo ambiental, ou seja, em condições que requerem umidade.

Em geral, o feixe de elétrons é emitido termoionicamente por um canhão de elétrons munido de um filamento de tungstênio. O tungstênio é normalmente utilizado por ter o maior ponto de fusão e a menor pressão de vapor dentre todos os metais. O feixe de elétrons, que normalmente possui energia entre 0,2 keV e 40 keV, é focado por uma ou duas lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro para que passe por uma abertura com diâmetro que varia entre 0,4 nm e 5 nm. O feixe passa então por um par de bobinas ou placas defletoras, responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra, e por uma lente objetiva, que focaliza esse feixe sobre o alvo (MCMULLAN, 1993). A Figura 2.26 apresenta um desenho esquemático da coluna do MEV.

Figura 2.26 – Diagrama esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (LABORATÓRIO DE FILMES FINOS, 2014)

O modo mais comum de operação do MEV é a detecção de elétrons secundários emitidos pelos átomos excitados pelo feixe de elétrons. O número de elétrons secundários depende do ângulo com que o feixe é incidido sobre a amostra. No caso de amostras biológicas, é necessário que se faça o recobrimento dessas com um filme metálico. Dessa forma, a amostra é capaz de interagir com o feixe de elétrons, fornecendo sinais de sua topografia (HAYAT, 1974).

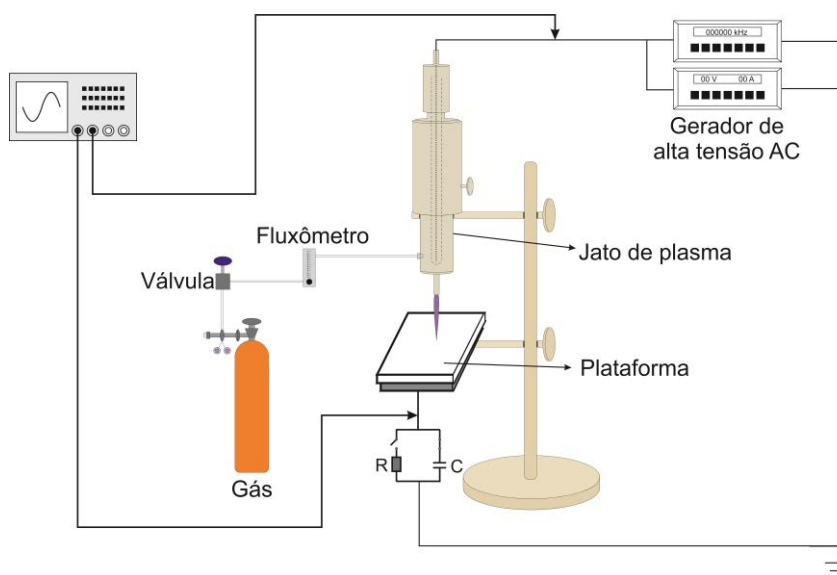
3 METODOLOGIA

3.1 JATOS DE PLASMA

O presente estudo visa estudar duas diferentes aplicações dos jatos de plasma: o tratamento de materiais poliméricos e a inativação de microrganismos. Para isso, foram utilizados dois jatos de plasma distintos. Um jato de plasma tipo corona foi utilizado para o tratamento de polímeros, enquanto que um jato de plasma DBD foi empregado na esterilização de microrganismos. Aqui, eles serão identificados como Jato de plasma 1 e Jato de plasma 2, respectivamente.

A mesma fonte foi utilizada para alimentar ambos os reatores. O sistema de fornecimento de energia é composto por uma fonte DC (DC Voltcraft PS3620) que alimenta o gerador de alta tensão Minipulse 4 (GBS Elektronik GmbH – Alemanha). Este consegue gerar sinais AC de até 40 kV pico a pico. O gerador de alta tensão é conectado a um gerador de sinais (Rigol DG 1012) que trabalha numa faixa de 0-40 kHz e determina a frequência do sinal gerado pela fonte. Para obter o sinal de tensão foi utilizado um osciloscópio digital (Tektronix TDS 2024B, 200Mhz). A Figura 3.1 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo. A entrada de gás é controlada por um fluxômetro, como mostra a figura.

Figura 3.1: Esquema do arranjo experimental utilizado.

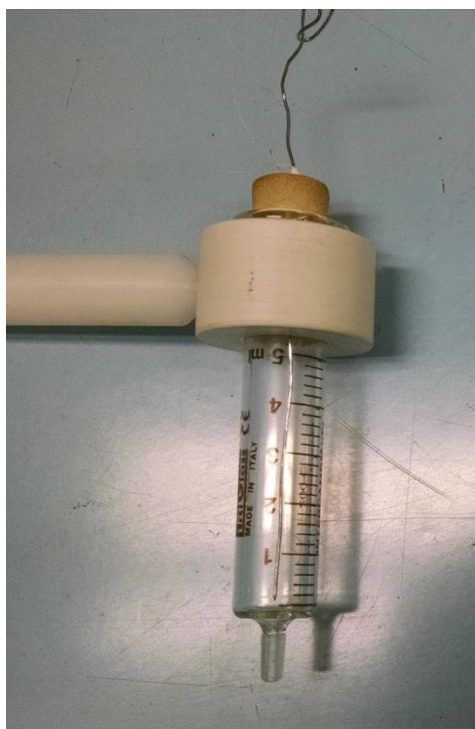


Fonte: (Ilustração do autor)

3.1.1 Jato de plasma 1

O esquema do jato de plasma tipo corona utilizado é semelhante ao apresentado na Figura 2.14 (a). O dispositivo consiste em uma seringa de vidro comercial de 5 ml conectada a um sistema de gás através da abertura para o êmbolo. Nesta entrada encontra-se inserida uma rolha que, além de vedar o local, faz a redução para a introdução da tubulação de gás e do eletrodo (como mostra a Figura 3.2). O orifício de saída da seringa possui 1,0 mm de diâmetro interno. Em seu eixo central está posicionado o eletrodo (fio de Ni-Cr de 0,3 mm de espessura) alimentado por uma fonte de tensão alternada. Esta seringa é mantida fixa por um suporte com seu bocal apontando para baixo. Logo abaixo dela há uma plataforma móvel, em que as amostras são posicionadas para o tratamento, como esquematizado na Figura 3.1. A distância entre o bocal da seringa e a plataforma pode ser variada. Uma foto do dispositivo é apresentada na Figura 3.2 (a) e uma foto do arranjo experimental é mostrada na Figura 3.2 (b).

Figura 3.2: Fotos do Jato de plasma utilizado para tratamento de polímeros.



(a)



(b)

Fonte: (Ilustrações do autor)

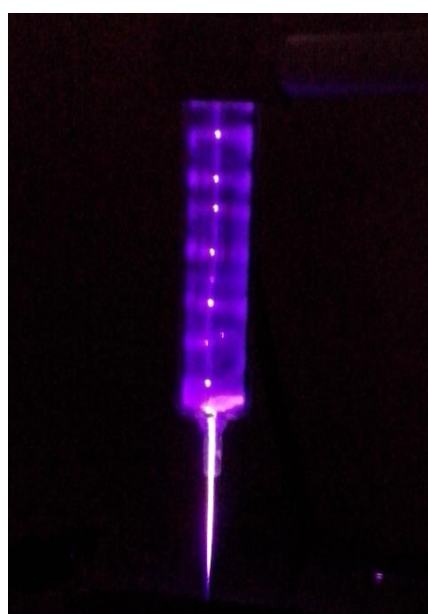
Para gerar a descarga foi utilizada uma frequência fixa de 37 kHz e uma tensão aplicada de 10 kV de amplitude. Os gases empregados foram o argônio e o hélio, ambos com

99,5% de pureza. O fluxo dos gases foi determinado de forma que a pluma de plasma, operando em regime laminar, tivesse comprimento máximo. Em um jato de plasma, conforme o fluxo é incrementado, o comprimento da pluma aumenta até que haja a transição do regime laminar para o regime turbulento, onde a pluma tem seu comprimento reduzido. Dados os parâmetros de tensão e frequência, para o argônio, o fluxo escolhido foi de 1,8 l/min onde a pluma dispunha de um comprimento de 2,0 cm, enquanto que o fluxo para hélio foi de 5,4 l/min e o comprimento da pluma de 2,5 cm. A diferença no comprimento dos jatos é devido à grande diferença nas propriedades dos gases. A Figura 3.3 mostra fotos das descargas para ambos os gases, sendo o plasma de argônio apresentado na Figura 3.3 (a) e o plasma de hélio na Figura 3.3 (b).

Figura 3.3: Fotos das descargas geradas em argônio e hélio.



(a) argônio



(b) hélio

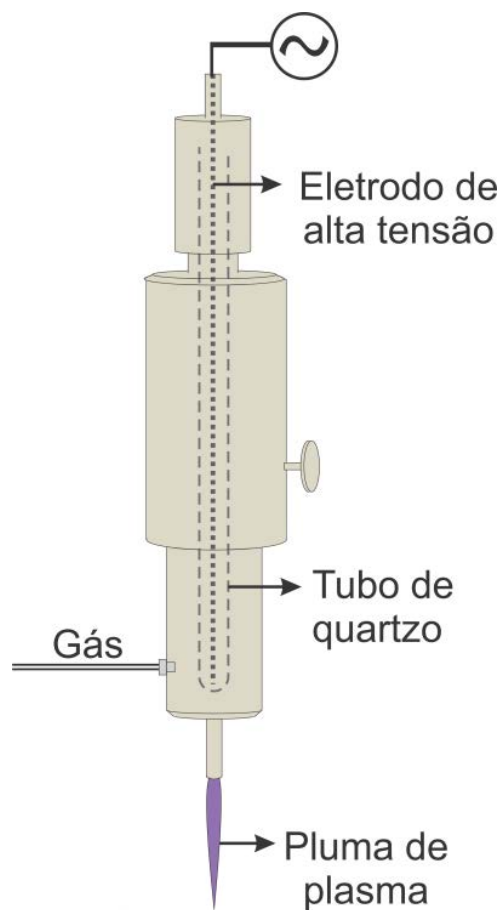
Fonte: (Ilustrações do autor)

3.1.2 Jato de plasma 2

O jato de plasma utilizado para inativação de microrganismos é um jato DBD semelhante ao esquematizado na Figura 2.12 (d). Como mostra a figura, o dispositivo conta apenas com o eletrodo de alta tensão. Este consiste em uma haste de cobre com 2,3 mm de espessura. Esta haste metálica encontra-se introduzida em um tubo de quartzo (diâmetro interno de 2,6 mm e externo de 6,0 mm) com uma extremidade fechada. O tubo de quartzo foi

posicionado no eixo de um compartimento em formato de seringa. Esta seringa é feita de Delrin e possui um bico com 2,0 cm de comprimento e 1,5 mm de diâmetro interno. O gás é introduzido na lateral do jato, como mostra a Figura 3.4 (a). A Figura 3.4 (b) apresenta uma foto do arranjo experimental.

Figura 3.4: Esquema e foto do jato de plasma 2.



(a)

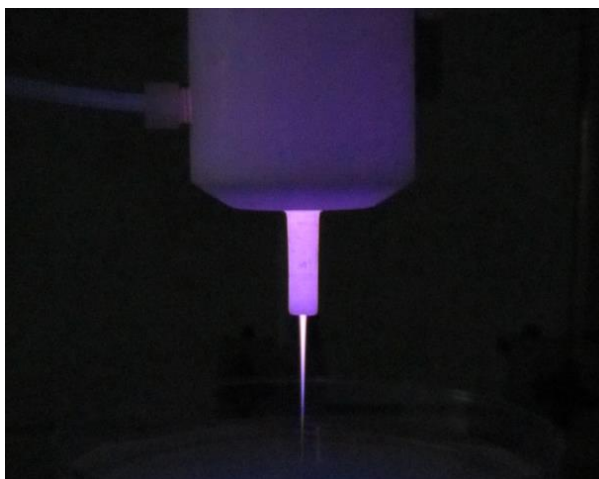


(b)

Fonte: (Ilustrações do autor)

Para gerar a descarga, foi utilizada frequência de 31 kHz e a amplitude da tensão aplicada foi de 13 kV. Para este jato, apenas o gás hélio foi utilizado. A Figura 3.5 apresenta uma foto da descarga gerada nessas condições. O valor de fluxo e a distância entre o bocal de saída do plasma e a plataforma foram variados durante os experimentos.

Figura 3.5: Foto da descarga gerada pelo jato de plasma 2.



Fonte: (Ilustração do autor)

3.2 Medidas elétricas das descargas

A tensão aplicada aos eletrodos dos jatos de plasma é monitorada por meio de um osciloscópio conectado diretamente na fonte de alta tensão. A corrente da descarga pode ser obtida experimentalmente quando medida a queda de tensão sobre certo resistor. No caso do Jato de plasma 1 foi utilizado um resistor de $10\ \Omega$, já para o Jato de plasma 2 utilizou-se um resistor de $105\ \Omega$.

Para obter a carga transportada nas descargas é necessário que se meça a tensão sobre um capacitor e utilizar o método da figura de Lissajous, descrito na seção 2.4. Em ambos os casos foi utilizado um capacitor de $10\ \text{nF}$.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Polímeros

Antes de iniciar os tratamentos a plasma, as amostras foram cortadas em pequenos retângulos de $20 \times 15\ \text{mm}$ e então coladas em placas de vidro de $1,0\ \text{mm}$ de espessura e mesmo tamanho. Os materiais utilizados foram o polipropileno (PP) com espessura de $0,3\ \text{mm}$, fornecido pela empresa Goodfellow, e o politereftalato de etileno (PET) comercial com espessura de $0,5\ \text{mm}$. As amostras de PET foram obtidas de garrafas transparentes de água da marca Schin.

A limpeza das amostras foi realizada em um aparelho de ultrassom utilizando água destilada e detergente por cerca de dez minutos. Para a remoção de impurezas orgânicas da superfície do material, as amostras foram limpas com álcool isopropílico (99,9% de pureza) por mais vinte minutos também em banho ultrassônico. Para remover contaminantes residuais do detergente, as amostras foram lavadas por mais 20 minutos em água destilada e então colocadas para secar em ambiente controlado à temperatura ambiente.

3.3.2 Microrganismos

O processo de preparação dos meios de cultura com os microrganismos *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212) e *Candida albicans* (SC 5314) para tratamento a plasma foi realizado pelo grupo do Laboratório de Genoma do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP, na cidade de São José dos Campos.

A metodologia empregada para triagem da atividade antifúngica do jato de plasma foi baseada em Letscher-Bru e coautores (2013). Assim, 100 µl das suspensões fúngicas e bactericidas foram distribuídos sobre placas de Petri (90 x 15 mm) contendo ágar com auxílio de *swabs* estéreis. Foram utilizados ágar m-Enterococcus para a bactéria *Enterococcus faecalis*, ágar BHI para a *Pseudomonas aeruginosa*, e ágar sabouraud para o fungo *Candida albicans*. Após 15 minutos de secagem à temperatura ambiente, pontos padronizados da placa foram expostos ao jato de plasma nos tempos: 60, 90, 120, 150 e 180 segundos, em triplicata. A altura da ponta do jato variou entre 2,0 e 3,0 cm. Após 24 horas de incubação, a 37°C, o diâmetro da zona de inibição de crescimento foi determinado. Como controle, foram utilizadas placas expostas apenas ao fluxo de gás hélio.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Medidas de ângulo de contato

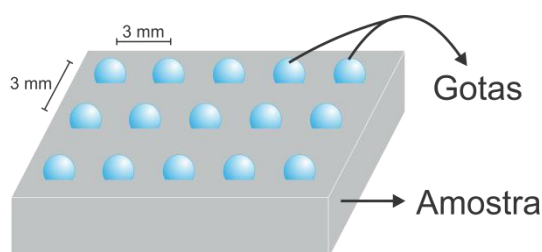
Neste estudo, as medidas de ângulo de contato foram obtidas utilizando o goniômetro Ramé-Hart modelo 300-F1, disponível no Departamento de Física e Química, FEG/UNESP. As medidas foram tomadas em modo estático e realizadas em ambiente controlado com 60% de umidade relativa e temperatura de 20°C.

O líquido utilizado para essas medidas foi água deionizada. O volume da gota foi de 0,5 µl. As gotas são posicionadas sobre a superfície da amostra e observadas por meio de

uma câmera de alta resolução. O cálculo do ângulo de contato é feito pelo software DROPImage standart.

As gotas foram posicionadas em grade de 3 em 3 mm sobre as amostras a fim de realizar um mapeamento sobre elas. A figura 3.6 exemplifica o método utilizado para as medidas de ângulo de contato. No caso de tratamentos homogêneos, ou seja, em que o ângulo de contato varia pouco sobre toda a superfície da amostra, é calculada a média aritmética de todos os valores obtidos. Caso o tratamento não seja o homogêneo, uma média das três gotas de cada coluna é tomada, fornecendo assim, um perfil da modificação causada pelo tratamento.

Figura 3.6: Esquema do mapeamento da superfície das amostras com gotas de água deionizada para análise de ângulo de contato.



Fonte: (Ilustração do autor)

3.4.2 Análise de XPS

A caracterização quantitativa da composição química das amostras foi realizada por meio do espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X Kratos XSAM 800. A radiação $K\alpha$ do magnésio foi utilizada como fonte de excitação e o espectrômetro operou em modo de transmissão (80 eV de energia para o espectro amplo e 40 eV de energia para obter o espectro detalhado). Para calibração do equipamento, foi utilizado como referência o nível de energia 1s do átomo de carbono (energia de ligação $E = 285.0$ eV). Essa análise foi realizada no “*Institute of Materials and Enviromental Chemistry, Hugarian Academy of Sciences*” - Budapeste, Hungria.

3.4.3 Análises com microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para analisar a morfologia superficial das amostras. A análise foi efetuada em ar com um microscópio Shimadzu, modelo

spm9600-j3. Durante as análises o microscópio operou em modo contato intermitente com 0,5 Hz de taxa de escaneamento e uma consola de silício ($k = 50 \text{ N/m}$) foi utilizada. Foram obtidos valores quadráticos médios da rugosidade (R_q) para as imagens topográficas de área $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$. As medidas foram tomadas em vários pontos de cada amostra para então obter o valor médio da rugosidade. O microscópio utilizado encontra-se no Departamento de Materiais – FEG – UNESP.

3.4.4 Análises com FTIR

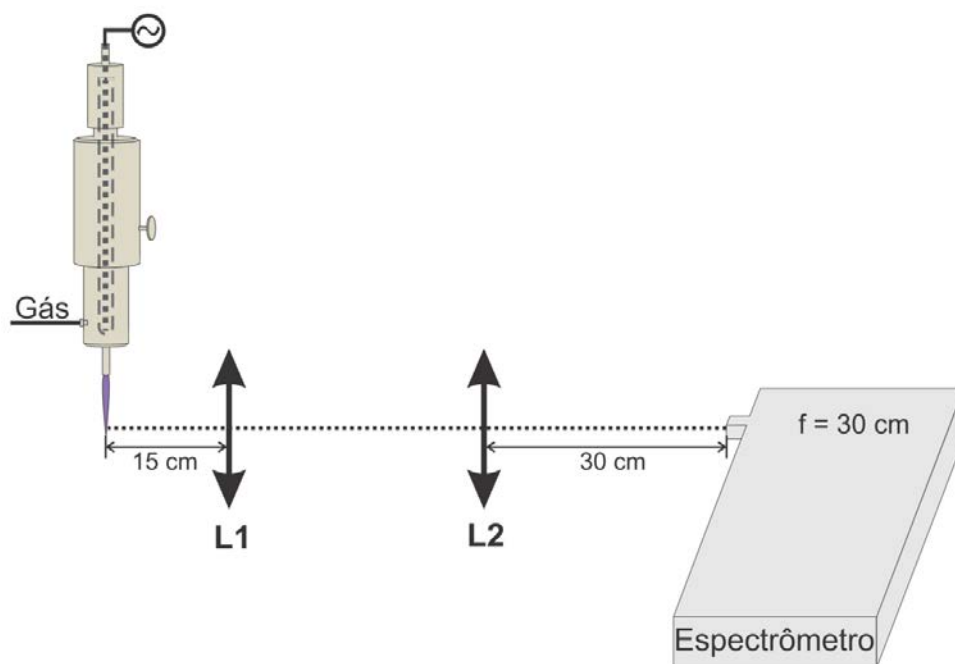
Para analisar as modificações na composição química da superfície das amostras tratadas, um espectrômetro em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer, modelo spectrum 100, foi empregado. O espectrômetro é equipado com um acessório universal ATR utilizando um cristal de diamante como elemento interno de reflexão. Os espectros foram obtidos usando resolução de 4 cm^{-1} com 16 escaneamentos por medida. O espectrômetro utilizado está localizado no Departamento de Física e Química – FEG – UNESP.

3.4.5 Espectroscopia de emissão óptica do plasma

Para caracterizar o plasma gerado foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica (OES). Este aparelho permite fazer um monitoramento da composição química do plasma. Isso ocorre quando um átomo ou um íon no estado excitado retorna ao estado fundamental, emitindo assim, fótons. A OES realiza a medida da intensidade dos fótons emitidos e seu comprimento de onda associado.

O aparelho utilizado foi o Spectrometer Andor Technology, modelo Shamrock 303I. Para a obtenção dos espectros foram utilizadas lentes plano-convexas de quartzo com 4,5 cm de diâmetro. O posicionamento das lentes está esquematizado na Figura 3.7. A distância focal do espectrômetro é de 30 cm. A lente 1 (L1), com distância focal de 15 cm, capta a luz proveniente do plasma enquanto que a lente 2 (L2), com distância focal de 30 cm, converge o feixe de luz para a fenda do espectrômetro. Os espectros foram obtidos numa faixa de 300 nm a 850 nm utilizando grade de 1200 linhas/mm, abertura da fenda de $155 \mu\text{m}$ e tempo de integração de 1,0 segundo. O espectrômetro utilizado foi emprestado do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – Unicamp.

Figura 3.7: Diagrama esquemático do posicionamento das lentes para obtenção dos espectros de emissão ótica.



Fonte: (Ilustração do autor)

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio utilizado para análise é da marca Zeiss, modelo EVO LS 15. Para realização da microscopia, 10 μl das suspensões bactericidas e fúngicas foram colocadas sobre membranas GS em ester de celulose (com poros de 0,22 μm e 13 mm de diâmetro) da marca Millipore. Depois de expostas ao plasma e incubadas a 37 °C por 24 h, uma camada de filme de ouro (aproximadamente 6 – 25 nm de espessura) foi depositada sobre elas. A análise foi realizada em alto vácuo (10^{-3} Pa) com uma tensão de trabalho de 2,0 kV à uma distância de 7,5 mm. O microscópio eletrônico de varredura utilizado encontra-se no Departamento de Materiais – FEG – UNESP.

4 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o estudo de duas aplicações dos jatos de plasma em pressão atmosférica. Aqui foram empregados um jato de plasma tipo corona para tratamento de superfície de polímeros e um jato de plasma DBD para a inativação de microrganismos.

4.1 JATO DE PLASMA 1

Em geral, polímeros orgânicos possuem propriedades como baixa energia de superfície e fraca propriedade de adesão que dificultam determinadas aplicações industriais. Assim, de modo geral, os tratamentos de PP e PET utilizando o jato de plasma tipo corona têm por objetivo melhorar as suas propriedades de superfície.

4.1.1 Polipropileno (PP)

Quando o plasma entra em contato com a superfície polimérica, ligações da cadeia do polímero são rompidas e novos grupos funcionais são adicionados. Com isso, ocorre a degradação do material levando à formação de estruturas conhecidas como *low-molecular-weight oxidized materials* (LMWOMs) – materiais oxidados de baixo peso molecular (STROBEL et al., 2003). Em vista disso, o polipropileno foi utilizado aqui para investigar a formação dessas estruturas oxidadas que aglomeram na superfície do polímero.

4.1.2 Politereftalato de etileno (PET)

Inúmeros parâmetros do tratamento podem ser variados de forma a se obter resultados diferentes. A escolha do gás, a distância de operação ou mesmo o tempo de tratamento podem levar a alterações significativas. Por conseguinte, amostras de PET foram tratadas a fim de estudar as diferenças causadas pela variação dos parâmetros de tratamento. Aqui, a eficiência do tratamento com as descargas de argônio e hélio foram investigadas.

4.2 JATO DE PLASMA 2

Os jatos de plasma têm se mostrado bastante eficientes em campos como, por exemplo, esterilização de materiais e descontaminação de equipamentos. Neste estudo, a eficácia antimicrobiana de um jato de plasma DBD foi testada contra três diferentes

microrganismos, a bactéria Gram-positiva *Enterococcus faecalis*, a bactéria Gram-negativa *Pseudomonas aeruginosa* e o fungo *Candida albicans*. O efeito da variação do fluxo na inativação destes microrganismos também foi investigado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TRATAMENTO DE POLÍMEROS COM O JATO DE PLASMA I

5.1.1 Caracterização elétrica

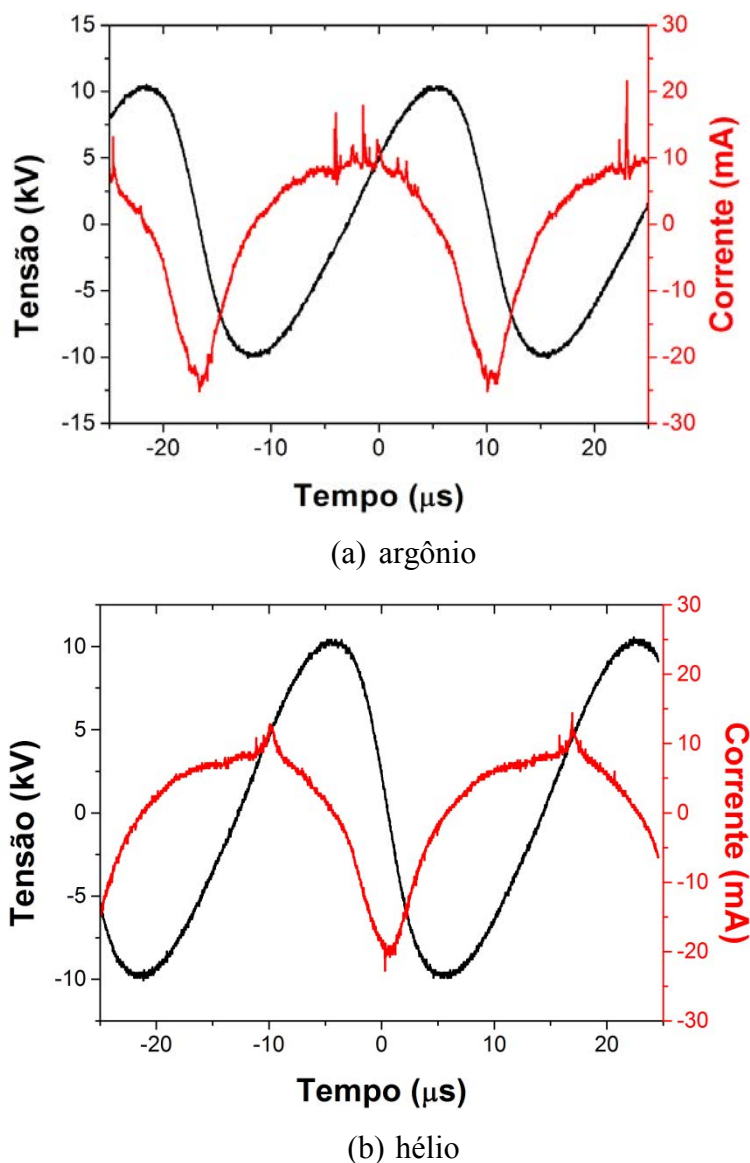
A caracterização elétrica da descarga foi realizada para ambos os gases argônio e hélio. Para isso, medidas da corrente elétrica e da potência associada à descarga foram feitas. As medidas foram tomadas utilizando frequência de 37 kHz e tensão aplicada de 10 kV de amplitude. Para o plasma de argônio, o fluxo utilizado foi de 1,8 l/min e para o caso do jato de hélio, o fluxo escolhido foi de 5,4 l/min. Para os parâmetros experimentais utilizados neste estudo, a transição entre o regime laminar e o regime turbulento ocorre para valores de fluxo pouco acima dos mencionados para os dois gases. Como ao entrar em regime turbulento a pluma tem seu comprimento reduzido, os valores de fluxo escolhidos são tais que as plumas ainda operem em fluxo laminar com comprimentos máximos de 2,0 cm para o jato de argônio e 2,5 cm para o jato de hélio. De acordo com Mello e coautores (2012) e Teschke e coautores (2005), um fluxo laminar é capaz de carregar as espécies ativas e sua energia até regiões bem próximas à superfície.

As formas de onda da corrente e tensão para o plasma de argônio é apresentada na Figura 5.1 (a). A descarga em argônio opera em modo filamentar, apresentando inúmeras microdescargas que se distribuem aleatoriamente por toda a extensão do eletrodo (como pode ser observado na Figura 3.3). Na Figura 5.1 (a) é evidente a presença de vários picos de corrente, sendo possível perceber que estes ocorrem apenas quando há variação de tensão entre os eletrodos. Na Figura 5.1 (b) é mostrada a forma de onda da tensão e da corrente do jato de plasma com hélio. Em tal figura observa-se somente um pico de corrente mais largo no meio período positivo da tensão. A descarga em hélio é mais homogênea, não apresentando a formação de microdescargas. Isso ocorre devido a maior capacidade térmica do gás e, dessa forma, o hélio dissipa melhor o calor durante a descarga impedindo a formação de pequenos *streamers*. A diferença entre as formas de corrente para os dois gases é evidente.

É perceptível pela Figura 5.1 que os picos de corrente são superimpostos pela grande corrente de deslocamento, presente devido às características de capacitor dos reatores utilizados. A amplitude dos picos de corrente são normalmente maiores na região positiva que na região negativa, como pode ser observado em ambos os gráficos da Figura 5.1. Este

comportamento dos picos de corrente é típico de descargas geradas por jatos de plasma (WALSH et al., 2010).

Figura 5.1: Formas de onda da tensão e da corrente das descargas em argônio e hélio geradas pelo Jato de plasma 1.

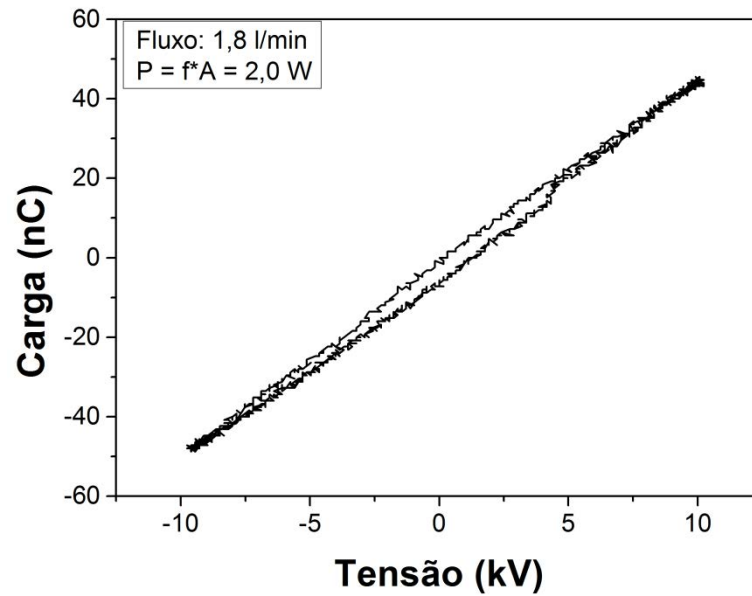


Fonte: (Ilustrações do autor)

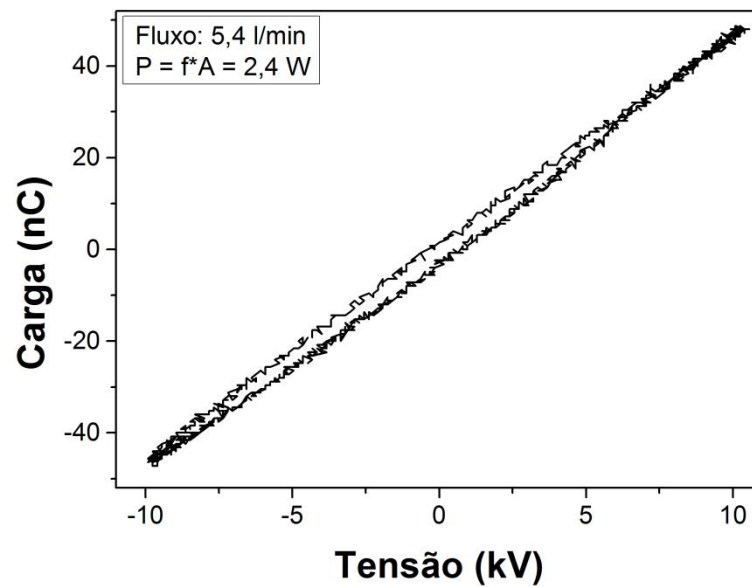
Uma forma muito comum de se obter a potência da descarga é por meio do método da figura de Lissajous. A área da figura por um período da tensão aplicada representa a energia dissipada por ciclo. Assim, é possível calcular a potência multiplicando-se a área da figura pela frequência utilizada. A figura de Lissajous referente à descarga em argônio é apresentada na figura 5.2 (a) e a potência média obtida foi de 2,0 W. Já a figura de Lissajous referente à

descarga em hélio é mostrada na figura 5.2 (b), onde a potência média obtida foi de 2,4 W. A maior potência obtida por parte da descarga em hélio pode ser atribuída à maior facilidade deste em ser ionizado.

Figura 5.2: Figuras de Lissajous para as descargas geradas em argônio e hélio.



(a) argônio



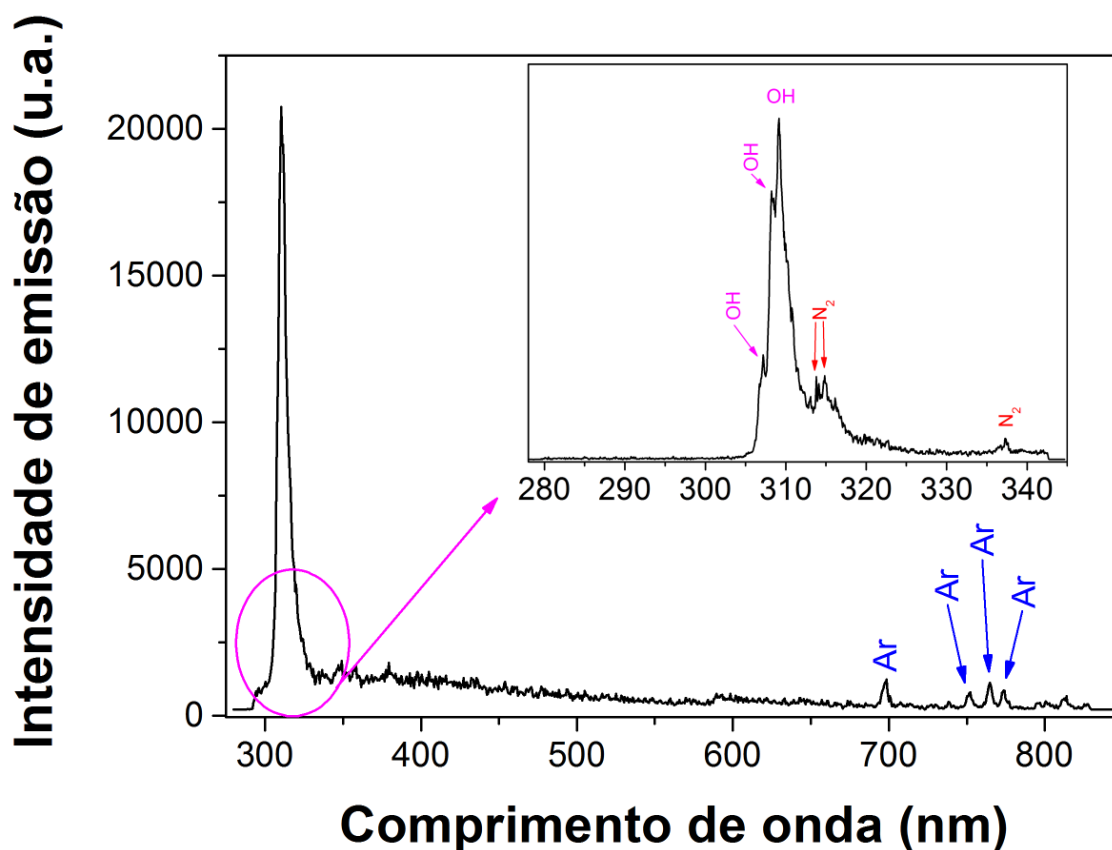
(b) hélio

Fonte: (Ilustrações do autor)

5.1.2 Espectroscopia de emissão óptica das descargas

Para o Jato de plasma 1, as medidas de espectroscopia de emissão óptica foram tomadas tanto na região da pluma, na parte externa ao dispositivo, quanto na região interna, onde o plasma é gerado. A Figura 5.3 apresenta o espectro de emissão da descarga em argônio na região interna da seringa. Observando as linhas espectrais, percebe-se que o plasma, na região em que é gerado, contém principalmente linhas características do argônio. Com uma análise mais aprofundada do pico no comprimento de onda de 310,2 nm, é possível notar a presença de picos correspondentes ao OH e N_2 . A presença do pico de OH pode ser atribuído a possíveis contaminações na tubulação do gás ou mesmo do próprio cilindro.

Figura 5.3: Espectro de emissão óptica da descarga em argônio obtido na região interna da seringa onde o plasma é gerado (interior da seringa).

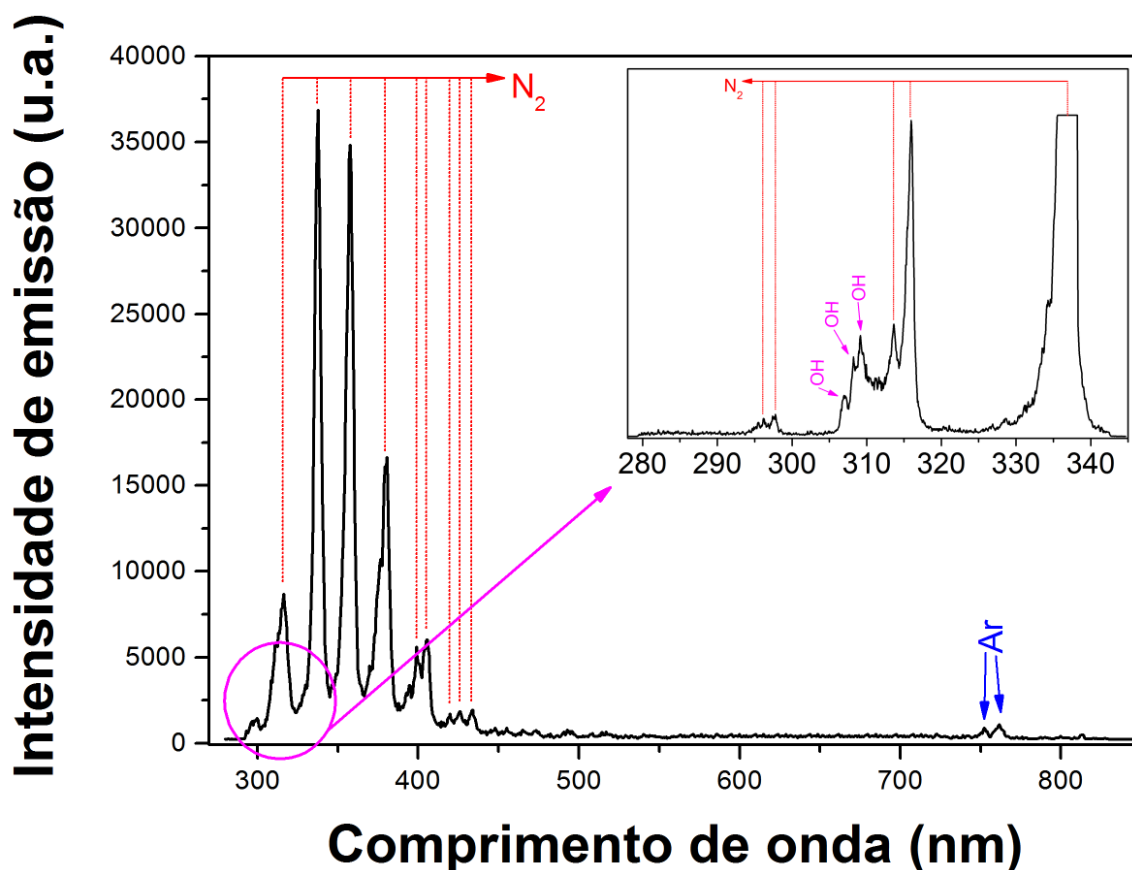


Fonte: (Ilustração do autor)

Na Figura 5.4 é apresentado o espectro de emissão da descarga em argônio na região da pluma de plasma, numa região em que a intensidade do plasma é maior. Neste espectro nota-se poucos picos característicos do argônio e mais picos referentes ao nitrogênio e ao

grupo OH. Após ser expelido do interior da seringa, o plasma interage com as moléculas presentes no ar, ionizando-as. Dessa forma, a presença desses grupos na região da pluma de plasma deve ser mais intensa, como observado na Figura 5.4.

Figura 5.4: Espectro de emissão óptica da descarga em argônio na região da pluma de plasma.

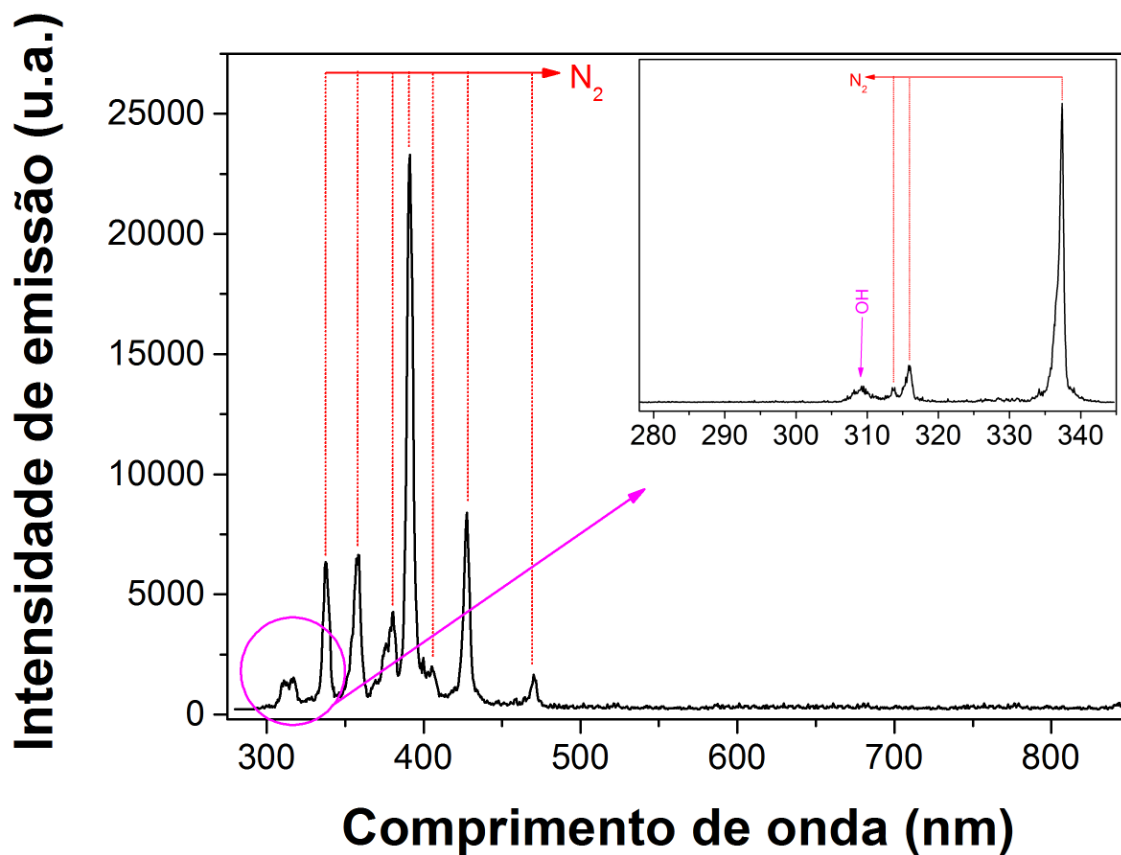


Fonte: (Ilustração do autor)

Os espectros de emissão óptica da descarga em hélio são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6. A Figura 5.5 mostra o espectro na região do interior da seringa. Nela observa-se a presença de muitos picos correspondentes aos grupos N_2 e um pico de OH na região de 309 nm. O aparecimento de picos de N_2 no interior da seringa foi reportado por O'Neill e coautores (2012). Segundo eles, os picos de oxigênio e nitrogênio, no espectro tomado na região interna da seringa, ocorrem devido à presença de ar dentro desta. Novamente, este aparecimento pode ser justificado por possíveis contaminações do cilindro, uma vez que o gás não é totalmente puro. A eficiência na transferência de energia de átomos de hélio

metaestáveis para as moléculas de nitrogênio e oxigênio pode ser confirmada pela falta de linhas de hélio no espectro das Figuras 5.5 e 5.6.

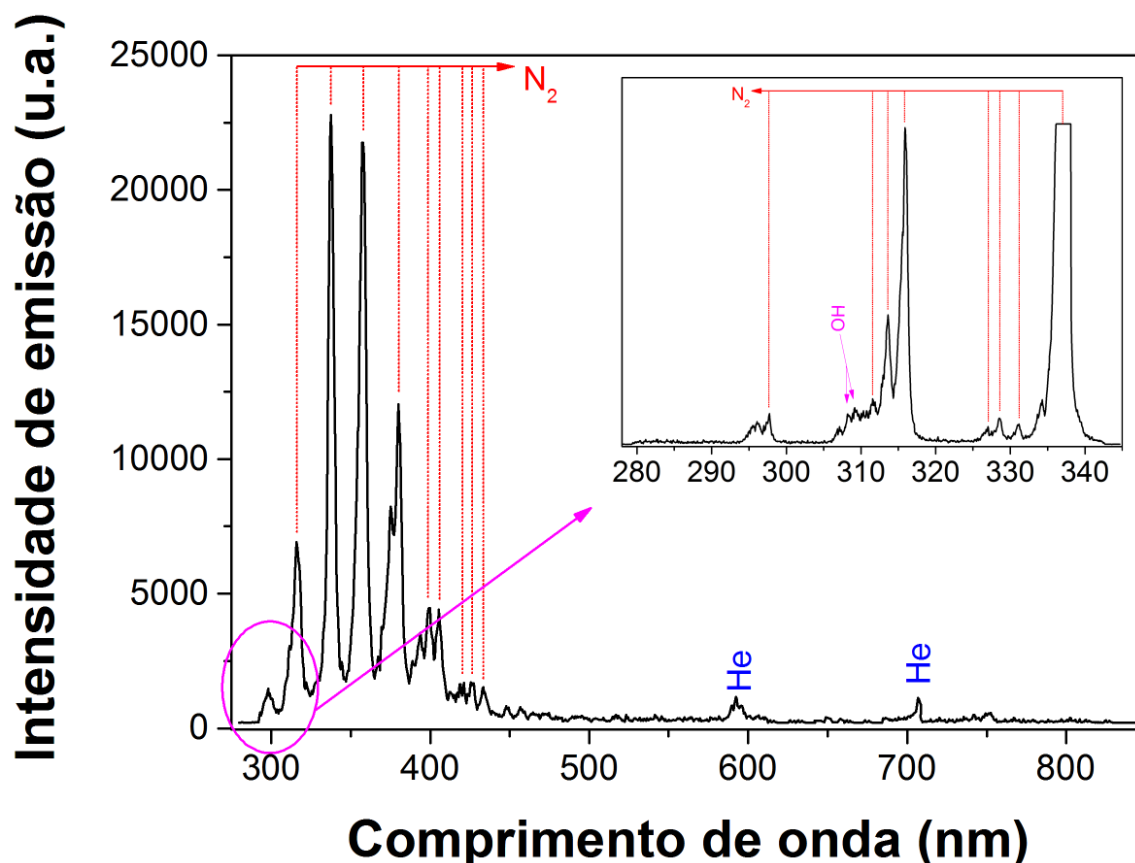
Figura 5.5: Espectro de emissão óptica da descarga em hélio obtido na região onde o plasma é gerado (interior da seringa).



Fonte: (Ilustração do autor)

Já o espectro da descarga em hélio na região externa à seringa, Figura 5.6, apresenta uma quantidade maior de picos referentes ao nitrogênio e OH. A mesma explicação pode ser dada para o hélio. Ao ser expelido da região do eletrodo, o plasma interage com as moléculas do ar ao redor da pluma. A ionização dessas moléculas torna o plasma mais reativo e assim mais suscetível ao tratamento de materiais.

Figura 5.6: Espectro de emissão óptica da descarga em hélio na região da pluma de plasma.



Fonte: (Ilustração do autor)

5.1.3 Tratamento de polipropileno (PP)

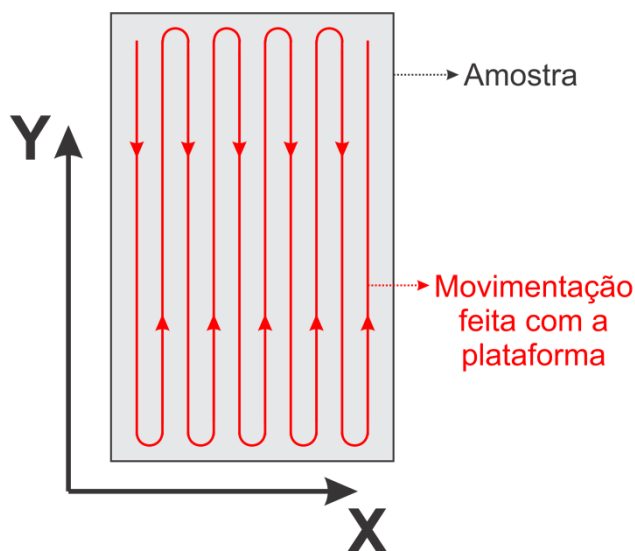
A fim de estudar a formação de estruturas oxidadas (LMWOMs) na superfície de polímeros tratados a plasma, o polipropileno foi utilizado. As amostras de PP foram tratadas com frequência de 37 kHz e amplitude de tensão aplicada de 10 kV. Para o estudo de formação de LMWOM, apenas o gás argônio com fluxo de 1,8 l/min foi utilizado. *Low-molecular-weight oxidized materials* são oligômeros altamente oxidados que vem sendo observados na superfície de filmes poliméricos tratados com alta dose de energia. Eles se apresentam como grânulos fracamente ligados à superfície do material (O'HARE; LEADLEY; PARBHOO, 2002; STROBEL et al., 2003).

Para que se compreenda a natureza dessas estruturas formadas na superfície do material, as amostras são submetidas a uma lavagem após o tratamento. Para todas as análises do PP é feita uma comparação entre amostras apenas tratadas, chamadas aqui de amostras não lavadas, e amostras tratadas e lavadas, denominadas amostras lavadas. A lavagem das

amostras é feita após o tratamento a plasma e é realizado com água destilada por um minuto. Depois de lavadas, as amostras secam em uma estufa à temperatura ambiente e só então são analisadas.

As amostras de PP foram tratadas com movimento para garantir que o tratamento sobre toda a superfície fosse uniforme. Assim, foi criado um sistema de varredura em dois eixos. O princípio da movimentação da plataforma é demonstrado pela Figura 5.7. Como pode ser observado, a plataforma possui liberdade de deslocamento tanto no eixo X quanto no Y e dessa forma é possível cobrir toda a área da amostra. Os tratamentos com movimento foram realizados com a distância de 2,0 cm. A área de cada amostra pode ser escaneada, da forma apresentada na Figura 5.7, em 15 segundos. Assim, os tempos de tratamento escolhidos foram de 15, 30, 60 e 90 segundos que correspondem a 1, 2, 4 e 6 varreduras da superfície.

Figura 5.7: Esquema da movimentação da plataforma para obtenção de um tratamento uniforme.



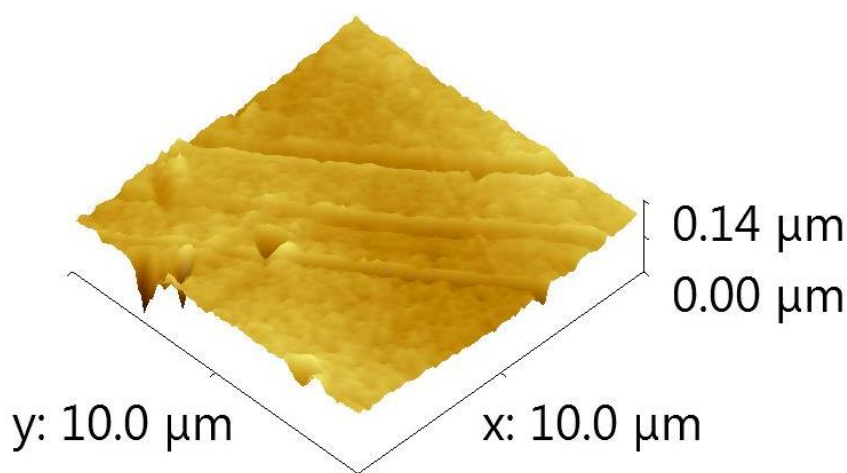
Fonte: (Ilustração do autor)

Os principais processos responsáveis pela modificação superficial de polímeros por plasmas atmosféricos são *etching* da superfície, remoção de átomos de hidrogênio da cadeia polimérica e incorporação de grupos polares (FRICKE; REUTER; SCHRÖDER, 2012; SHAO; ZHANG; ZHAN, 2011). A ligação de radicais criados pela descarga na superfície do material também geram modificações na superfície. Alterações químicas e mudanças da

rugosidade do material podem levar a alterações das características de molhabilidade do polímero.

No caso do jato de plasma de argônio, os átomos excitados e ionizados de argônio provenientes da descarga criam espécies reativas quando reagem com o ar ambiente, criando em sua maioria oxigênio atômico, ozônio e radicais OH. A interação dessas espécies altamente reativas com a superfície de polímeros pode levar a alterações em sua rugosidade. Para estudar essas alterações, a morfologia das amostras de PP tratadas foi analisada com microscopia de força atômica (AFM). As imagens de AFM obtidas são apresentadas na Figura 5.8 e 5.9. A Figura 5.8 corresponde à superfície da amostra de PP sem tratamento. É possível notar que sua superfície é praticamente lisa, exceto por algumas ranhuras devido ao processo de fabricação do polímero.

Figura 5.8: Imagem por AFM de amostra de PP sem tratamento.

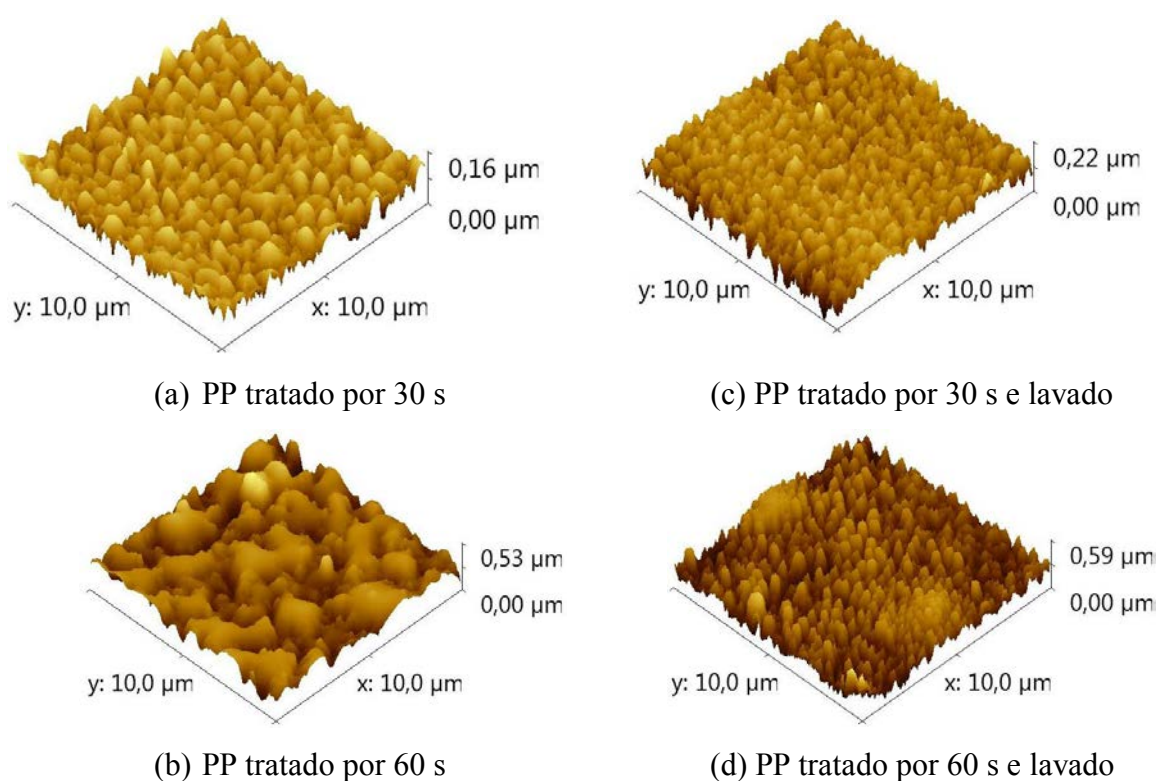


Fonte: (Ilustração do autor)

A Figura 5.9 apresenta as imagens por AFM das amostras tratadas, por 30 e 60 segundos. As imagens 5.9 (a-b) correspondem às amostras apenas tratadas e nelas é possível observar a formação de estruturas nodulares na superfície do material. Observa-se também que esses nódulos se tornam maiores conforme o tempo de tratamento é aumentado. Essas estruturas presentes na superfície do PP podem ser explicadas pela formação de LMWOM. Esses oligômeros oxidados aglomeram sobre a superfície formando as estruturas esféricas observadas. Por serem estruturas solúveis e fracamente ligadas à superfície do polímero, estes oligômeros podem ser removidos com a lavagem das amostras (O'HARE; LEADLEY; PARBHOO, 2002).

As imagens 5.9 (c-d) correspondem às amostras lavadas após o tratamento. As mesmas estruturas formadas nas amostras tratadas são observadas, porém, menores. Dessa forma, os nódulos presentes na superfície do PP puderam ser retirados quando as amostras foram lavadas em água, confirmando assim que as estruturas formadas eram constituídas de LMWOMs. As pequenas irregularidades ainda presentes na superfície dos polímeros lavados são resultados do processo de *etching* do material.

Figura 5.9: Imagens de AFM das amostras de PP tratadas com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustrações do autor)

A tabela 5.1 mostra os valores de rugosidade do PP referente às amostras apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9. Basicamente, a rugosidade do polímero tende a aumentar com o aumento do tempo de tratamento. Dessa forma, os resultados obtidos para a rugosidade do PP tratado estão relacionados ao processo de *etching* da superfície, sendo maior quando o polímero permanece exposto ao plasma por mais tempo. Após a lavagem das amostras, a rugosidade do polímero altera ligeiramente quando comparada às amostras apenas tratadas. A lavagem remove da superfície pequenos fragmentos de polímero, que se encontravam aglomerados em estruturas grandes e homogêneas, de forma a revelar defeitos na superfície antes cobertos por estes.

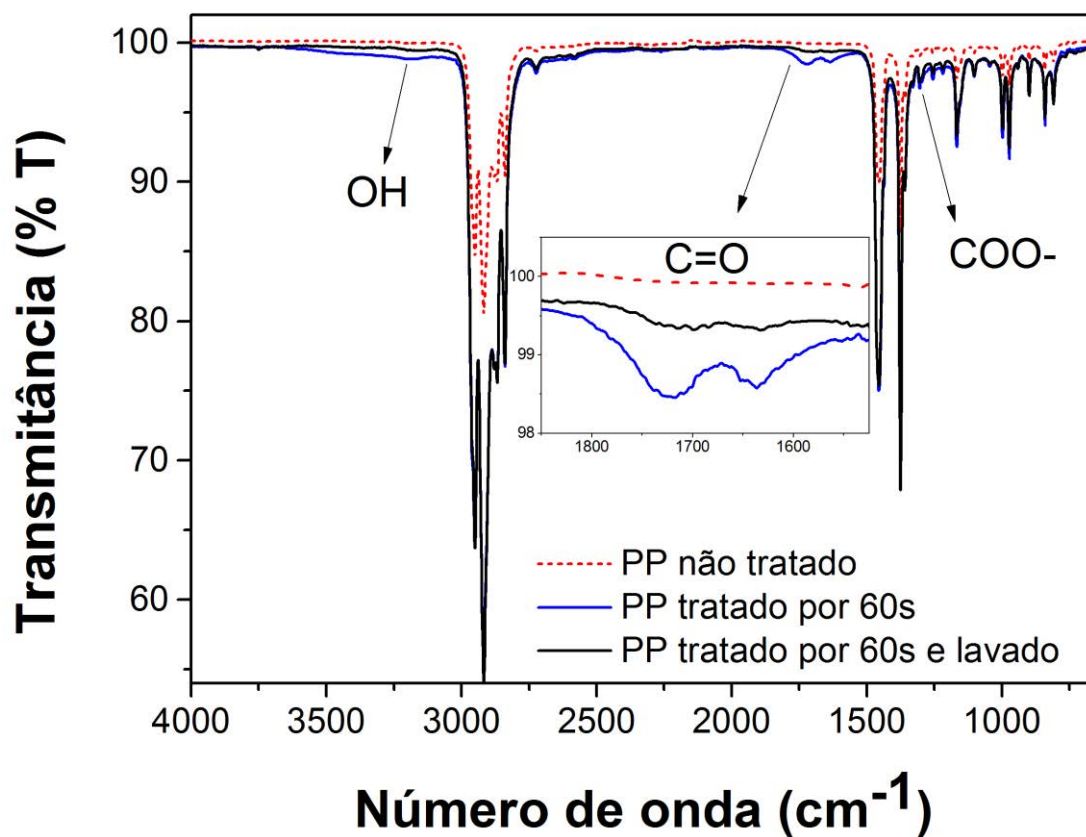
Tabela 5.1: Valores da rugosidade das amostras de polipropileno tratadas com jato de plasma de argônio.

Tempo de tratamento (s)	Rugosidade (nm)	
	Amostra não lavada	Amostra lavada
0	$5,1 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,9$
15	$18,3 \pm 0,7$	14 ± 1
30	21 ± 2	28 ± 4
60	62 ± 7	66 ± 5

A análise com FTIR, feita com as amostras de PP tratadas com jato de plasma por 60 segundos, confirma a presença de grupos polares na superfície do material. A Figura 5.10 apresenta os espectros obtidos para a amostra sem tratamento, amostra não lavada e amostra lavada.

Na Figura 5.10, a curva tracejada corresponde ao PP sem tratamento. Observa-se nela a presença das bandas características do material, que correspondem a diferentes formas de ligação entre carbono e hidrogênio (URBANIÁK-DOMAGALA, 2012). Fazendo uma comparação entre os espectros com e sem tratamento, percebe-se o surgimento de novas bandas. A mais importante delas encontra-se na faixa de $1840\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e indica a presença de diferentes formas de ligação dupla entre carbono e oxigênio. O pico em 1280 cm^{-1} pode ser associado ao estiramento simétrico de COO^- . A banda mais larga presente entre 3100 e 3670 cm^{-1} é atribuída à presença de grupos carboxilas e hidroxilas (MORENT et al., 2008). Após a lavagem das amostras tratadas, os novos grupos incorporados tendem a desaparecer. No entanto, uma análise mais profunda dos espectros das amostras lavadas, revela a presença de picos pouco intensos entre 1710 e 1640 cm^{-1} correspondentes a grupos C=O e parte da banda de OH , entre 3100 e 3670 cm^{-1} . Portanto, mesmo após a lavagem das amostras, algumas bandas associadas a grupos oxidados continuam presentes nos espectros, indicando a presença de oxigênio na superfície do polímero.

Figura 5.10: Comparação dos espectros em infravermelho das amostras de PP tratadas com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustração do autor)

A incorporação de oxigênio pela superfície tratada é evidenciada e quantificada pela análise XPS. A composição química do PP tratado é apresentada na tabela 5.2.

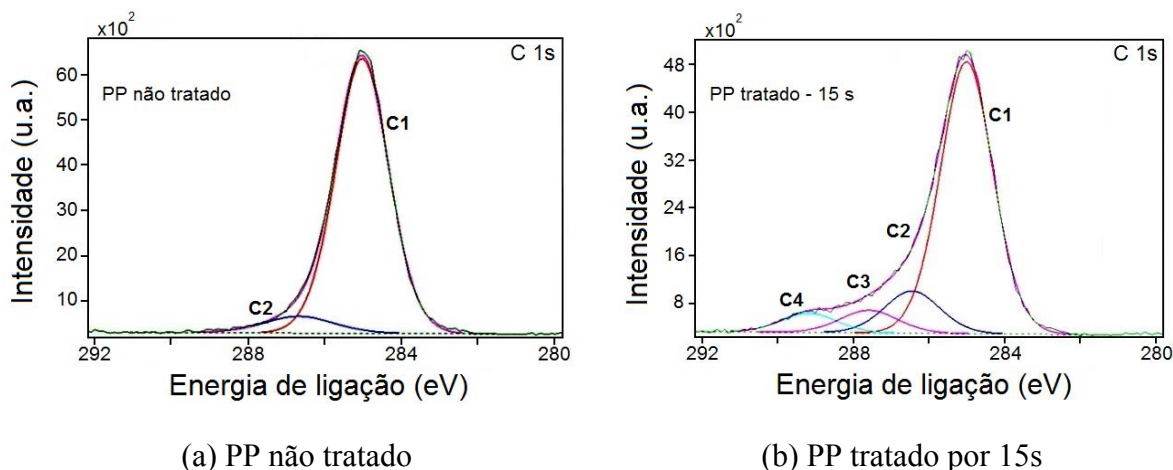
Tabela 5.2: Mudanças nas concentrações atômicas da superfície do PP antes e depois do tratamento com jato de plasma em argônio.

Tempo de tratamento (s)	Concentrações atômicas (at%)			
	Amostra não lavada		Amostra lavada	
	O	C	O	C
0	4	96	4	96
15	20	80	5	94
30	26	74	9	89
60	27	73	12	85

A tabela 5.2 sugere uma saturação na incorporação de grupos oxidados após 30 segundos de tratamento. Essa limitação quanto à incorporação de novos grupos à superfície pode ser atribuída à degradação da superfície do polímero resultando na produção de LMWOM. A camada de material oxidado que forma sobre a superfície funciona como barreira, impedindo que novas espécies reativas e partículas do plasma atinjam novamente a superfície. A recuperação parcial das características do polímero pode ser observada quando o material é lavado com água ou outro solvente polar. Este comportamento é causado pela dissolução de LMWOMs que estão fracamente ligados à superfície do polímero. Após a lavagem das amostras, nota-se a diminuição na concentração de oxigênio na superfície do material. Entretanto, a concentração de oxigênio na superfície das amostras lavadas não segue o mesmo comportamento observado nas amostras apenas tratadas. Depois de lavadas, as amostras apresentam concentrações de oxigênio mais altas quanto maior o tempo de tratamento. Isso sugere que apesar de ocorrer uma saturação da superfície, os grupos incorporados com maiores tempos de tratamento são ligados mais fortemente ao material.

A decomposição do pico C 1s ajuda a entender a natureza da modificação causada pelo plasma. A Figura 5.11 (a) e (b) apresenta os picos C 1s do PP não tratado e tratado por 15 segundos, respectivamente. A amostra de PP não tratada é caracterizada por um pico C 1s estreito. Como mostra a Figura 5.11 (a), ele pode ser decomposto em dois picos: C1 (ligações C-H e C-C) em 285,0 eV e uma pequena componente C2 (ligações C-O) em 286,5 eV devido a contaminações na superfície. Porém, depois do tratamento a plasma, é possível observar o surgimento de uma larga banda na região de maior energia de ligação, sugerindo a incorporação de oxigênio pelo tratamento. O espectro da amostra de PP tratada pode ser decomposto em quatro componentes: C1 e C2 que já estavam presentes no pico C 1s da amostra não tratada, C3 (ligações O-C-O ou C=O) em 288,0 eV e C4 (ligações -COOH) em 289,0 eV. A Figura 5.11 (b) mostra que mesmo com pouco tempo de tratamento (15 segundos), o plasma é capaz de modificar as propriedades da superfície do polímero.

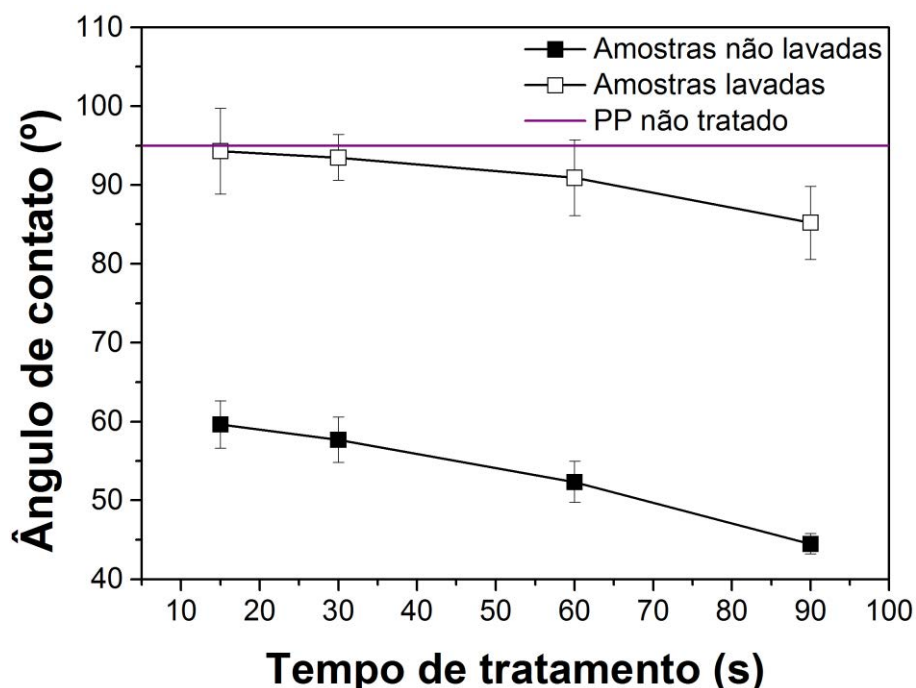
Figura 5.11: Espectros C 1s das amostras de PP.



Fonte: (Ilustrações do autor)

Com a incorporação de grupos polares à superfície do PP, o ângulo de contato das amostras tratadas deve reduzir e isso é mostrado na Figura 5.12. O valor do ângulo de contato com água da amostra de PP sem tratamento é de aproximadamente 95° e observa-se na figura 5.12 uma grande redução com 15 segundos de tratamento. Neste caso, não se observou saturação da superfície, contudo, isto pode estar associado não só com a composição da superfície, mas também com sua rugosidade. Após a lavagem das amostras, nota-se a recuperação do ângulo de contato das amostras tratadas por menos tempo, já a amostra tratada por 90 segundos apresentou ângulo de contato menor que 90° , indicando a presença de grupos polares em sua cadeia e confirmando os resultados obtidos pelas análises XPS e FTIR.

Figura 5.12: Redução do ângulo de contato das amostras de PP apenas tratadas e tratadas e lavadas.



Fonte: (Ilustração do autor)

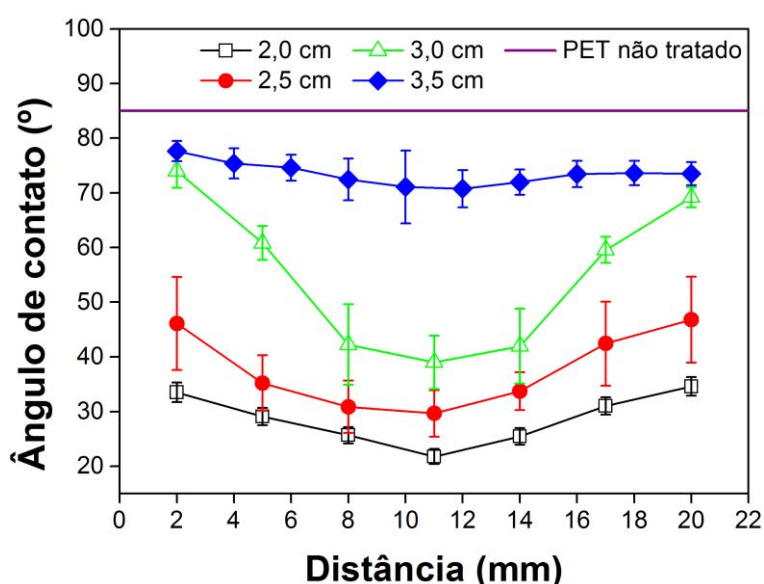
5.1.4 Tratamento de politereftalato de etileno (PET)

As amostras de politereftalato de etileno foram tratadas com ambos os gases, a fim de comparar a eficiência de cada descarga. As condições experimentais utilizadas aqui foram as mesmas já citadas na seção 5.1.1.

Uma primeira análise comparativa das duas descargas foi a influência da distância de tratamento, ou seja, a distância entre o bico da seringa e a superfície da amostra. Esta análise foi realizada com medidas de ângulo de contato e um perfil do tratamento ao longo da amostra foi obtido. A distância que consta no eixo X dos gráficos abaixo é a distância entre os pontos medidos na superfície da amostra (como mostra a Figura 3.6). Para esta análise, as amostras de PET são posicionadas sob o jato de plasma e tratadas por 30 segundos para quatro e cinco distâncias diferentes (quatro para o caso da descarga de argônio e cinco distâncias diferentes para a descarga de hélio). A Figura 5.13 apresenta os resultados obtidos para os tratamentos com jato de plasma em argônio e a Figura 5.15, os resultados obtidos para os tratamentos com jato de plasma em hélio. Nelas é possível perceber que o tratamento varia significativamente com a distância. Na Figura 5.13, para distâncias menores, como 2,0 cm e 2,5 cm, o tratamento se apresenta praticamente uniforme e com bastante redução do ângulo de

contato. Atingindo valores de aproximadamente 20° para a superfície do PET, quando seu ângulo de contato é originalmente em torno de 85° . Já para a distância de 3,0 cm, o tratamento se mostrou pontual, havendo modificações significativas apenas na região central da amostra. E para a maior distância, de 3,5 cm, novamente observa-se um tratamento uniforme, porém com pouca redução do ângulo de contato.

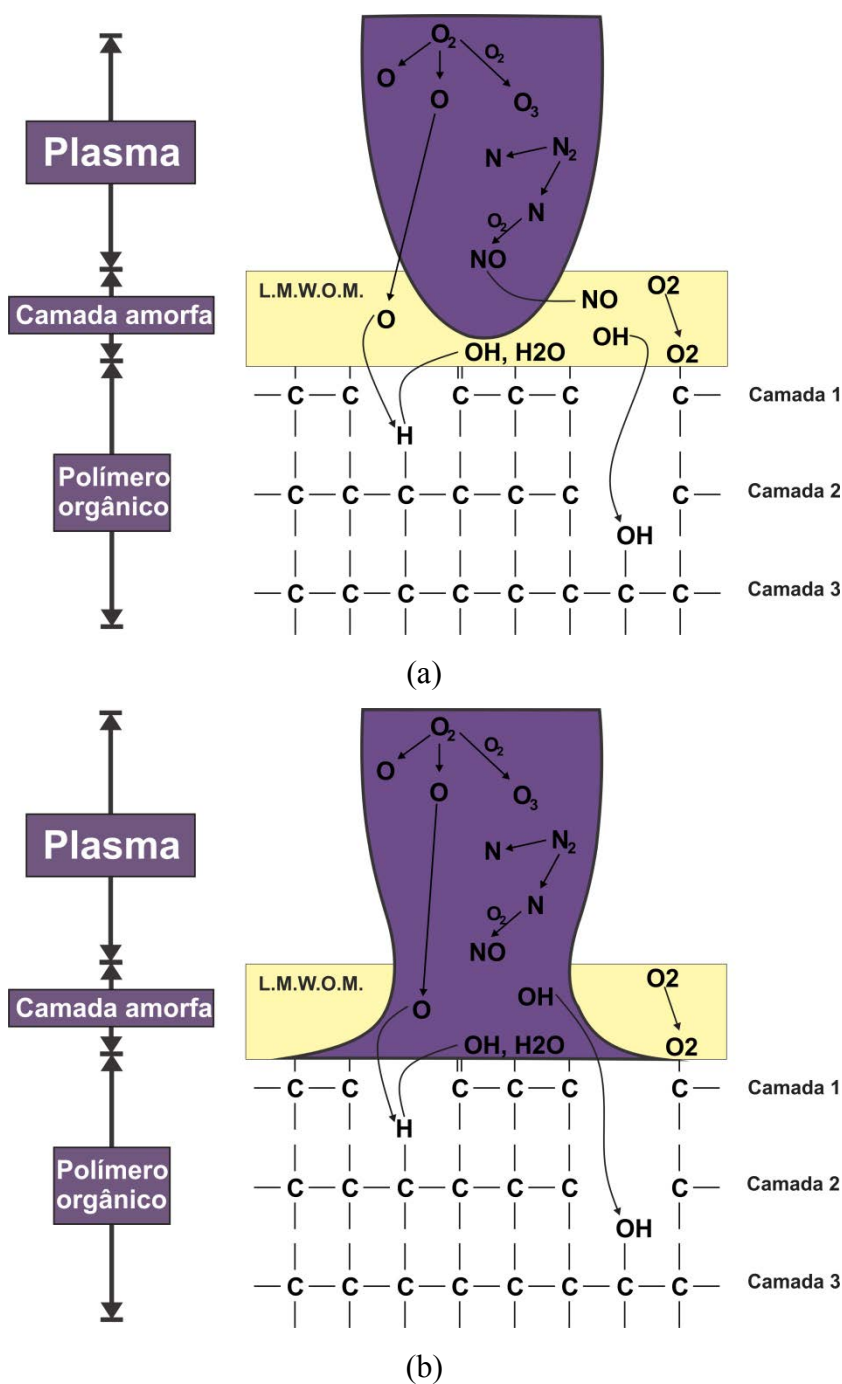
Figura 5.13: Análise do ângulo de contato, quando a distância entre o bico da seringa e a amostra é variada, para o tratamento com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustração do autor)

Quando a distância é variada, os tratamentos podem ser realizados em dois regimes diferentes. O primeiro ocorre quando a pluma de plasma não toca a superfície da amostra, como mostra a Figura 5.14 (a). Já o segundo caso, apresentado na Figura 5.14 (b), ocorre quando o jato de plasma toca a amostra e se espalha sobre a superfície desta. Nesse caso, as espécies reativas geradas são capazes de atingir regiões maiores. Para as condições especificadas, o jato de plasma de argônio possui comprimento de 2,0 cm enquanto que a pluma de hélio atinge 2,5 cm. Assim, as mudanças de regime para cada caso ocorrem para distâncias diferentes.

Figura 5.14: Dois regimes de tratamento com jato de plasma, (a) quando a pluma não atinge a amostra e (b) quando a pluma toca a superfície da amostra.

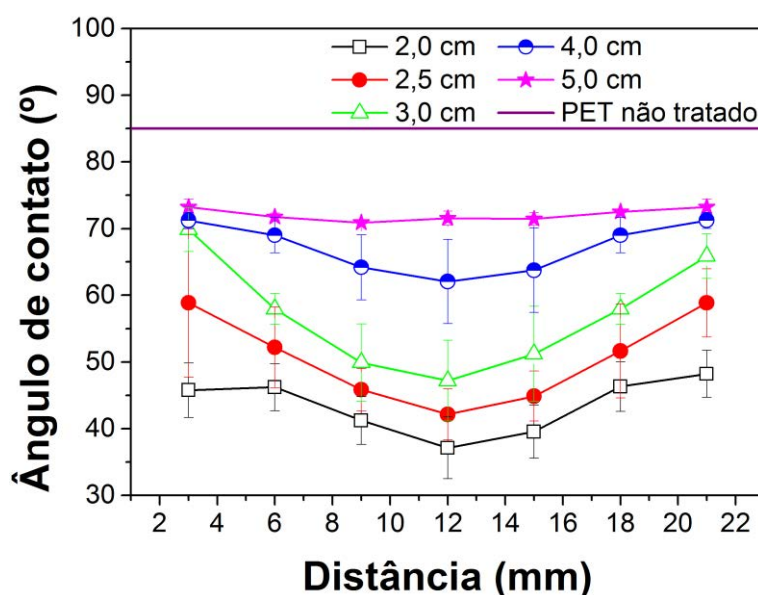


Fonte: (Ilustrações do autor)

A mesma característica observada para a Figura 5.13 pode ser notada na Figura 5.15. Porém, como a pluma de plasma de hélio é mais longa, a distância para a qual o tratamento se torna novamente homogêneo, mas com pouca redução do ângulo de contato, é maior. Aqui, o menor valor de ângulo de contato obtido é em torno de 40 °, ou seja, pouco maior que o

menor valor obtido para o tratamento com argônio. A redução do ângulo de contato pode ser atribuída a uma maior incorporação de oxigênio pela superfície do polímero. Como as medidas de espectroscopia óptica mostraram, o jato de plasma de argônio apresenta picos mais intensos de grupo OH que o jato de hélio e dessa forma deve levar a uma maior incorporação de oxigênio.

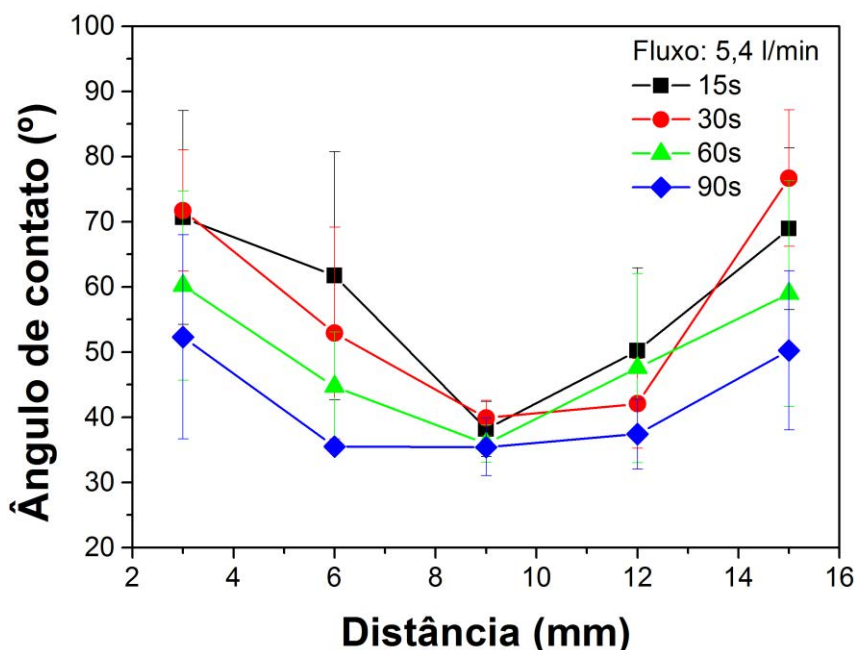
Figura 5.15: Análise do ângulo de contato, quando a distância entre o bico da seringa e a amostra é variada, para o tratamento com jato de plasma de hélio.



Fonte: (Ilustração do autor)

O tempo de exposição ao plasma pode alterar bastante a forma de tratamento. Se a distância entre o bocal de saída do plasma e a amostra for mantida, conforme o tempo de exposição é aumentado, o tratamento pode também passar de um regime pontual para um regime mais homogêneo. Nesta análise a distância foi mantida em 2,5 cm e o tratamento foi feito apenas com o gás hélio para demonstrar a transição. A Figura 5.16 apresenta os resultados obtidos. Nela é possível perceber que o ângulo de contato mínimo se mantém praticamente o mesmo, sugerindo que há uma rápida saturação para o tratamento com jato de plasma de hélio. Nota-se pela Figura 5.16 que ao aumentar o tempo de tratamento, a única mudança é a área em que a modificação acontece. Portanto, para maiores tempos de tratamento, a região de modificação na amostra é maior.

Figura 5.16: Variação do tempo de tratamento enquanto a distância é mantida fixa em 2,5 cm. Tratamento sem movimento e com jato de hélio.

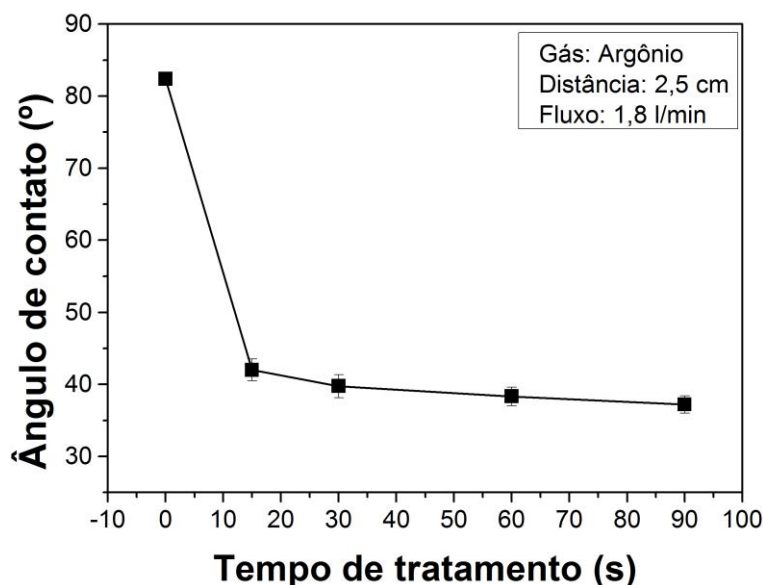


Fonte: (Ilustração do autor)

Apesar de um tratamento mais homogêneo poder ser atingido quando aplicado um tempo mais longo de exposição ao plasma, não é possível afirmar que a amostra foi tratada uniformemente por toda sua extensão. Para isso, é interessante que se efetue o tratamento enquanto a amostra é movimentada. Assim, o mesmo sistema utilizado na seção 5.1.3 foi utilizado para movimentar as amostras de PET. Os tratamentos com movimento foram realizados com a distância de 2,5 cm e os tempos de tratamento foram 15, 30, 60 e 90 segundos, como anteriormente.

Os resultados de ângulo de contato com água das amostras tratadas com movimento são apresentados nas Figuras 5.17 e 5.18. A Figura 5.17, que mostra o ângulo de contato médio para o tratamento com argônio, apresenta uma queda nos valores após o tratamento. O PET sem tratamento apresenta um ângulo de contato, com água, de $82,4 (\pm 0,5)^\circ$. Portanto, como pode ser observado na Figura 5.17, após o tratamento, o valor do ângulo de contato reduz para, praticamente, metade do valor do PET não tratado. Esta redução se deve, em geral, à incorporação de grupos polares pela superfície após o tratamento. Outra observação relevante é a saturação do tratamento após 30 segundos, que também pode ser notada na Figura 5.17.

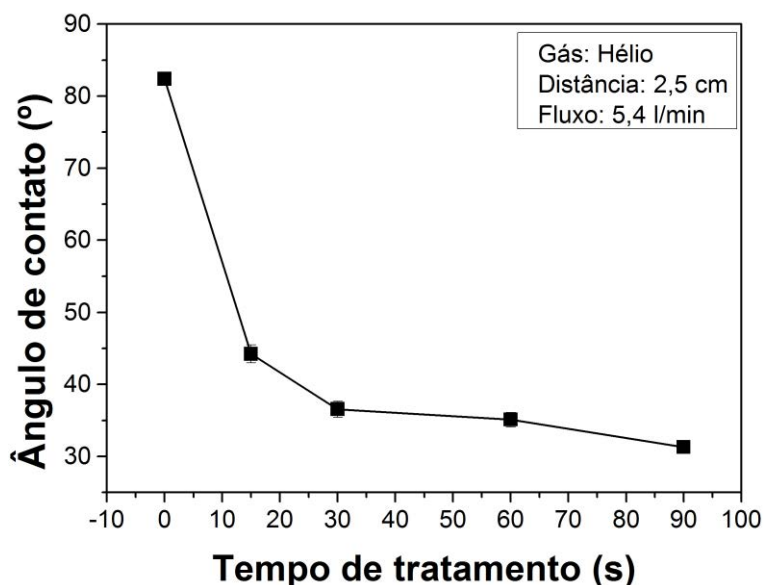
Figura 5.17: Redução do ângulo de contato em amostras tratadas com movimento por jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustração do autor)

A mesma análise das amostras tratadas com jato de hélio é apresentada na Figura 5.18. Nesta figura, é possível observar que o ângulo de contato também satura após 30 segundos de tratamento, mas a redução do ângulo de contato é maior que no tratamento com argônio. É importante ressaltar que o jato de argônio, por ter comprimento de 2,0 cm nessas condições, não toca a superfície da amostra. Já o jato de hélio consegue atingir a superfície. Dessa forma, as espécies ativas entram em contato diretamente com a superfície do PET. Como o jato de argônio não toca a amostra para essa distância, as espécies ativas não atingem regiões mais profundas do material incorporando, assim, menos grupos polares.

Figura 5.18: Redução do ângulo de contato em amostras tratadas com movimento por jato de plasma de hélio.

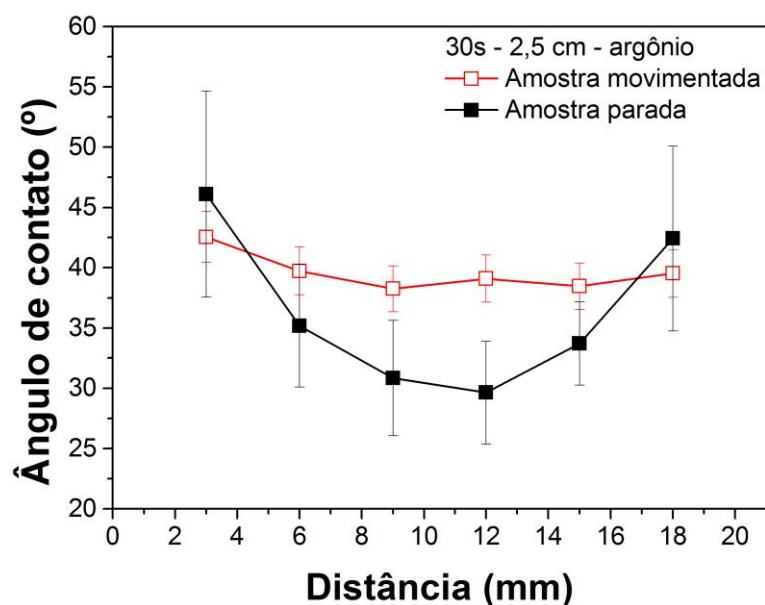


Fonte: (Ilustração do autor)

Uma comparação entre os tratamentos com e sem movimento é apresentada na Figura 5.19. As amostras de PET foram tratadas em uma distância de 2,5 cm. Para ambas as curvas, as amostras foram tratadas por 30 segundos com jato de plasma de argônio. Para a amostra tratada sem movimento, observa-se que a redução do ângulo de contato é maior, reduzindo para 30° contra 40° da amostra tratada com movimento.

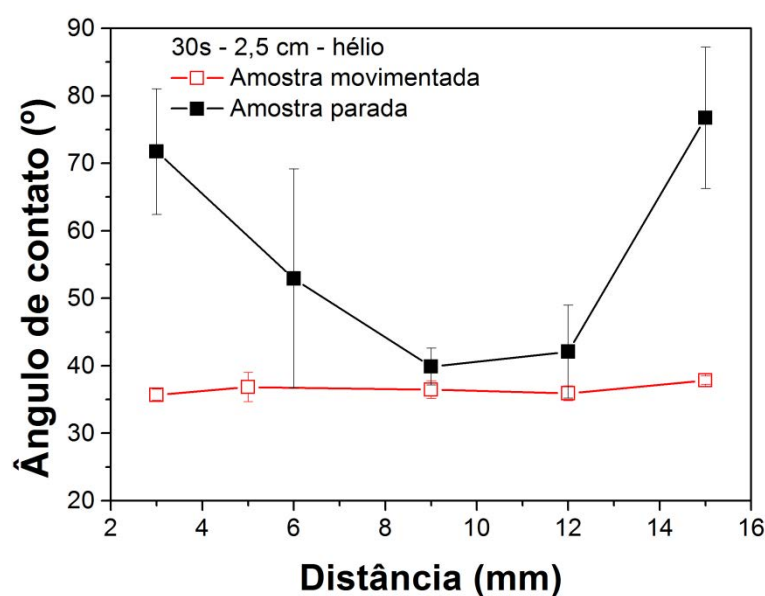
Como já foi estudado na seção 5.1.3, a limitação quanto à incorporação de novos grupos à superfície pode ser atribuída à degradação da superfície do polímero resultando na produção de LMWOM. Quando polímeros são tratados por plasmas atmosféricos, uma camada amorfa composta por LMWOM e algumas impurezas é formada sobre a superfície do material. Portanto, para atingir a superfície do polímero, as espécies ativas precisam ultrapassar essa camada formada. Dessa forma, apenas uma pequena quantidade de espécies que chegam ao polímero é capaz de se ligar à cadeia polimérica (KOSTOV et al., 2014). Entretanto, no caso do tratamento com jato de plasma, dois efeitos auxiliam na maior incorporação de oxigênio a superfície. Como pode ser observado na Figura 5.19, no caso do tratamento com jato de plasma, o gás utilizado leva as espécies ativas para perto da superfície do polímero, ajudando-as a penetrar a camada de interface. Outro efeito que ocorre é a remoção parcial dos LMWOMs da superfície, revelando a cadeia polimérica abaixo e facilitando a incorporação de átomos de oxigênio diretamente no polímero.

Figura 5.19: Comparação entre os tratamentos feitos com e sem movimento com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustração do autor)

Figura 5.20: Comparação entre os tratamentos feitos com e sem movimento com jato de plasma de hélio.



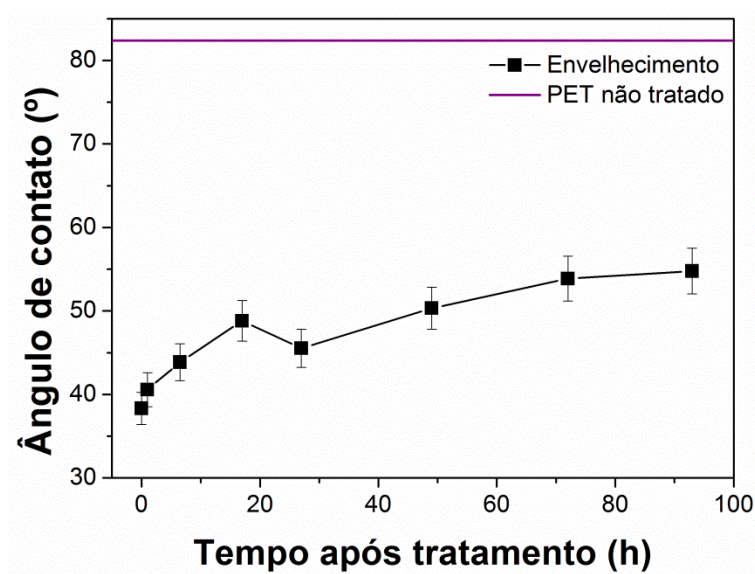
Fonte: (Ilustração do autor)

Já a Figura 5.20 apresenta a mesma comparação da Figura 5.19, porém, para o jato de plasma de hélio. As mesmas condições de tratamento foram aplicadas. Neste caso, observa-se

que o ângulo de contato mínimo atingido é o mesmo para os dois tratamentos. Uma vez que a pluma de plasma de hélio toca a amostra, regime apresentado na Figura 5.14 (b), as espécies ativas entram em contato diretamente com a superfície do PET havendo assim, uma saturação na incorporação dos novos grupos à superfície.

A recuperação parcial das características modificadas é uma das limitações à incorporação de novos grupos funcionais à superfície de polímeros. Essa recuperação pode ser estudada por meio do envelhecimento das amostras tratadas. O envelhecimento analisa a permanência das modificações causadas pelo plasma algum tempo após o tratamento.

Figura 5.21: Envelhecimento das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustração do autor)

A Figura 5.21 apresenta o envelhecimento das amostras tratadas com movimento utilizando jato de argônio. Neste caso, as amostras foram tratadas por 60 segundos e a análise foi realizada até cerca de 100 horas após o tratamento. Observa-se na Figura 5.21 que o ângulo de contato da amostra tratada tende a aumentar depois de certo tempo. É possível notar que a recuperação tende a estabilizar após 100 horas. A Figura 5.21 mostra que após a recuperação da superfície, o ângulo de contato da amostra de PET não volta aos $82,4 (\pm 0,5)^\circ$ do material não tratado. A recuperação da característica hidrofóbica do material, mesmo que parcial, pode ser atribuída à constante interação entre radicais da superfície e espécies no ar. Outra causa possível é a reorientação das cadeias do polímero, assim como dos grupos

polares, para o interior do material deixando a superfície com menos grupos oxidados (YANG; YIN, 2007).

Para quantificar a incorporação de oxigênio pela superfície das amostras tratadas, a análise com XPS dos tratamentos com jato de argônio foi realizada. Para essas medidas, as amostras foram tratadas com uma distância de 2,5 cm e a amostra foi movimentada a fim de se obter um tratamento uniforme.

Tabela 5.3: Análise com XPS das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.

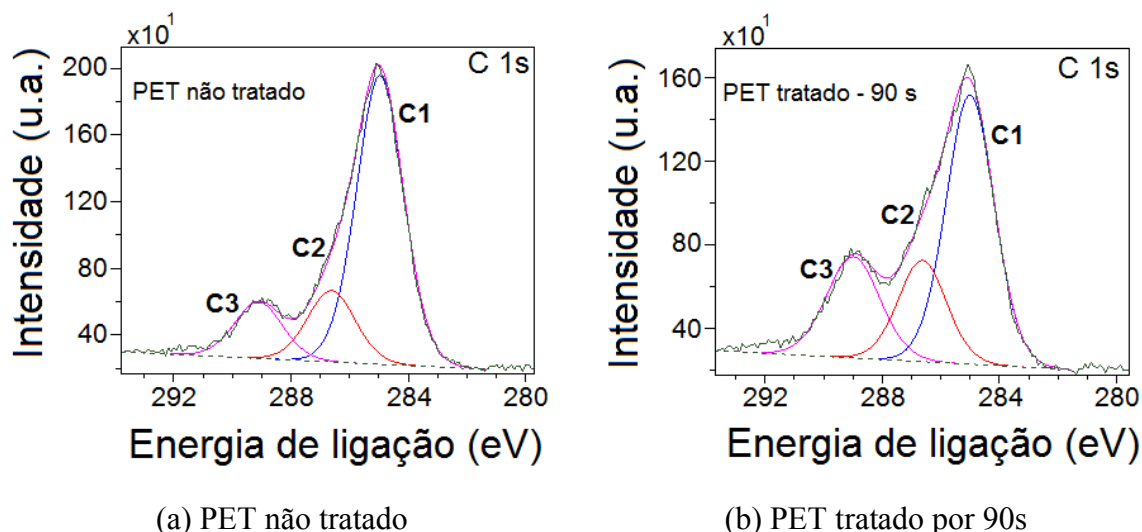
	O (at%)	C (at%)
Amostra não tratada	27,0	71,3
15 s de tratamento	35,4	62,6
30 s de tratamento	36,3	62,9
60 s de tratamento	37,0	63,0
90 s de tratamento	37,2	62,8

Como pode ser visto na tabela 5.3, a análise com XPS mostrou que houve incorporação de oxigênio na superfície do polímero já com 15 segundos de tratamento. Para este tempo a amostra apresenta um aumento de 8,4% de oxigênio. Esse aumento na incorporação de oxigênio praticamente satura após os 30 segundos, uma vez que, aumentando o tempo de tratamento, a razão O/C aumenta apenas de 0,58 para 0,59. Esta baixa incorporação de grupos oxidados à superfície do PET se deve, principalmente, a sua cadeia polimérica que já apresenta oxigênio ligado.

Os espectros C 1s do PET não tratado e tratado são mostrados na Figura 5.22. Os picos C 1s foram decompostos em três componentes: a componente C1 em 284,8 eV, devido as ligações C-C e C-H, a componente C2 em 286,4 eV, devido a ligação C-O, e a componente C3 em 289,0 eV devido as ligações O-C=O.

O espectro C 1s do PET não tratado é apresentado na Figura 5.22 (a) e do PET tratado por 90 s na Figura 5.22 (b). Comparando ambos os espectros, é possível observar que os picos C2 e C3 aumentaram com o tratamento, enquanto o pico C1 diminuiu. Este resultado indica um aumento na concentração de ligações do tipo C-O e O-C=O sobre a superfície polimérica com o tratamento a plasma. A diminuição do pico C1 significa uma redução na concentração de ligações C-C e/ou C-H. Essas ligações do próprio polímero são quebradas pela ação do plasma gerando ligações pendentes. As espécies ativas podem então ligar-se a esses carbonos.

Figura 5.22: Espectros C1s das amostras de PET tratadas com jato de plasma de argônio.



Fonte: (Ilustrações do autor)

A formação de grupos polares C-O e O-C=O sobre a superfície polimérica tratada, confirmada pela análise de XPS, é responsável pelo aumento da molhabilidade das amostras de PET.

5.2 INATIVAÇÃO DE MICRORGANISMOS COM O JATO DE PLASMA 2

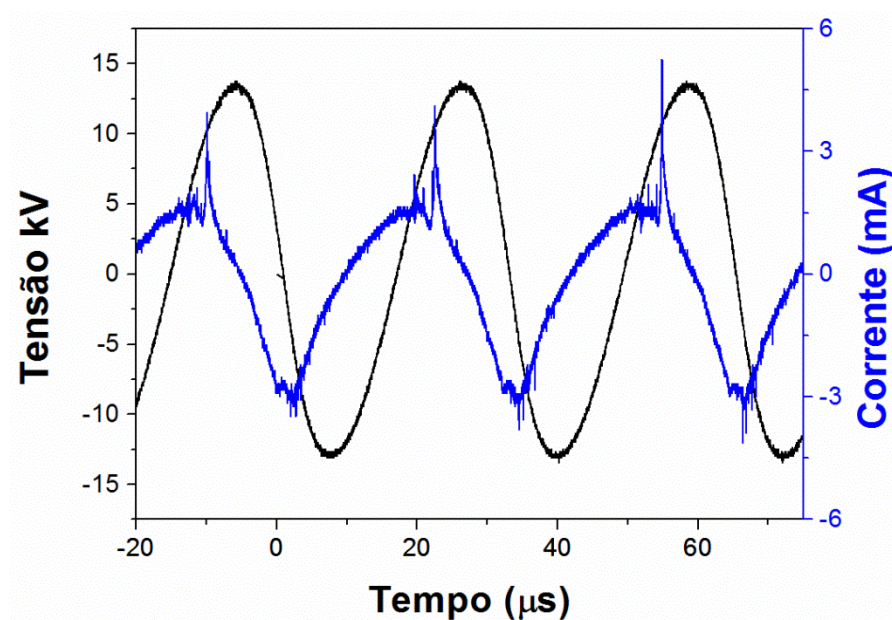
5.2.1 Caracterização elétrica da descarga

O Jato de plasma 2 foi utilizado apenas com gás hélio. Para a caracterização da descarga, medidas da corrente elétrica e da potência associada foram tomadas. As medidas foram feitas utilizando frequência de 31 kHz e tensão aplicada de 13 kV de amplitude. Dois valores de fluxo foram utilizados neste estudo. A pluma gerada possui comprimento de 1,5 cm quando utilizado fluxo de 2,0 l/min e comprimento de 2,5 cm quando aplicado fluxo de 4,0 l/min. Durante os experimentos, a distância entre o bocal de saída do plasma e a superfície do ágar foi variada.

As formas de onda da corrente e tensão para o plasma de hélio são apresentadas na Figura 5.23. Como pode ser observado, o sinal de tensão é uma senóide ligeiramente distorcida. A corrente da descarga é, semelhante à Figura 5.1 (b), composta por uma série de curtos picos de corrente superimpostos pela grande corrente capacitiva. Os picos da corrente

ocorrem sempre quando há variação de tensão, sendo a amplitude dos picos no ciclo positivo, maior que no negativo.

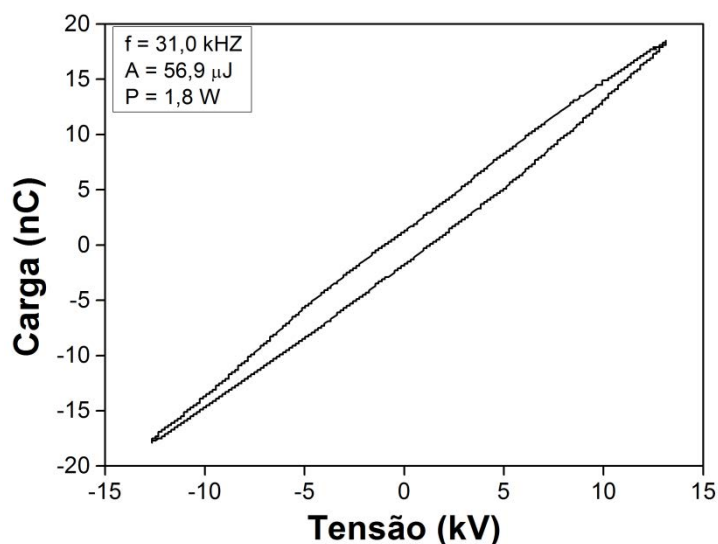
Figura 5.23: Típicas formas de onda da tensão aplicada e corrente da descarga para o jato de plasma 2.



Fonte: (Ilustração do autor)

A Figura 5.24 mostra a figura de Lissajous Q-V para a descarga gerada pelo Jato de plasma 2. Neste caso, a figura se assemelha a um paralelogramo, que é típico de descargas DBD. A área da figura representa a energia dissipada por um ciclo de tensão. Assim, a potência média da descarga é de 1,8 W e foi obtida por meio da multiplicação da área da figura pela frequência utilizada (31,0 kHz).

Figura 5.24: Figura de Lissajous da descarga gerada pelo Jato de plasma 2.



Fonte: (Ilustração do autor)

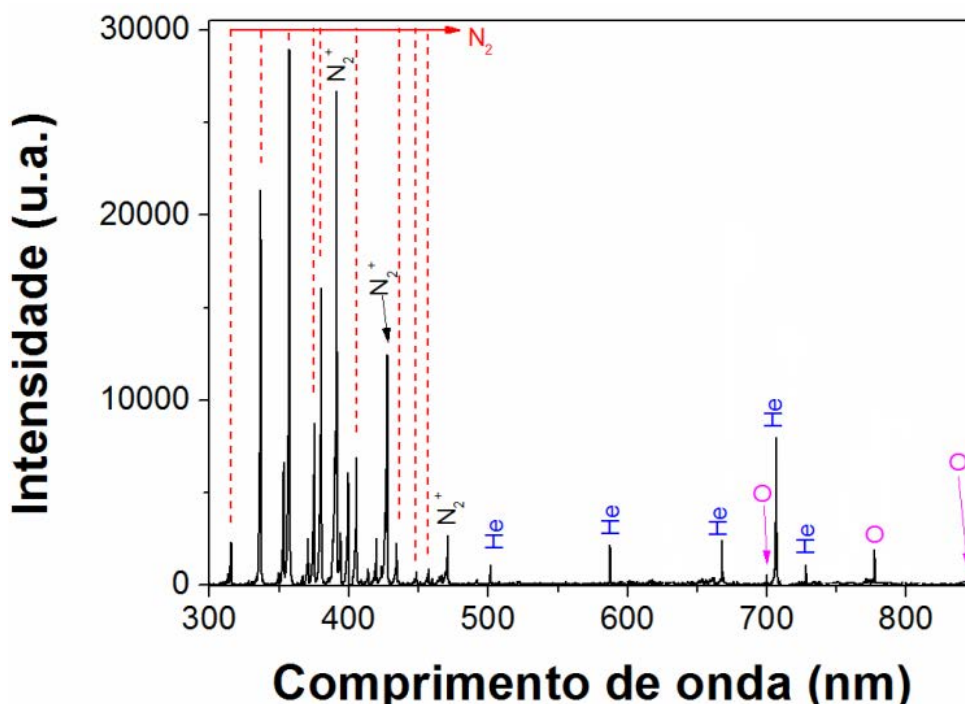
5.2.2 Espectroscopia de emissão óptica da descarga

Como pode ser observado na Figura 3.4 (b), o material do jato de plasma 2 (Delrin) não é translúcido. Assim, as medidas de espectroscopia de emissão óptica da descarga foram efetuadas apenas na região da pluma de plasma.

A Figura 5.25 apresenta o espectro de emissão óptica medido na ponta da pluma de plasma. É evidente que o espectro é dominado por picos de N_2 excitado. As linhas de emissão mais intensas são provenientes do sistema do nitrogênio (segundo positivo: $C^3\pi_u \rightarrow B^3\pi_g$ e primeiro negativo: $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X_2\Sigma_g^+$). Linhas de hélio excitado podem ser observadas numa faixa de 500 nm a 750 nm. A presença de espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species* – ROS) é afirmada pela fraca linha de emissão de O I em 777 nm e 844nm. A presença dessas linhas mostra a eficiência na transferência de energia de átomos de hélio e espécies metaestáveis para as moléculas de nitrogênio e oxigênio, levando à formação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) (PEI et al., 2012).

Figura 5.25: Espectro de emissão ótica da descarga de hélio gerada pelo jato de plasma

2.



Fonte: (Ilustração do autor)

5.2.3 Inativação de microrganismos

O propósito dessa parte do trabalho é avaliar a eficácia de um jato de plasma DBD (jato de plasma 2) na inativação de três microrganismos patógenos comuns, sendo eles: a bactéria Gram-positiva *Enterococcus faecalis*, a bactéria Gram-negativa *Pseudomonas aeruginosa* e o fungo *Candida albicans*. Os três microrganismos utilizados diferem entre si pela composição da membrana e pela estrutura da parede celular. Aqui, a suscetibilidade à exposição ao plasma de cada um deles é avaliada.

Um dos parâmetros que pode ser facilmente modificado é o fluxo do gás empregado. Em virtude de limitações por parte do fluxômetro utilizado, quando aplicadas vazões muito baixas, além do rotâmetro não operar de forma estável, a pluma de plasma gerada possuía comprimentos ínfimos. Assim, o menor valor de fluxo escolhido foi de 2,0 l/min. Para avaliar as modificações causadas pela variação de fluxo, os tratamentos também foram realizados para o fluxo de 4,0 l/min. Os halos formados pelo tratamento a plasma podem ser observados na Figura 5.26, sendo esta placa apenas um exemplo de como os halos se apresentam na superfície do ágar. As medidas dos halos de inibição em função do tempo de tratamento para

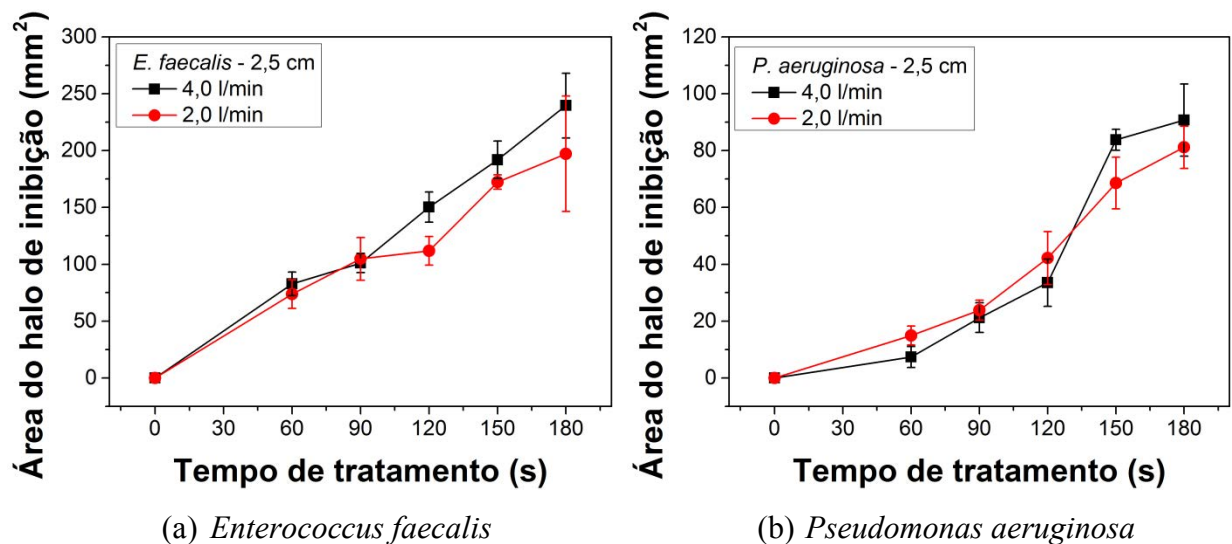
cada microrganismo para a distância de 2,5 cm são apresentadas na Figura 5.27. A Figura 5.27 (a) mostra o efeito da variação de fluxo para a bactéria *Enterococcus faecalis*, a Figura 5.27 (b) para a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* e a Figura 5.27 (c) para o caso do fungo *Candida albicans*.

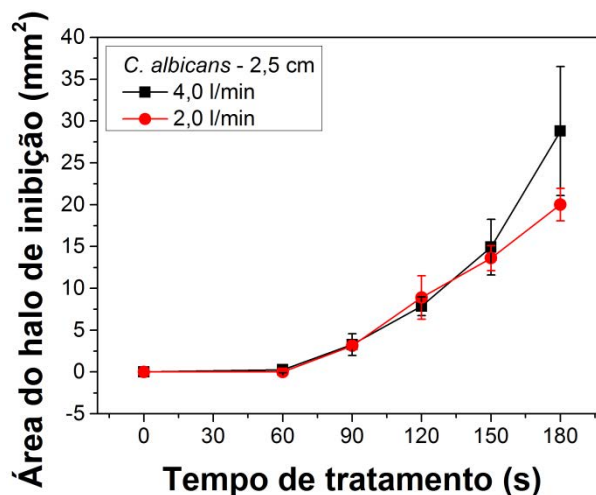
Figura 5.26: Foto dos halos formados em ágar para o fungo *Candida albicans* (SC 5314).



Fonte: (Ilustração do autor)

Figura 5.27: Comparação entre os diâmetros dos halos formados para os tratamentos com fluxos de 2,0 l/min e 4,0 l/min.



(c) *Candida albicans*

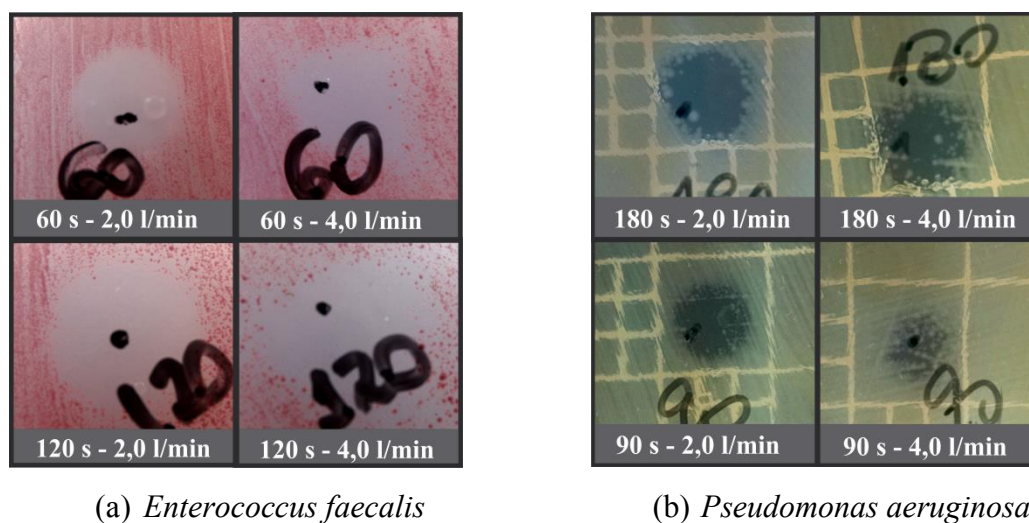
Fonte: (Ilustrações do autor)

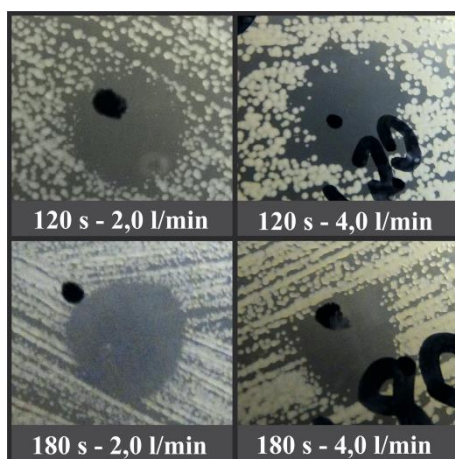
Para os gráficos apresentados na Figura 5.27 fica evidente que o tratamento utilizando jato de plasma é eficiente na inativação dos três microrganismos. Quando comparados com os controles, para todos os tempos, observa-se redução da quantidade de células vivas. Indicando que a inativação das células microbianas é resultado da ação do plasma e não apenas do fluxo de gás. Em todos os casos, observou-se a formação de halos de inibição para tempo de tratamento mínimo de 60 s. Outra característica importante é o crescimento do tamanho dos halos conforme o tempo de tratamento é aumentado. Pode ser observado também na Figura 5.27 que os halos de inibição formados são muito maiores que o diâmetro do jato (aproximadamente 1,5 mm). Como mostrado por Goree e coautores (2006) e Lu e coautores (2008), as espécies reativas de oxigênio, podem se difundir radialmente de forma a atingir áreas maiores. O ozônio (O_3), conhecido por seu efeito antimicrobiano, é estável o suficiente para sobreviver à propagação pelo gás e pode inativar células a longas distâncias da pluma. Por outro lado, a radiação ultravioleta produzida pelo jato de plasma se propaga preferencialmente ao longo da coluna do plasma, interagindo assim, apenas com a região logo abaixo da pluma (SCHNEIDER, et al. 2012). Portanto, considerando o tamanho dos halos formados, pode-se dizer que as espécies reativas de oxigênio produzidas pelo jato de plasma são as principais causadoras da inativação. É importante ressaltar que os resultados obtidos dependeram fortemente das condições climáticas, tendo sido observada maior inativação em dias de alta umidade relativa do ar.

A Figura 5.27 compara os resultados obtidos para a variação do fluxo de gás no caso dos três microrganismos empregados. Observa-se que a variação do fluxo, entre 2,0 l/min e 4,0 l/min, não leva a alterações significativas no diâmetro do halo formado. É importante

frisar que o limite superior foi estabelecido em 4,0 l/min devido à formação de halos não uniformes. Para valores de fluxo maiores que esse, a medição do diâmetro era prejudicada pela não homogeneidade dos halos. Na Figura 5.28 são apresentadas fotos dos halos formados para os dois valores de fluxo. Nela, a diferença na uniformidade dos halos formados para fluxos diferentes é evidenciada. As fotos à esquerda de cada imagem correspondem aos halos formados com fluxo de 2,0 l/min, enquanto que as fotos à direita representam os halos formados com 4,0 l/min. Devido às diferenças na ampliação e angulação com que as fotos, da Figura 5.28, foram tiradas, é importante ressaltar que os tamanhos dos halos apresentados não podem ser comparados por meio dessas imagens. A não homogeneidade causada por fluxos altos foi reportada por Goree e coautores (2006). Segundos eles, o efeito de flutuabilidade (*buoyancy effect*) das espécies é um importante processo em fluxos mais altos. É necessário um processo de escoamento laminar do hélio para que o ar seja introduzido na pluma de plasma de forma gradual. Quando utilizados fluxos altos, essa mesclagem das espécies reativas para o interior do jato não ocorre uniformemente. Assim, as bordas dos halos formados pelo tratamento podem apresentar regiões não homogêneas ou exibir micro colônias presentes em seu interior, como pode ser observado nas imagens da Figura 5.28.

Figura 5.28: Diferença na homogeneidade dos halos formados para os tratamentos com fluxos de 2,0 l/min e 4,0 l/min.



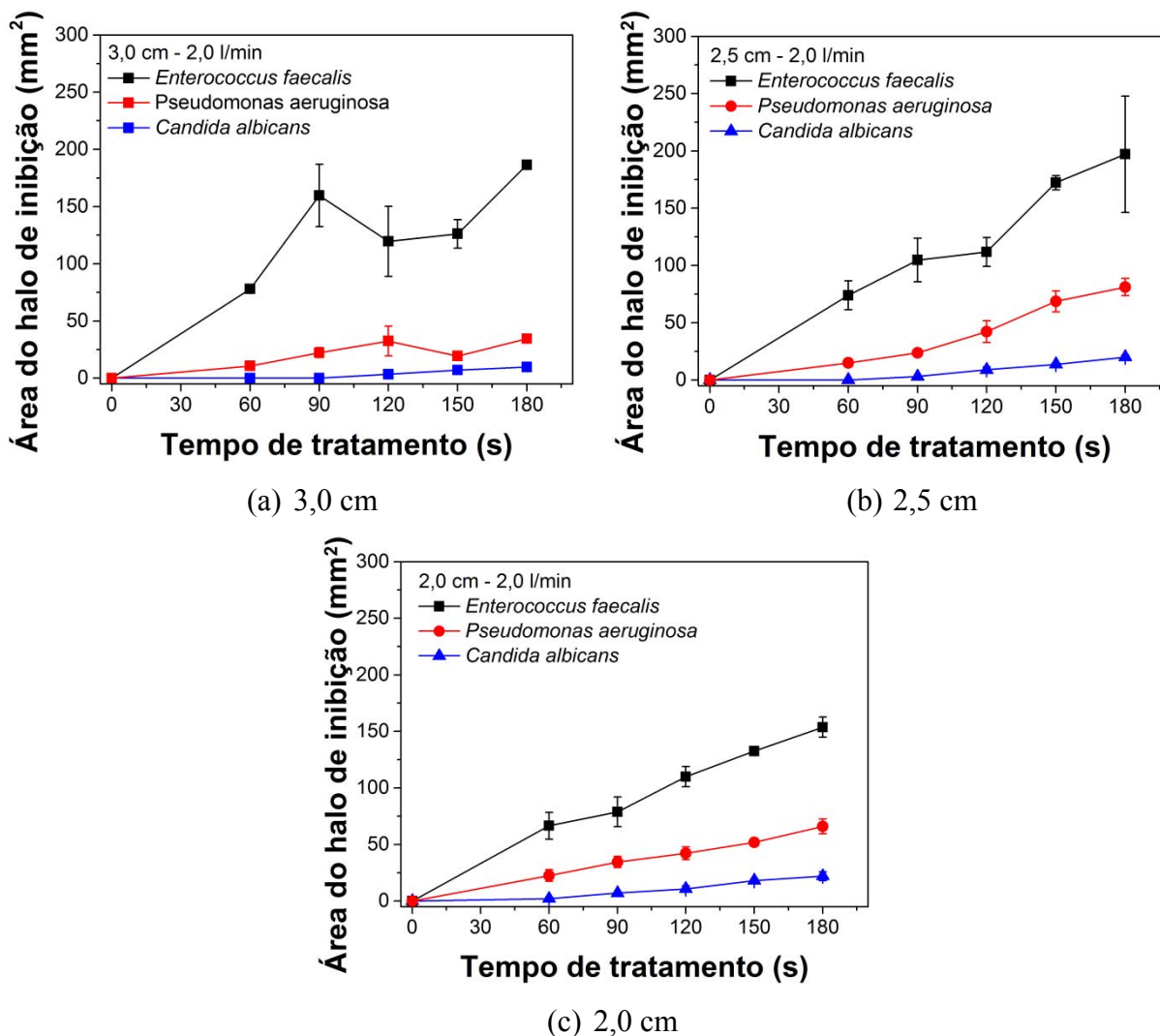
(c) *Candida albicans*

Fonte: (Ilustrações do autor)

A eficácia da ação antimicrobiana do jato de plasma foi testada contra os três microrganismos já citados. Para isso, o tempo de tratamento foi variado entre 60 e 180 segundos. Os resultados podem ser observados na Figura 5.29. Para a distância de 3,0 cm (Figura 5.29 (a)), caso em que a pluma de plasma não toca a superfície do ágar, apenas a bactéria Gram-positiva não apresentou comportamento linear. Possivelmente, as espécies responsáveis pela inativação não conseguem atingir regiões mais distantes, levando assim, a uma saturação do tratamento. Nas Figuras 5.29 (b) e (c), os três microrganismos apresentaram um aumento aproximadamente linear da inativação. Nesse caso, o jato de plasma chega a tocar a superfície da amostra e se espalha sobre ela, fazendo com que as espécies reativas consigam se propagar por áreas maiores.

Com 60 s de tratamento, a bactéria *Enterococcus faecalis* (Gram-positiva) apresentou uma susceptibilidade muito maior ao plasma que os outros dois microrganismos. Essa grande discrepância é mantida para todos os tempos de tratamento. É possível observar na Figura 5.29 que a ordem de sensibilidade ao plasma é a mesma para as três distâncias, sendo o fungo o menos susceptível ao tratamento.

Figura 5.29: Comparação da eficácia do tratamento com jato de plasma para os três microrganismos utilizando três distâncias diferentes e 2,0 l/min.

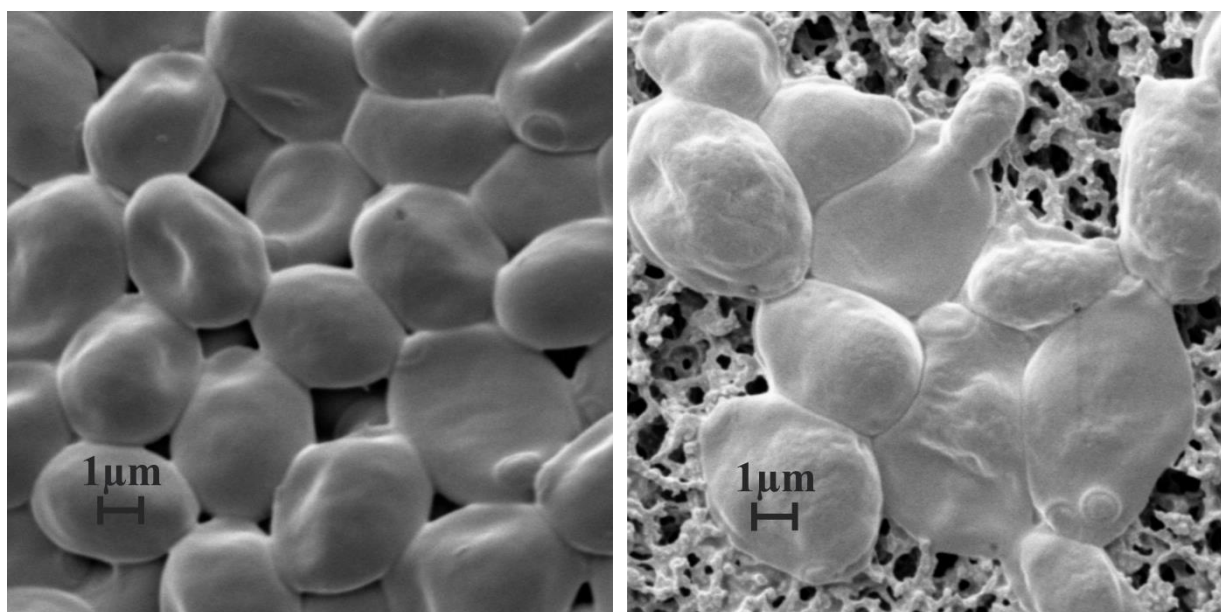


Fonte: (Ilustrações do autor)

Três microrganismos com diferentes estruturas (como parede celular e composição da membrana) foram escolhidos de forma a investigar a possível influência dessas diferenças na susceptibilidade aos efeitos antimicrobianos do plasma. Bactérias Gram-positivas são, em geral, caracterizadas por uma grossa parede celular composta por camadas de peptidoglicano. Essas apresentam apenas membrana interna e não externa como no caso das bactérias Gram-negativas. As bactérias Gram-negativas possuem três camadas em seu envelope celular: a membrana externa, a parede celular composta de peptidoglicano e a membrana interna. A membrana externa ajuda a proteger o organismo Gram-negativo, excluindo moléculas tóxicas e promovendo uma camada estabilizadora adicional ao redor da célula (SILHAVY; KAHNE;

WALKERS, 2010). Já os fungos possuem paredes celulares muito grossas com rígidas camadas compostas de polissacarídeos, como a quitina. Também encontrada no exoesqueleto de insetos, a quitina dá força estrutural à parede celular dos fungos tornando-os mais resistentes (RUIZ-HERRERA, 2012). Essa maior resistência, por parte da parede celular dos fungos, pode estar relacionada com a menor sensibilidade da *Candida albicans* ao tratamento com jato de plasma.

Figura 5.30: Imagens de MEV da *Candida albicans* antes e após o tratamento por 120 s com jato de plasma.



(a) Controle

(b) Com tratamento – 120 s

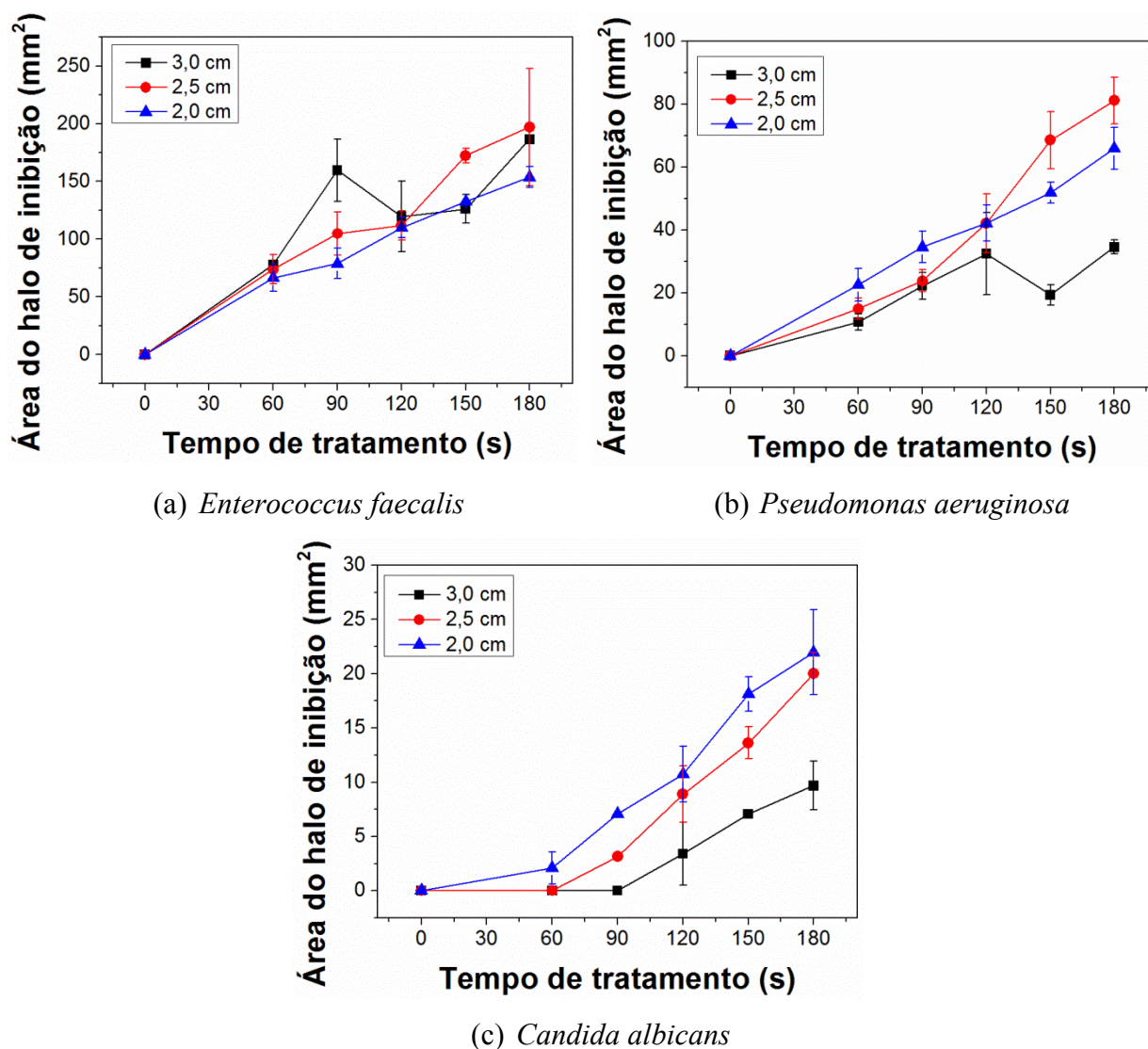
Fonte: (Ilustrações do autor)

As alterações na morfologia das células fúngicas foram observadas com a microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5.30 apresenta as imagens de MEV da *Candida albicans*. No grupo de controle, as células apresentam superfícies relativamente lisas e uniformes, como mostra a Figura 5.30 (a). Após a exposição por 120 s ao plasma, as células exibem deformações na superfície, como pode ser visto na Figura 5.30 (b). Essas deformações indicam que o tratamento danifica as células levando à sua morte.

A variação da distância entre o bocal de saída do plasma e a superfície do ágar pode ser um fator importante. A Figura 5.31 expõe os resultados para variação da distância no caso dos três microrganismos. As bactérias Gram-positiva e Gram-negativa, mostradas nas Figuras 5.31 (a) e (b) respectivamente, não apresentaram dependência explícita com essa variação.

Entretanto, a *Candida albicans* exibiu uma tendência de maior susceptibilidade ao tratamento conforme a distância é reduzida. Possivelmente, os fungos, por serem células de estruturas mais complexas, necessitam de parâmetros mais específicos para que a inativação ocorra, ao contrário das bactérias.

Figura 5.31: Influência da variação da distância na eficiência da inativação dos três microrganismos.



Fonte: (Ilustrações do autor)

6 CONCLUSÕES

Duas configurações de jatos de plasma foram utilizadas para estudar diferentes aplicações destes. As medidas de espectroscopia de emissão óptica das descargas mostraram a presença de picos de nitrogênio e OH na região da pluma de plasma para ambos os jatos e para os dois gases utilizados. Isso se deve ao fato de que o plasma, quando ejetado da região entre os eletrodos, interage com o ambiente ao redor da pluma ionizando moléculas do ar, gerando assim tais espécies reativas. Essas espécies observadas são de suma importância tanto na modificação de superfícies poliméricas quanto na inativação de microrganismos.

Os resultados obtidos mostraram que o tratamento com um jato de plasma tipo corona é capaz de promover modificações na superfície de polímeros comerciais. Com apenas 15 s de tratamento foi possível alterar propriedades como a molhabilidade e a rugosidade de tais polímeros. As modificações geradas pelo tratamento a plasma podem ser atribuídas principalmente a dois fatores: o processo de oxidação causado pelo plasma e a fragmentação do polímero levando a formação de LMWOMs. A oxidação dos polímeros foi confirmada por meio das análises XPS e FTIR. Com elas, o aumento da concentração de oxigênio na superfície dos materiais pôde ser constatado. O processo de oxidação do material é decorrente da interação das espécies reativas com a superfície do polímero, sendo, a incorporação de oxigênio sobre a superfície, ocasionada por meio da formação de grupos polares. A produção de LMWOM com o tratamento a plasma foi observada através das mudanças na rugosidade do PP. O resultado da AFM mostrou o surgimento de estruturas nodulares na superfície do polímero. Tais estruturas tendem a crescer conforme o tempo de tratamento é aumentado e diminuir quando as amostras são lavadas em líquidos polares. Indicando assim, que os LMWOMs são fracamente ligados à superfície do material podendo ser facilmente removidos.

Alterações na composição química da superfície e na rugosidade dos materiais levam a mudanças em suas molhabilidades. O estudo mais detalhado do tratamento das amostras de PET, com ambos os gases, mostrou que a distância escolhida para aplicação do jato de plasma é um parâmetro importante. A alteração deste é capaz de promover tratamentos mais uniformes ou localizados. O envelhecimento das amostras, feito com o PP, mostrou que há uma recuperação hidrofóbica da superfície, porém, parte do tratamento é mantido. Essa recuperação parcial do ângulo de contato é resultado da reorientação dos grupos polares formados na superfície e provável difusão de grupos apolares do volume do polímero para sua

superfície. Após a lavagem das amostras de PP tratadas por 90 s, observou-se que as modificações causadas pelo tratamento permanecem, essa recuperação forçada mostra que para maiores tempos de aplicação do plasma, as alterações do material ocorrem em camadas mais profundas.

O jato de plasma DBD utilizado na segunda parte do trabalho se mostrou eficiente na inativação dos três microrganismos. Para os três casos observou-se crescimento do halo de inibição conforme o tempo de tratamento foi aumentado. Quando o fluxo de gás foi alterado, os resultados não mostraram mudanças significativas no tamanho dos halos. Entretanto, para fluxos altos, as espécies reativas não conseguem se difundir para o interior da pluma de maneira uniforme. Assim, os tratamentos utilizando fluxo de 4,0 l/min apresentaram halos não homogêneos, exibindo microcolônias em seu interior. Uma vez que o ambiente em que os tratamentos são realizados não é controlado, a umidade relativa do ar se mostrou um parâmetro importante na inativação de microrganismos. Uma maior taxa de umidade ajuda na produção de mais espécies reativas de oxigênio, auxiliando em uma maior ação antimicrobiana.

Comparando o tamanho dos halos formados para cada microrganismo, observou-se uma maior susceptibilidade ao tratamento por parte da bactéria Gram-positiva. Por outro lado, o fungo se mostrou menos sensível ao plasma para as três distâncias testadas, apresentando halos muito pequenos quando comparados aos halos formados para as bactérias. Este também apresentou mudanças na morfologia das células, constatadas pelas imagens de MEV. As imagens das células de *Candida albicans* após o tratamento apontam danos causados pelo plasma que podem ter levado à sua morte. Outra característica observada para o caso da *C. albicans* foi a tendência de maior susceptibilidade ao tratamento conforme a distância entre o bocal de saída do plasma e o ágar é reduzida, sugerindo que os fungos, por serem organismos mais complexos, demandam parâmetros mais específicos para que a inativação ocorra.

REFERÊNCIAS

ALKAWAREEK, M. Y.; ALGWARI, Q. T.; GORMAN, S. P.; GRAHAM, W. G.; O'CONNELL, D.; GILMORE, B. F. Application of atmospheric pressure nonthermal plasma for the in vitro eradication of bacterial biofilms. **FEMS Immunology & Medical Microbiology**, v.65, n.2, p.381-384, mar. 2012.

BELLAN, P. M. **Fundamentals of Plasma Physics**. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 628 p.

BIGANZOLI, I.; BARNI, R.; GURIOLI, A.; PERTILE, R. Experimental Investigation of Lissajous Figure Shapes in Planar and Surface Dielectric Barrier Discharges. **Journal of Physics: Conference Series**, v.550, n.1, p.12039-12048, jan. 2014.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 3rd ed. New York: Springer, 2004. 679 p.

BORCIA, G.; ANDERSON, C. A.; BROWN, N. M. D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. **Part II. Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 186-197, mar. 2004.

BOSELLI, M.; COLOMBO, V.; GHEDINI, E.; GHERARDI, M.; ROTUNDO, F.; SANIBONDI, P. Two-temperature modelling and optical emission spectroscopy of a constant current plasma arc welding process. **19th IEEE Pulsed Power Conference (PPC)**. San Francisco: IEEE, 2013. P.1-8.

CAPPELLA, B.; DIETLER, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. **Surface Science Reports**, v. 34, n. 1-3, p. 5-104, 1999.

CHANG, J. S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. Corona discharge processes. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.19, n.6, p.1152-1166, dec. 1991.

CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, v.9, n.4, p.441-454, sept. 2000.

DEYNSE, V. A.; COOLS, P.; LEYS, C.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. **Applied Surface Science**, v.328, n.1, p.269-278, feb. 2015.

ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.19, n.6, p.1063-1077, dec. 1991.

FANG, Z.; LIN, J.; YANG, H.; QIU, Y. Polyethylene terephthalate surface modification by filamentary and homogeneous dielectric barrier discharge in air. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.37, n.5, p.659-667, may 2009.

FANG, Z.; QIU, Y.; ZHANG, C.; KUFFEL, E. Factors influencing the existence of the homogeneous dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.40, n.5, p.1401-1407, feb. 2007.

FRICKE, K.; KOBAN, I.; TRESP, H.; JABLONOWSKI, L.; SCHRODER, K.; KRAMAR, A.; WELTMANN, K. D.; VON WOEDTKE, T.; KOCHER, T. Atmospheric Pressure Plasma: A High-Performance Tool for the Efficient Removal of Biofilms. **PLoS ONE**, v.7, n.8, p.1-8, aug. 2012.

FRICKE, K.; REUTER, S. SCHRODER, D.; SCHULZ-VON DER GATHEN, V.; WELTMANN, K. D.; VON WOEDTKE, T. Investigation of surface etching of poly (ether ether ketone) by atmospheric-pressure plasmas. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.40, n.11, p.2900-2911, nov. 2012.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008. 1022p.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. 3rd Ed. Westford: Prentice Hall, 2014. 688p.

HARRY, J. E. **Introduction to Plasma Technology**. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. 215 p.

HAYAT, M. A. **Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy: Biological Applications**. Vol. 1, Van Nostrand Reinhold Company, 1974. 224p.

JAGGI, N.; VIJ, D. R. **Fourier transform infrared spectroscopy**. In: VIJ, D. R. Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. New York: Springer Science, 2006. Cap. 9, p. 411-450.

JIANG, C.; CHEN, M. T.; SCHAUDINN, C.; GORUR, A.; VERNIER, P. T., COSTERTON, J. W.; JARAMILLO, D. E.; SEDGHIZADEH, P. P.; GUNDERSEN, M. A. Pulsed atmospheric-pressure cold plasma for endodontic disinfection. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.37, n.7, p.1190-1195, jul. 2009.

KIM, H. H. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. **Plasma Processes and Polymers**, v.1, n.2, p.91-110, sept. 2004.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.23, n.1, p.1-46, mar. 2003.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. Dielectric-barrier discharges. Principle and applications. **Journal de Physique IV**, v.7, n.47-66, oct. 1997.

KOSTOV, K. G.; HONDA, R. Y.; ALVES, L. M. S.; KAYAMA, M. E. Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 2, p. 322-325, june 2009.

KOSTOV, K. G.; NISHIME, T. M. C.; CASTRO, A. H. R.; TOTH, A.; HEIN, L. R. O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v.314, n.1, p.367-375, sept. 2014.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167-249, sept. 1999.

LABORATÓRIA DE FILMES FINOS. **Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**. LFF 2014 – Instituto de Física – USP. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>> Acesso em: 31 ago. 2015.

LACKMANN, J. W.; BANDOW, J. E. Inactivation of microbes and macromolecules by atmospheric-pressure plasma jets. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.98, n.12, p.1-9, may 2014.

LACKMAN, J. W.; SCHNEIDER, S.; EDENGEISER, E.; JARZINA, F.; BRINCKMANN, S.; STEINBORN, E.; HAVENITH, M.; BENEDIKT, J.; BANDOW, J. E. Photons and particles emitted from cold atmospheric-pressure plasma inactivate bacteria and biomolecules independently and synergistically. **Journal of the Royal Society**, v.10, p.1-12, aug. 2014.

LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. 2nd Ed. Gateshead: Athenaeum Press, 2004. 342p.

LAROUSSI, M. Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art. **Plasma Processes and Polymers**, v.2, n.5, p.391-400, may 2005.

LAROUSSI, M. Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: Review, analysis, and prospects. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.30, n.4, p.1409-1415, aug. 2002.

LAUX, C. Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models. **VKI Special Course on Physico-Chemical Models for High Enthalpy and Plasma Flows Modeling**, p.1-54, june 2002.

LEROUX, F.; CAMPAGNE, C.; PERWUELZ, A.; GENGEMBRE, L. Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.328, n.2, p.412-420, dec. 2008.

LESHKOV, S. Plasma jet systems for technological applications. **WDS'07 Proceedings of Contributed Papers, Part II**, v.1, p.202-206, 2007.

LETSCHER-BRU, V.; OBSZYNSKI, C. M.; SAMSOEN, M.; SABOU, M.; WALLER, J.; CANDOLFI, E. Antifungal activity of sodium bicarbonate against fungal agents causing superficial infections. **Mycopathologia**, v.175, n.1-2, p.153-158, feb. 2013.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2nd ed. New Jersey: WILEY-INTERSCIENCE, 2005. 757p.

LIU, C. T.; WU, C. J.; YANG, Y. W.; LIN, Z. H.; WU, J. S.; HSIAO, S. C.; LIN, C. P. Atomic oxygen and hydroxyl radical generation in round helium-based atmospheric-pressure plasma jets by various electrode arrangements and its application in sterilizing *Streptococcus mutans*. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.42, n.12, p.3830-3836, dec. 2014.

LU, X.; LAROUSSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, v.21, n.3, p.1-17, apr. 2012.

LU, X. P.; YE, T.; CAO, Y. G.; SUN, Z. Y.; XIONG, Q.; TANG, Z. L.; HU, J.; JIANG, Z. H.; PAN, Y. The roles of the various plasma agents in the inactivation of bacteria. **Journal of Applied Physics**, v.104, n.053309, p.1-5, sept. 2008.

MACIEL, H. S.; SAGÁS, J. C. **Descargas Eléctricas e Plasmas I**. São José dos Campos: ITA, 2010. 92p.

MAI-PROCHNOW, A.; MURPHY, A. B.; MCLEAN, K. M.; KONG, M. G.; OSTRIKOV, K. Atmospheric pressure plasmas: Infection control and bacterial response. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v.43, n.6, p.508-517, june 2014.

MCMULLAN, D. Scanning Electron Microscopy 1928-1965. **51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America**. Cincinnati, 1993.

MELLO, C. B.; KOSTOV, K. G.; MACHIDA, M.; HEIN, L. R. O.; CAMPOS, K. A. Surface Modification of Polycarbonate by Atmospheric-Pressure Plasma Jets. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.40, n.11, p.2800-2805, nov. 2012.

MORENT, R.; DE GEYTER, N.; LEYS, C.; GENGEMBRE, L.; PAYEN, E. Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v.40, n.3, p.597-600, mar. 2008.

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H. K. Atmospheric non-thermal plasma sources. **International Journal of Engineering**, v.2, n.1, p.53-68, feb. 2008.

O'HARE, L. A.; LEADLEY, S.; PARBHOO, B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. **Surface and Interface Analysis**, v.33, n.4, p.335-342, apr. 2002.

OLDHAM, C. J. **Applications of Atmospheric Plasmas**. 2009. 268f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Faculty of North Carolina State University, Raleigh, 2009.

O'NEILL, F. T.; TWOMEY, B.; LAW, V. J.; MILOSAVLJEVIC, V.; KONG, M. G.; ANGHEL, S. D.; DOWLING, D. P. Generation of Active Species in a Large Atmospheric-Pressure Plasma Jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.40, n.11, p.2994-3002, nov. 2012.

ONYSHCHENKO, I.; NIKIFOROV, A. Y.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Local Analysis of Pet Surface Functionalization by an Atmospheric Pressure Plasma Jet. **Plasma Processes and Polymers**, v.12, n.5, p.466-476, may 2015.

PEI, X.; LU, X.; LIU, D.; YANG, Y.; OSTRIKOV, K.; CHU, P. K.; PAN, Y. Inactivation of a 25.5 μm Enterococcus faecalis biofilm by a room-temperature, battery-operated, handheld air plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.45, n.1, p.1-5, apr. 2012.

PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES. **FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)**. Shelton: PerkinElmer, 2005. 5p.

RAIZER, Y. P. **Gas Discharge Physics**. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 449p.

ROBINSON, J. W. **Atomic Spectroscopy**. 2nd Ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 391p.

ROCHA, V. **Esterilização de materiais termossensíveis através de aplicação de plasma gerado por descarga com barreira dielétrica (DBD)**. 2009. 160f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

RUIZ-HERRERA, J. **Fungal Cell Wall: Structure, Synthesis, and Assembly**. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 203p.

RUPF, S.; LEHMANN, A.; HANNIG, M.; SCHAFER, B.; SCHUBERT, A.; FELDMANN, U.; SCHINDLER, A. Killing of adherent oral microbes by a non-thermal atmospheric plasma jet. **Journal of Medical Microbiology**, v.59, n.2, p.206-212, feb. 2010.

SANTOS, A. L. R. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SANTOS, D. C. R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. 2004. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

SANTOS, N. Q. A resistência bacteriana no contexto da infecção hospitalar. **Texto & Contexto Enfermagem**, v.13, p.64-70, 2004.

SCHUTZE, A.; JEONG, J. Y.; BABAYAN, S. E.; PARK, J.; SELWYN, G. S.; HICKS, R. F. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.26, n.6, p.1685-1694, dec. 1998.

SEDGHIZADEH, P. P.; CHEN, M. T.; SCHAUDINN, C.; GORUR, A.; JIANG, C. Inactivation kinetics study of an atmospheric-pressure cold-plasma jet against pathogenic microorganisms. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.40, n.11, p.2879-2882, nov. 2012.

SELLIN, N.; CAMPOS, J. S. C. Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. **Materials Research**, v.6, n.2, p.163-166, june 2003.

SHAO, X. J.; ZHANG, G. J.; ZHAN, J. Y.; XU, G. M. Research on surface modification of polytetrafluoroethylene coupled with argon dielectric barrier discharge plasma jet characteristics. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.39, n.11, p.3095-3102, nov. 2011.

SILHAVY, T. J.; KAHNE, D.; WALKER, S. The bacterial cell envelope. **Cold Spring Harbor Perspectives in Biology**, v.2, n.5, p.1-16, may 2010.

SOUZA, J. H. C. **Estudos de Esterilização por Plasma a Pressão Atmosférica**. 2012. 110f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

STOFFELS, E. “Tissue processing” with atmospheric plasmas. **Contributions to Plasma Physics**, v.47, n.1-2, p.40-48, feb. 2007.

STROBEL, M.; JONES, V.; LYONS, C. S.; ULSH, M.; KUSHNER, M. J.; DORAI, R.; BRANCH, M. C. A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films. **Plasmas and Polymers**, v.8, n.1, p.61-95, mar. 2003.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.61, n.1, p.2-30, jan. 2006.

TESCHKE, M.; KEDZIERSKI, J.; FINANTU-DINU, E. G.; KORZEC, D.; ENGEMANN, J. High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.33, n.2, p.310-311, apr. 2005.

URBANIAK-DOMAGALA, W. The use of the spectrometric technique FTIR-ATR to examine the polymers surface. **INTECH**, Chapter 3, p.85-104, 2012.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1030p.

VON WOEDTKE, T.; REUTER, S.; MASUR, K.; WELTMANN, K. D. Plasmas for medicine. **Physics Reports**, v.530, n.4, p.291-320, sept. 2013.

WAGNER, H. E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K. V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J. F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, v.71, n.3, p.417-436, may 2003.

WALSH, J. L.; IZA, F.; JANSON, N. B.; LAW, V. J.; KONG, M. G. Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.43, n.7, p.1-14, feb. 2010.

WELTMANN, K. D.; KINDEL, E.; VON WOEDTKE, T.; HAHNEL, M.; STIEBER, M.; BRANDENBURG, R. Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine. **Pure and Applied Chemistry**, v.82, n.6, p.1223-1237, apr. 2010.

WENZEL, R. P.; BEARMAN, G.; EDMOND, M. B. Screening for MRSA: A flawed hospital infection control intervention. **Infection Control and Hospital Epidemiology**, v.29, n.11, p.1012-1018, nov. 2008.

YANG, S.; YIN, H. Two Atmospheric-pressure Plasma Sources for Polymer Surface Modification. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.27, n.1, p.23-33, nov. 2006.

XIONG, Z.; LU, X. P.; FENG, A.; PAN, Y.; OSTRIKOV, K. Highly effective fungal inactivation in He+O₂ atmospheric-pressure nonequilibrium plasmas. **Physics of Plasmas**, v.17, n.123502, p.1-6, dec. 2010.