



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**TAIANA SHE MIR MUI**

**Desenvolvimento e aplicação de jato de plasma frio em pressão  
atmosférica para o tratamento de materiais e sementes**

Guaratinguetá

2020



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**Taiana She Mir Mui**

**Desenvolvimento e aplicação de jato de plasma frio em pressão  
atmosférica para o tratamento de materiais e sementes**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do  
Campus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para obtenção do título de  
Doutora em Engenharia Mecânica na área de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Coorientador: Prof. Dr. Konstantin G. Kostov

Guaratinguetá

2020

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M953 | <p>Mui, Taiana She Mir</p> <p>Desenvolvimento e aplicação de jato de plasma frio em pressão atmosférica para o tratamento de materiais e sementes / Taiana She Mir Mui – Guaratinguetá, 2020.</p> <p>93 f. : il.</p> <p>Bibliografia: f. 83-91</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. Konstantin G. Kostov</p> <p>1. Jato de plasma. 2. Polímeros. 3. Plasma (Gases ionizados)</p> <p>4. Tecnologia de Sementes. 5. Germinação. I. Título</p> |
|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

CDU 533.9(043)

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595



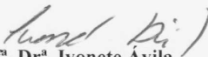
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

TAIANA SHE MIR MUI

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO: DOUTORADO

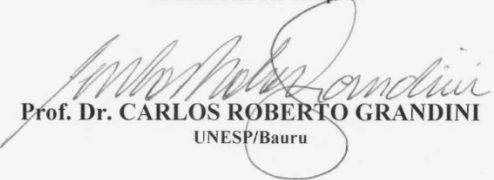
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr.ª Ivonete Ávila  
Coordenadora

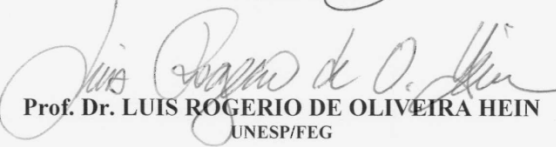
**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA  
Orientador / UNESP/FEG

  
Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA  
ITA/São José dos Campos

  
Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI  
UNESP/Bauru

  
Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ  
UNESP/Sorocaba

  
Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN  
UNESP/FEG

Fevereiro de 2020

## **DADOS CURRICULARES**

### **TAIANA SHE MIR MUI**

|            |                                                                                                                                                                         |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NASCIMENTO | 25.01.1990 - CAÇAPAVA / SP                                                                                                                                              |
| FILIAÇÃO   | Mui Yuet Fu<br>Mang Mui Fong                                                                                                                                            |
| 2018/2018  | Doutorado sanduíche no <i>Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP Greifswald)</i> , no departamento de Plasma na Agricultura por 6 meses, na Alemanha. |
| 2014/2016  | Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.              |
| 2012/2014  | Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Qualidade, nível de Especialização, na Escola de Engenharia no Campus de Lorena da Universidade de São Paulo.                   |
| 2008/2010  | Curso de Graduação.<br>Tecnologia em Metalurgia - FATEC.<br>Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba.                                                                 |
| 2008/2009  | Curso Técnico.<br>Técnico em Mecatrônica.<br>Escola Senai Félix Guisard - Taubaté.                                                                                      |

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais pelo apoio e incentivo nesta etapa de minha vida.

Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota e coorientador, Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov pelo constante apoio (técnico e emocional), incentivo, correções, compreensão e paciência nestes quatro anos de caminhada juntos.

Ao Dr. Hélio Minoru, diretor do Polo Regional Vale do Paraíba (Pindamonhangaba) da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA) pela doação das sementes de girassol, sem as sementes este trabalho não seria possível.

À Prof. Dra. Tatiane da Franca Silva pela ajuda e suporte na área biológica, principalmente por abrir as portas de seu laboratório para uma completa leiga no assunto. E minhas sinceras desculpas, por não ter retornado mais para EEL-USP, muitas coisas ocorreram pelo caminho desde então.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pelo suporte técnico na confecção dos jatos e pela constante assistência e incentivo.

Ao Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein pelas conversas de apoio e encorajamento e também pelas análises de Microscopia de Força Atômica.

Ao Prof. Dr. Fernando Luiz de Campos Carvalho pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura no Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMar/UNESP).

Ao Técnico José Benedito Galhardo pelo suporte técnico na construção de peças e acessórios dos jatos.

Ao Dr. Fellype do Nascimento pelas constantes indicações e sugestões de artigos, troca de ideias e apoio técnico.

Ao grupo de Plasma e Aplicações da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá (FEG-UNESP).

Aos colegas e amigos de laboratório, em especial: Pedro, Felipe e Thalita pelo apoio, assistência, amizade nesses tempos difíceis e obscuros, por partilhar experiências, pelas conversas e vivência na Alemanha.

Aos professores e funcionários da pós-graduação pela troca de informações, experiências e incentivo.

Ao Programa de Doutorado-Sanduiche no Exterior (PDSE) número do processo: 88881.188597/2018-01.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

The tiny seed knew that in order to grow, it needed to be dropped in dirt, covered in darkness and struggle to reach the light. Therefore, never underestimate the power of a planted seed.

Sandra Kring

## RESUMO

Esta tese teve como o intuito o estudo e caracterização de jatos de plasma com diferentes diâmetros no tratamento do polímero Politereftalato de Etileno (PET), visando estudar a uniformidade e a área de alcance dos tratamentos. Posteriormente, um desses jatos foi utilizado para o tratamento de sementes de girassol, com o objetivo de investigar as modificações superficiais, físico-químicas e o comportamento biológico das sementes após os tratamentos a plasma, buscando compreender os mecanismos de interação do plasma com as sementes. A caracterização superficial do PET foi realizada através de medições de ângulo de contato, rugosidade e análise das mudanças químicas com a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). Enquanto que, as caracterizações realizadas nas sementes foram medidas de ângulo de contato, absorção de água e corante, perda de massa, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para avaliação da parte biológica foram realizados ensaios de taxa de germinação e de taxa de crescimento. Os tratamentos no PET com os três jatos de plasma utilizados demonstraram uma diminuição considerável nos valores de ângulo de contato e a área de tratamento alcançada por cada jato foi devidamente calculada. Através do aumento dos valores da rugosidade foi possível verificar que o tratamento a plasma estendeu-se para fora do cone do jato. Houve também incorporação de grupos funcionais de O, incremento de pequenas quantidades de N e remoção de contaminantes nas amostras de PET tratadas a plasma. Após tratamentos a plasma em sementes de girassol foi observado um aumento da molhabilidade e absorção de água, perda de massa relevante, mudança de grupos químicos e alterações topográficas na superfície das sementes. Além disso, foi constatada uma diferença na taxa de germinação em placas de petri e na germinação em substrato, e um aumento significativo no comprimento aéreo de mudas de girassol, cujas sementes foram tratadas a plasma. Com base no exposto, o jato de plasma cônico utilizado nesta tese foi capaz de modificar a germinação, crescimento e desenvolvimento das sementes de girassol. Tal efeito foi obtido possivelmente devido ao aumento da absorção de água e molhabilidade das sementes, o que provavelmente facilitou a permeabilidade de nutrientes e na ativação de diversas reações fisiológicas. Nos resultados do tratamento do PET pode-se inferir que modificando a geometria do bocal do jato de plasma é possível modificar a área de tratamento uniforme até algumas dezenas de  $\text{cm}^2$  em condições de operação viável.

**PALAVRAS-CHAVE:** Jato de plasma. PET. Sementes de girassol. Plasma na agricultura.

## **ABSTRACT**

The purpose of this thesis was to study and characterize plasma jets with different diameters in the treatment of polyethylene terephthalate (PET) in order to study the treatment range and uniformity. Subsequently, one of these jets was used for the treatment of sunflower seeds, with the objective to investigate the seeds surface, physicochemical changes and the biological behavior of the seeds after the plasma treatments, seeking to understand the mechanisms of the interaction of the plasma with the seeds. The superficial characterization of the PET was performed through measurements of water contact angle, roughness and analysis of chemical changes with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). While, the characterizations performed on sunflower seeds were water contact angle, water and dye absorption, mass loss, Fourier Transform Infrared Spectroscopy by Total Attenuated Reflectance (FTIR-ATR) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). For the biological evaluation germination rate and growth rate tests were performed. The treatments on PET with the three plasma jets showed a considerable decrease in water contact angle values and the treatment area obtained by each jet was calculated. By increased roughness values it was possible to verify that the plasma treatment extended outside the cone of the jet. There was also incorporation of functional groups of O, increase of small amounts of N and removal of contaminants in the plasma treated PET samples confirmed by the XPS analysis. After plasma treatments on sunflower seeds an increase in wettability, substantial water absorption, relevant mass loss, changes of the chemical groups and topography of the seed surface were observed. Furthermore, a difference in the germination rate in Petri dishes and germination in the substrate was observed. A significant increase in the shoot length of the sunflower seedlings was perceived. Based on the results, the conical plasma jet employed in this thesis was able to modify the germination, growth and development of the sunflower seeds. This effect was possibly obtained due to increased water absorption and wetting of the seeds, which probably promoted nutrient permeability and the activation of various physiological reactions. In the PET treatments results it can be inferred that by modifying the geometry of the plasma jet nozzle it was possible to extend the uniform treatment area up to a few decades of cm<sup>2</sup> under viable operating conditions.

**KEYWORDS:** Plasma jet. PET. Sunflower seeds. Plasma agriculture.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Ilustração esquemática dos quatro estados fundamentais da matéria. ....                                                                                | 21 |
| Figura 2. Tipos de plasma por sua temperatura e densidade eletrônica. ....                                                                                       | 22 |
| Figura 3. Esquema de (a) jato com eletrodo sem dielétrico (b) jato com descarga por barreira dielétrica (c) jatos do tipo DBD (d) jato de eletrodo simples. .... | 26 |
| Figura 4. Interações básicas do plasma com a superfície dos materiais. ....                                                                                      | 28 |
| Figura 5. Unidade fundamental do PET. ....                                                                                                                       | 29 |
| Figura 6. O ciclo de vida do girassol. ....                                                                                                                      | 39 |
| Figura 7. Fluxograma dos trabalhos desenvolvidos com o jato de plasma. ....                                                                                      | 43 |
| Figura 8. Montagem experimental do jato de plasma. ....                                                                                                          | 44 |
| Figura 9. Dimensões (a) jato pequeno (b) jato médio e (c) jato grande. ....                                                                                      | 45 |
| Figura 10. Fotos dos jatos de plasma em operação (a) jato pequeno (b) jato médio e (c) jato grande. ....                                                         | 45 |
| Figura 11. Estufa de germinação no Laboratório de Genética Molecular de Plantas da EEL-USP. ....                                                                 | 51 |
| Figura 12. Exemplos de medição (a) da área foliar, (b) comprimento aéreo e (c) comprimento de raiz. ....                                                         | 52 |
| Figura 13. Variação do fluxo de argônio sobre a potência da descarga para os três jatos. ....                                                                    | 53 |
| Figura 14. Formas de onda típicas do sinal de tensão modulada e da corrente de descarga para (a) jato pequeno (b) jato médio (c) jato grande. ....               | 54 |
| Figura 15. Figura de Lissajous e potências do (a) jato pequeno, (b) jato médio e (c) jato grande. ....                                                           | 55 |
| Figura 16. Ângulo de contato do tratamento de PET com os três jatos de plasma e as respectivas áreas obtidas. ....                                               | 57 |

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 17. Mapas de elevação 3D e morfológicos do AFM (a) controle (b) jato pequeno (c) jato médio e (d) jato grande.....                                | 59 |
| Figura 18. Ligações de carbono das amostras de PET tratadas a plasma.....                                                                                | 60 |
| Figura 19. Valores de ângulo de contato obtidos e fotos do espalhamento das gotas.....                                                                   | 62 |
| Figura 20. Absorção de gotas de água. (a) controle sem tratamento (b) tratada a plasma. ....                                                             | 63 |
| Figura 21. Absorção de água das sementes de girassol por tempo de embebição. ....                                                                        | 64 |
| Figura 22. Valores de perda de massa para sementes de girassol tratadas com jato de plasma .....                                                         | 66 |
| Figura 23. Espectros de FTIR- ATR para cada condição.....                                                                                                | 68 |
| Figura 24. Fotos das sementes de girassol seccionada ao meio após 24h de imersão em corante (a) controle (b) tratada em 40 s e (c) tratada em 120s. .... | 69 |
| Figura 25. Micrografias das sementes de girassol (a) controle, (b) tratada em 40 s e (c) tratada em 120 s. ....                                          | 70 |
| Figura 26. Taxa de germinação em placas de petri das sementes de girassol. ....                                                                          | 72 |
| Figura 27. Fotos das placas de petri após 48h de germinação, para as condições (a) CT, (b) tratadas em 40 s e (c) tratadas em 120 s. ....                | 73 |
| Figura 28. Taxa de germinação das sementes de girassol em substrato comercial após 7 dias.....                                                           | 75 |
| Figura 29. Dados de crescimento das mudas de girassol (a) comprimento aéreo, (b) área foliar e (c) comprimento de raiz.....                              | 76 |
| Figura 30. Dados de (a) peso fresco e (b) peso seco das mudas de girassol. ....                                                                          | 78 |

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.....                     | 31 |
| Tabela 2. Parâmetros dos jatos de plasma. ....                                                         | 46 |
| Tabela 3. Valores de rugosidade do polímero para cada condição de tratamento.....                      | 58 |
| Tabela 4. Diferença estatística da taxa de germinação em placas de petri das sementes de girassol..... | 72 |

## LISTA DE SIGLAS

|                |                                                                                            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| ABA            | Ácido Abscísico                                                                            |
| AC             | Corrente alternada                                                                         |
| AFM            | Microscópio de Força Atômica                                                               |
| ANOVA          | Análise de Variância                                                                       |
| APPJ           | Jatos de plasma em pressão atmosférica                                                     |
| APTA           | Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios                                            |
| FTIR-ATR       | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada |
| CC             | Corrente contínua                                                                          |
| CT             | Controle                                                                                   |
| DBD            | Descarga de Barreira Dielétrica                                                            |
| EEL            | Escola de Engenharia de Lorena                                                             |
| E <sub>T</sub> | Energia Total                                                                              |
| EOS            | Espectroscopia de Emissão Óptica                                                           |
| FEG            | Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá                                                   |
| GA             | Giberelina                                                                                 |
| IEAMAR         | Instituto de Estudos Avançados do Mar                                                      |
| INP            | <i>Institute for Plasma Science and Technology</i>                                         |
| MEV            | Microscópio Eletrônico de Varredura                                                        |
| NIH            | <i>National Institute of Health</i>                                                        |
| Mi             | Massa inicial                                                                              |
| Mf             | Massa final                                                                                |
| MF             | Massa Fresca                                                                               |
| MS             | Massa Seca                                                                                 |

|       |                                         |
|-------|-----------------------------------------|
| Ms    | Média da massa                          |
| P     | Potência                                |
| PAW   | Plasma Activated Water                  |
| PET   | Politereftarato de Etileno              |
| RF    | Radiofrequência                         |
| Rms   | Rugosidade média quadrática             |
| Tr    | Período de repetição                    |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista          |
| XPS   | <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> |
| WCA   | <i>Water contact angle</i>              |

## SUMÁRIO

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>                              | <b>17</b> |
| 1.1 OBJETIVOS .....                                      | 19        |
| 1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO .....                       | 20        |
| <b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                   | <b>21</b> |
| 2.1 PLASMA .....                                         | 21        |
| 2.1.1 Jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJ)..... | 23        |
| 2.1.2 Classificações de jatos de plasma .....            | 24        |
| 2.2 PLASMA NO TRATAMENTO DE POLÍMEROS.....               | 27        |
| 2.2.1 Politereftarato de Etileno (PET) .....             | 29        |
| 2.3 PLASMA NA AGRICULTURA .....                          | 30        |
| 2.3.1 Girassol .....                                     | 38        |
| <b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                      | <b>42</b> |
| 3.1 MATERIAIS .....                                      | 42        |
| 3.1.1 Politereftalato de Etileno (PET) .....             | 42        |
| 3.1.2 Sementes .....                                     | 42        |
| <b>3.2 METODOLOGIA.....</b>                              | <b>42</b> |
| 3.2.1 Jato de Plasma .....                               | 43        |
| 3.2.1 Tratamentos com jato de plasma .....               | 46        |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.2.3 Caracterizações realizadas no PET .....</b>                                                                     | <b>47</b> |
| <b>3.2.4 Caracterizações realizadas nas sementes de girassol .....</b>                                                   | <b>48</b> |
| <b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                                  | <b>53</b> |
| <b>4.1 TRATAMENTOS EM PET .....</b>                                                                                      | <b>53</b> |
| <b>4.1.1 Variação do fluxo de gás .....</b>                                                                              | <b>53</b> |
| <b>4.1.2 Caracterização dos jatos de plasma .....</b>                                                                    | <b>54</b> |
| <b>4.1.3 Potência .....</b>                                                                                              | <b>55</b> |
| <b>4.1.4 Ângulo de contato .....</b>                                                                                     | <b>56</b> |
| <b>4.1.5 Rugosidade .....</b>                                                                                            | <b>58</b> |
| <b>4.1.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....</b>                                             | <b>60</b> |
| <b>4.3 TRATAMENTO EM SEMENTES DE GIRASSOL .....</b>                                                                      | <b>61</b> |
| <b>4.3.1. Ângulo de contato (WCA).....</b>                                                                               | <b>61</b> |
| <b>4.3.2 Absorção de água.....</b>                                                                                       | <b>63</b> |
| <b>4.3.3 Perda de massa .....</b>                                                                                        | <b>65</b> |
| <b>4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....</b> | <b>67</b> |
| <b>4.3.5 Absorção de corante (azul de bromofenol) e microscopia óptica.....</b>                                          | <b>68</b> |
| <b>4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>                                                              | <b>70</b> |
| <b>4.3.7 Germinação em placas de petri .....</b>                                                                         | <b>72</b> |
| <b>4.3.8 Germinação em substrato comercial .....</b>                                                                     | <b>74</b> |
| <b>4.3.9 Taxa de Crescimento .....</b>                                                                                   | <b>75</b> |
| <b>5.0 CONCLUSÕES.....</b>                                                                                               | <b>80</b> |

|                                            |           |
|--------------------------------------------|-----------|
| <b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b> | <b>83</b> |
|--------------------------------------------|-----------|

## **REFERÊNCIAS**

## 1.0 INTRODUÇÃO

A presente tese de doutorado é resultado da cooperação entre o Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG-UNESP) e a Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

No Laboratório de Plasma e Aplicações do DFQ foi realizado o estudo da uniformidade dos tratamentos a plasma no substrato Politereftarato de Etileno (PET) com diferentes diâmetros de jatos de plasma com formato cônico. As análises de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram executadas no Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat) da FEG-UNESP. Enquanto que, as análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foram feitas no *Leibniz Institute for Plasma Science and Technology* (INP Greifswald), na Alemanha. Posteriormente, sementes de girassol foram tratadas com um dos jatos estudados. As caracterizações superficiais de ângulo de contato, espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), perda de massa, absorção de água e germinação em papel filtro também foram realizados no Laboratório de Plasma e Aplicações da FEG-UNESP. Enquanto que, os testes biológicos foram realizados no Laboratório de Genética Molecular de Plantas da EEL-USP e a Microscopia Eletrônica de Varredura foi efetuada no Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMar-UNESP).

O crescimento da população mundial tem sido uma preocupação dos governantes de diversos países. De acordo com dados das Nações Unidas (2015), estima-se que até 2050 a população mundial atinja a casa dos 9 bilhões de pessoas, e para conseguir alimentar a todos será necessário que a agricultura tenha um crescimento de cerca de 70% até 2050.

Essas estimativas para o futuro são preocupantes, porém a situação mundial atual de escassez de alimentos em certas áreas do planeta é mais alarmante. O mapa da fome divulgado pelo *World Food Programme* (2019) apresentou os países mais afetados pela fome e mostrou dado que indicam que uma em cada nove pessoas no mundo, ainda vão para a cama de estômago vazio todas as noites. E que uma em cada três pessoas no mundo, sofrem de alguma forma de desnutrição.

Em 2015, as Nações Unidas desenvolveram 17 objetivos de desenvolvimento sustentável para serem alcançados até 2030. Dentre esses objetivos, o número 2 é referente à "Fome Zero e Agricultura Sustentável", que visa acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar, melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável (NAÇÕES UNIDAS,

2015). Para se alcançar tais objetivos são necessários grandes investimentos para estudos científicos, desenvolvimento e aplicações de tecnologias sustentáveis na agricultura.

Plasma é de grande importância tanto para a geração de energia quanto para o tratamento e/ou desenvolvimento de materiais orgânicos ou não (LAROUSSE, 2002; WELTMANN et al., 2010). Para o tratamento de materiais, os plasmas frios são frequentemente utilizados (BARDOS; BARANKOVA, 2011), com aplicações que se estendem desde a indústria de revestimentos, eletro-eletrônica, ótica, mecânica, alimentos, biomateriais entre outros (TAPPI et al., 2019; MUI et al., 2016; KOSTOV et al., 2015; FRIDMAN, 2008). Recentemente plasmas frios produzidos em baixas pressões e pressões atmosféricas têm sido aplicados também na agricultura (JIANG et al., 2014; BORMASHENKO et al., 2012; FILATOVA et al., 2014).

Embora as pesquisas neste campo sejam recentes, esperam-se bons resultados, visto que materiais e efluentes agrícolas podem ser tratados pelos plasmas sem produzir impactos ambientais danosos e em alguns casos vir a substituir alguns elementos químicos corriqueiramente utilizados e responsáveis por prejuízos no solo, contaminação de alimentos e nocivos à fauna e aos humanos (LING et al., 2014; MISRA, SCHLÜTER e CULLEN, 2016). Pesquisas neste sentido estão sendo desenvolvidas para melhorar tanto a qualidade, quanto o desenvolvimento e o crescimento de sementes do ramo alimentício, tais como sementes de soja, trigo, tomate, milho entre outros (LING et al., 2014; ZAHORANOVÁ et al., 2016; JIANG et al., 2014; AHN, GILL e RUZIC, 2019).

Além disso, a aplicação do plasma em sementes de árvores nativas (GUIMARÃES et al., 2015), flores (MOLINA et al., 2018) e ervas medicinais (*Cannabis sativa*) também tem sido objetos de estudos (ŠERÁ et al., 2017).

A ação do plasma frio nas sementes ainda não é totalmente compreendida, os mecanismos de como o plasma afeta a germinação das sementes e mais tarde o crescimento e desenvolvimento das plantas ainda não estão claros. Devido às grandes diferenças entre as espécies de plantas e configurações dos dispositivos a plasmas, os resultados obtidos através da literatura nem sempre são concisos, pois cada tipo de semente possui suas próprias características físicas e biológicas.

Neste sentido, com base na literatura a ação do plasma em sementes pode ser vista em três vertentes:

- (a) Modificação superficial das sementes, visando aumentar a taxa de germinação e depois o crescimento e desenvolvimento das plantas (LING et al., 2014; BORMASHENKO et al., 2012; MOLINA et al., 2018).
- (b) Descontaminação das sementes, tornando-as mais resistentes às agressividades do meio e às proliferações de bactérias e fungos no campo (ZAHORANOVÁ et al., 2016; JIANG et al., 2014).
- (c) Para produtos cultivados e já colhidos, o plasma pode ser útil para manutenção da qualidade e assim, aumentar o tempo de prateleira e de consumo dos mesmos (CARPEN et al., 2019; SCHOLTZ et al., 2019).

## 1.1 OBJETIVOS

Esta tese foi dividida em duas partes, sendo:

- (I) Desenvolvimento do jato de plasma com três diferentes tamanhos (pequeno, médio e grande), aplicados no substrato Politereftalato de Etileno (PET) com o intuito da verificação da uniformidade e da área de tratamento.
- (II) O estudo do tratamento a plasma com um dos jatos de plasma em sementes de girassol. Visando compreender melhor os mecanismos de interação do plasma com as sementes de girassol foram realizadas caracterizações superficiais das sementes antes e após tratamentos a plasma, e a investigação da influência do tratamento na germinação e no crescimento das mudas de girassol. Para tanto, algumas metas específicas a serem alcançadas foram:

Para o substrato polimérico PET

- a) Otimização dos parâmetros dos tratamentos com três diâmetros de jato de plasma.
- b) Avaliação da uniformidade dos tratamentos, através de medidas de ângulo de contato.
- c) Verificação das possíveis mudanças topográficas por meio da microscopia de força atômica.
- d) Análise de mudanças químicas na superfície do PET por XPS.

Para as sementes de girassol

- a) Investigação das mudanças superficiais e físicas das sementes antes e após os tratamentos a plasma, com medidas de molhabilidade, absorção de água, perda de massa, MEV e FTIR-ATR.
- b) Análise da influência do plasma na germinação e no crescimento das mudas de girassol, através de medidas de taxa de germinação, área foliar, comprimento aéreo, comprimento de raiz, peso fresco e peso seco.

## 1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O conteúdo desta tese está estruturado em capítulos, onde:

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre plasma, jatos de plasma em pressão atmosférica, plasma no tratamento de polímeros, Politereftalato de Etileno (PET), plasma na agricultura e girassol.

No Capítulo 3 é abordada a parte experimental dos jatos de plasma utilizados, onde são detalhados os parâmetros experimentais referentes às técnicas de caracterização utilizadas para análise do PET e das sementes de girassol tratadas a plasma.

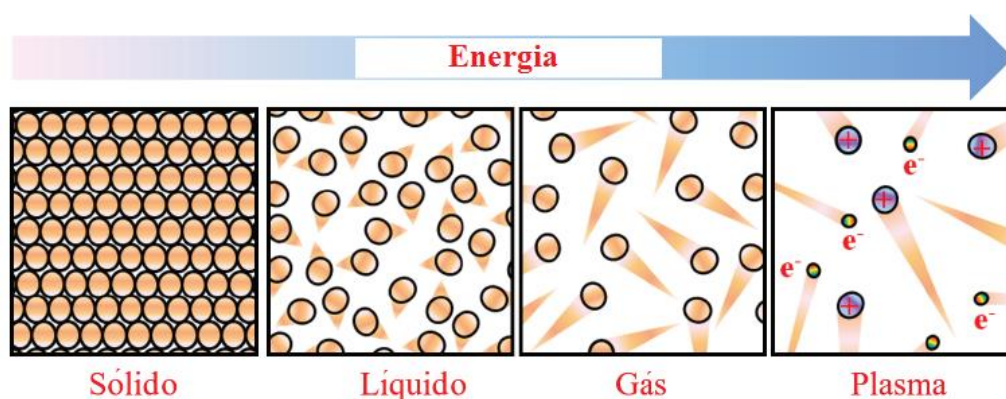
No Capítulo 4 são expostos os resultados obtidos tanto para o PET, quanto para as sementes de girassol, e as discussões pertinentes destes resultados. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões, propostas de futuros trabalhos e referências.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PLASMA

Plasma pode ser definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, que contém elétrons, íons, partículas neutras e emite radiação. É popularmente conhecido também com o quarto estado da matéria (KUSANO, 2014). A Figura 1 ilustra os quatro estados da matéria, conforme o aumento da energia.

Figura 1. Ilustração esquemática dos quatro estados fundamentais da matéria.

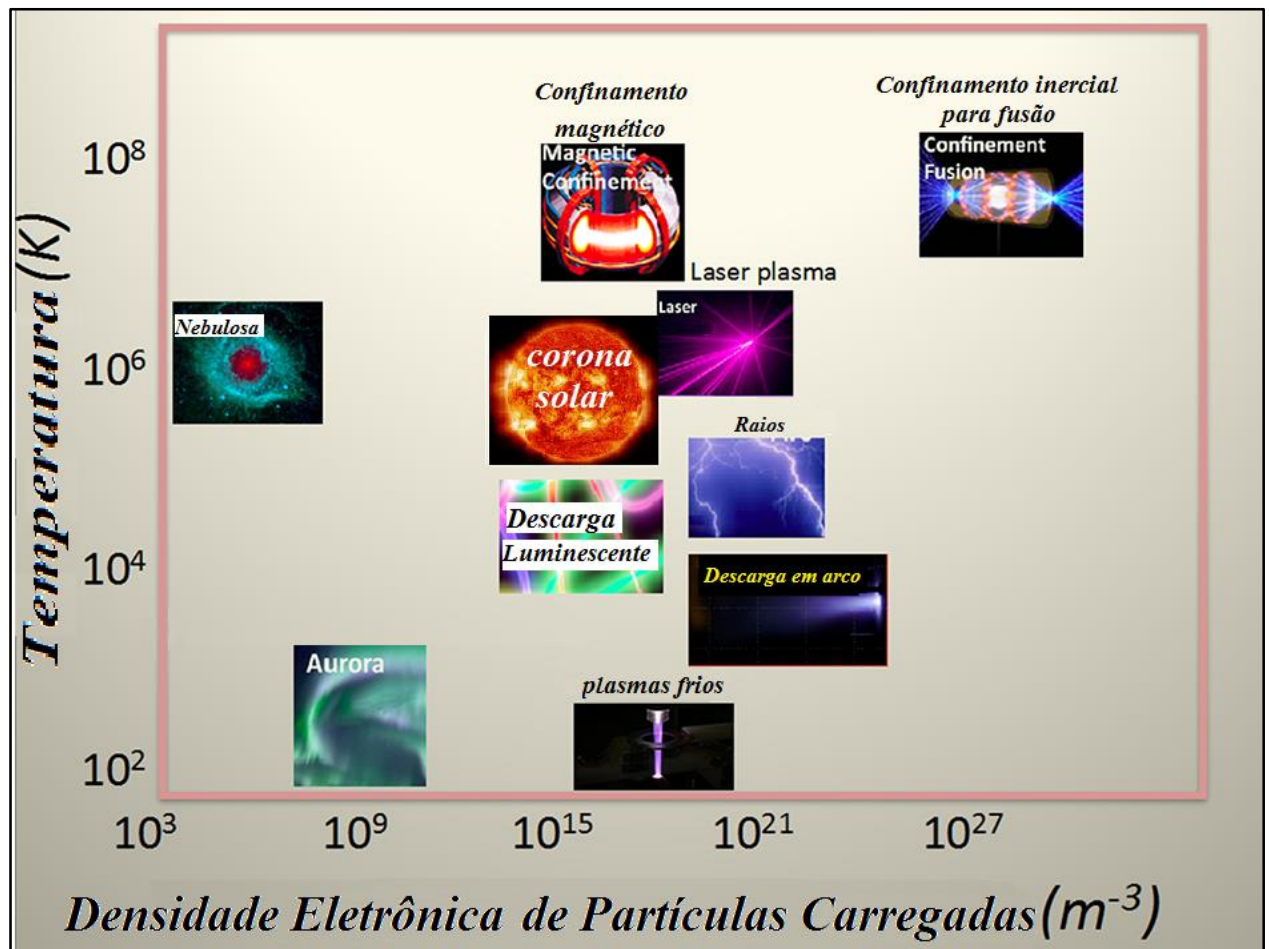


Fonte: Adaptado de Yan, Sherman e Keidar (2017).

Existem variados tipos de plasma, que podem ser encontrados na natureza e também criados nas mais diversas condições. Grande parte da matéria no universo encontra-se no estado de plasma (KEIDAR; YAN; SHERMAN, 2019). Na Figura 2 são apresentados alguns tipos de plasma naturais e alguns produzidos em laboratório, de acordo com a sua densidade e temperatura eletrônica.

Os plasmas são geralmente divididos em duas categorias: plasmas térmicos e plasmas não-térmicos. Um plasma é considerado térmico quando suas espécies estão em estado de equilíbrio térmico. Enquanto que, os plasmas não térmicos estão em um estado de não equilíbrio, onde as temperaturas dos elétrons e dos íons são distintas (WOLF, 2013).

Figura 2. Tipos de plasma por sua temperatura e densidade eletrônica.



Fonte: Adaptado de Keidar, Yan e Sherman (2019).

Um plasma é gerado em laboratório a partir da aplicação de energia a um gás, que produz espécies e íons excitados por meio de colisões: elásticas e/ou inelásticas. A energia aplicada pode ser desde termal, às correntes elétricas ou de radiações eletromagnéticas (TENDERO et al., 2006; FRIDMAN et al., 2008).

Em muitas aplicações tecnológicas, por exemplo, o plasma pode ser gerado em baixas pressões ou também em pressões atmosféricas. Tais plasmas ficaram conhecidos como plasmas frios, por estarem fora do equilíbrio térmico (YASUDA, 1976; D'AGOSTINO, 1990).

Hoje em dia, os plasmas frios podem ser gerados a partir de uma ampla gama de pressões e por vários meios, tais como: energia de micro-ondas, radiofrequência (RF), fontes de corrente alternada (AC) e de corrente contínua (CC). Várias geometrias de dispositivos, configurações de elétrodos, misturas e fluxo de gases foram investigados (LAROUCSI, 2002; MATSUSAKA, 2019).

Plasmas operados em pressão atmosférica é uma tecnologia que tem recebido grande atenção nos últimos tempos, principalmente por não requerer equipamentos robustos e caros, tais como bombas de vácuos e reatores fechados, além de ser um processo ambientalmente amigável (não utiliza ou produz sub-produtos tóxicos), adaptável em linhas de produção e aplicável em uma ampla gama de materiais (KUSANO, 2014; VAN DEYNSE, 2015).

De acordo com Laroussi (2018) os plasmas frios tem se tornado importante para aplicações biológicas e biomédicas, que vão desde descontaminação de alimentos e embalagens até tratamentos de tumores cancerígenos, devido à sua capacidade de geração de espécies ativas que interagem com os tecidos. Porém, apesar desses mecanismos de interação biológica não serem ainda totalmente compreendidos, com base nos resultados científicos e avanços obtidos nas últimas décadas, os plasmas frios podem ser considerados uma tecnologia inovadora com grande potencial para superar desafios nas mais diversas áreas de atuação.

### **2.1.1 Jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJ)**

Segundo Van Deynse (2015) os APPJ são constituídos por tubos estreitos ou capilares que formam uma geometria axial com os eletrodos, o plasma pode ser gerado a partir de RF, micro-ondas ou descargas elétricas. E diferentemente, dos outros tipos de plasma em pressão atmosférica (Descarga por Barreira Dielétrica e corona) é possível tratar substratos com formatos complexos em 3D. Uma característica dos APPJ é a extensão da pluma do plasma para fora da região de geração do plasma através do fluxo de gás ou do campo elétrico (KOSTOV et al., 2015).

Os jatos de plasma em pressão atmosférica têm sido investigados há mais de 30 anos, durante este tempo, seus modelos e mecanismos de geração de plasma foram modificados e adaptados a diversos campos de aplicação (WINTER; BRANDENBURG; WELTMANN, 2015), tais como: modificação superficial (KOSTOV, 2014), descontaminação e esterilização (PAWLAT, 2013), medicina (DUBUC et al., 2018), agricultura (PULIGUNDLA; KIM.; MOK, 2017) entre outros.

Os APPJ tem atraído a atenção de diversos pesquisadores devido a sua grande versatilidade, baixo custo de operação e habilidade de produzir mais espécies ativas químicas em temperatura ambiente (NUR et al., 2016). Sua principal vantagem consiste na flexibilidade de operação quando comparado com os plasmas de baixa pressão, devido aos APPJ possuírem

variadas dimensões, que podem ser aplicados desde escala micrométrica para tratamento localizado e pontual, quanto para tratamentos de amostras grandes em larga escala (MATSUSAKA, 2019).

Além disso, Winter, Branderburg e Weltmann (2015) e Onyshchenko et al. (2015) afirmam que pequenas mudanças na geometria ou no *design* do jato alteram o funcionamento do APPJ, o qual impacta diretamente no tratamento superficial dos materiais. Por esta razão, existe uma ampla gama de diferentes tipos de jato de plasma atualmente, e tal característica permite que o estudo dos mesmos continue progredindo mesmo depois de mais de 30 anos de existência.

### 2.1.2 Classificações de jatos de plasma

De acordo com Winter, Brandenburg e Weltmann (2015) existem vários tipos de configurações de jatos de plasma existentes e a classificação deles pode ser realizada conforme alguns parâmetros como: geometria da descarga, arranjo do eletrodo e configuração do campo; o tipo de plasma que é gerado (arco/tocha, não térmico e/ou plasma frios); a frequência de excitação (DC, AC, RF, MW) e parâmetros de excitação (pulsado ou contínuo); o tipo de gás ou a combinação de gases de trabalho.

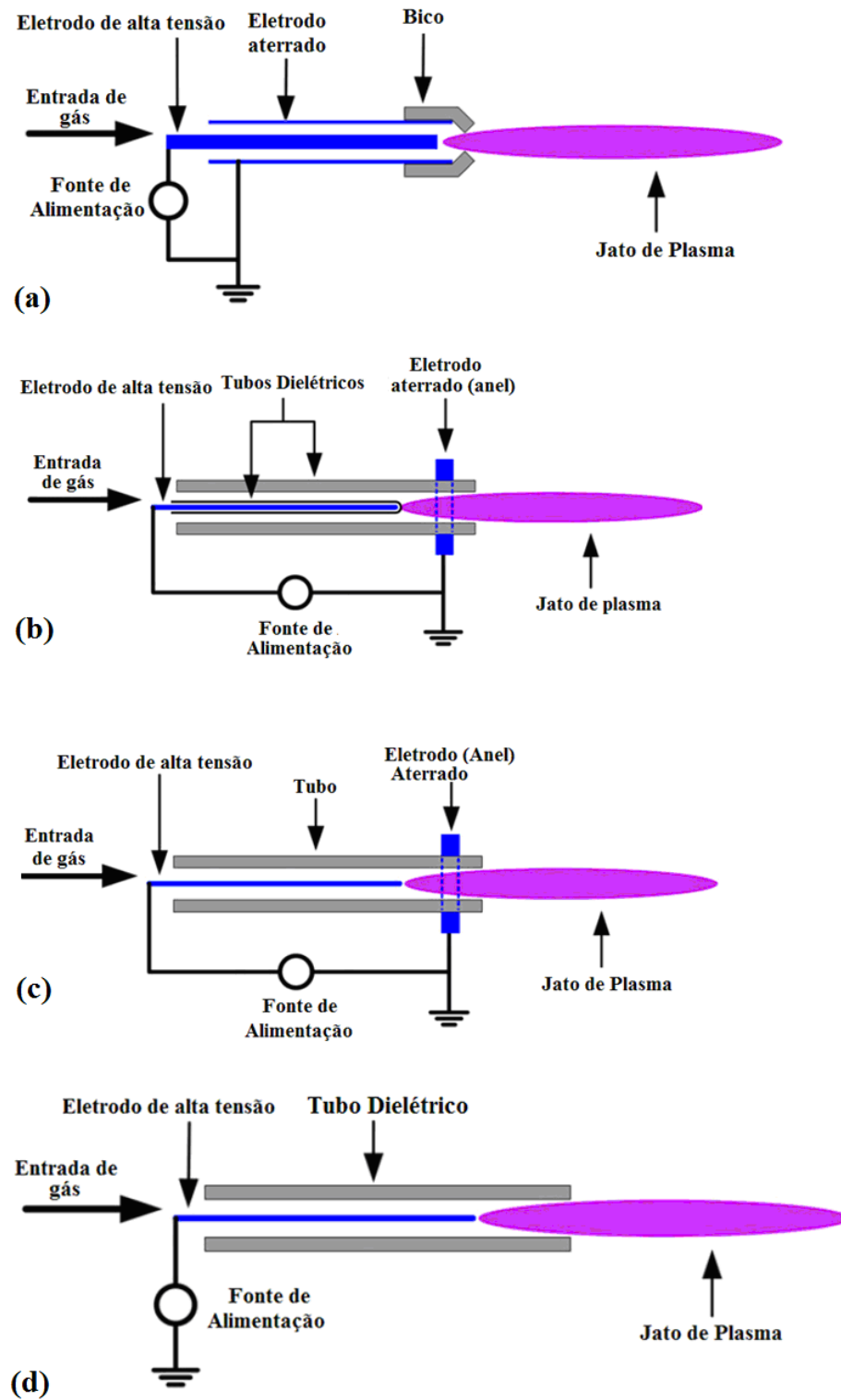
Enquanto que, Lu, Laroussi e Puech (2012) propuseram a classificação dos jatos de plasma que operam com gases nobres em quatro categorias:

- Jatos com eletrodo sem dielétrico (DFE): considerado um dos primeiro jatos de plasma desenvolvidos, este jato é operado com fonte de RF, que consiste de um eletrodo interno ligado à fonte de tensão e um eletrodo externo aterrado. É necessário água de resfriamento para não deixar o jato superaquecer, pois a temperatura dele pode variar de 50 à 300 °C. Esses jatos podem gerar arcos caso as condições de operação estáveis não sejam atendidas. A potência gerada por este jato de plasma é relativamente elevada sendo, portanto, não indicado para aplicações biomédicas. Sua aplicação mais adequada seria para o tratamento de materiais não sensíveis às altas temperaturas. Na Figura 3 a é exibido sua ilustração esquemática.
- Jatos com descarga por barreira dielétrica (DBD): Existem inúmeras configurações diferentes para este tipo de jato. Na Figura 3 b é apresentado uma de suas

configurações esquemática. Esse tipo de jato pode ser operado em kHz, AC ou DC pulsado. As principais vantagens deste tipo de jato são devido à sua baixa densidade de potência e temperatura do plasma próxima da temperatura ambiente. Além disso, o uso do dielétrico evita o risco da geração de arcos. Estas características são muito importantes para aplicações como na medicina, onde a segurança é um requisito rigoroso (LU et al., 2019; LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

- Jatos do tipo DBD (DBD - like): Na Figura 3 c está ilustrado um esquema de jato do tipo DBD. Quando a pluma não está em contato com nenhum objeto a descarga que ocorre é do tipo DBD. Porém, se a pluma do plasma está em contato com algum condutor elétrico (material não dielétrico), a descarga ocorre diretamente entre o eletrodo de alta tensão e o objeto condutor a ser tratado. Nessas circunstâncias, o plasma não está mais operando como tipo um DBD (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). Os jatos do tipo DBD podem ser empregados em aplicações biológicas, como na medicina. Porém, esses jatos devem ser aplicados com precauções, para evitar os riscos de formação de arco. O jato de plasma do tipo DBD pode ser também aplicado para o tratamento de materiais condutivos, pois maiores potências podem ser alcançadas, pelo fato de não haver dielétricos (LU et al., 2019).
- Jatos de eletrodo simples (SE): Na Figura 3 d está ilustrado um esquema de jato de eletrodo simples. Os jatos de eletrodo simples são similares aos jatos do tipo DBD. O tubo dielétrico desempenha apenas o papel de conduzir o fluxo de gás. Pelo alto risco de geração de arcos, este tipo de jato SE não é o mais indicado para aplicações biomédicas, devido às questões de segurança (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Figura 3. Esquema de (a) jato com eletrodo sem dielétrico (b) jato com descarga por barreira dielétrica (c) jatos do tipo DBD (d) jato de eletrodo simples.



Fonte: Adaptado de Lu, Laroussi e Puech (2012).

## 2.2 PLASMA NO TRATAMENTO DE POLÍMEROS

Os polímeros são amplamente utilizados na indústria de embalagens, na indústria têxtil e em aplicações médicas (GORBANEV et al., 2019). Estima-se que, a grande maioria dos polímeros comerciais (mais que 75%) sejam hidrofóbicos, possuam aversão à água, isso afeta diretamente suas propriedades anti-estáticas, molhabilidade, adesão e biocompatibilidade (ARPAGAU; OBERBOSSSEL; ROHR, 2018; LAI et al., 2006). Por isso, tratamentos superficiais são requeridos para modificar e controlar tais propriedades, adequando-as para suas devidas aplicações (TAMAI et al., 2017; GORBANEV et al., 2019).

Durante muitos anos, os processos de modificação química por via úmida foram utilizados para este fim, mas estes métodos geravam muitos danos para o meio ambiente, e a constante demanda por processos ambientalmente corretos levaram a indústria a procurar por processos mais ecológicos (ONYSSHCHENKO et al., 2015).

Os tratamentos a plasma têm sido amplamente estudados nas últimas décadas, sendo considerado um método já bem estabelecido para a modificação de superfícies e revestimento de uma vasta gama de materiais (SHAW et al., 2016; ARPAGAU; OBERBOSSSEL; ROHR, 2018).

De acordo com Onysshchenko et al. (2017) o tratamentos a plasma é uma técnica que permite a melhoria das propriedades superficiais dos polímeros, preservando todas as características inerentes do material. Isso se deve, porque as espécies ativas do plasma entram em contato com os polímeros somente até profundidades nanométricas (ARPAGAU; OBERBOSSSEL; ROHR, 2018).

A superfície do polímero altera-se quando exposto ao plasma, de acordo com Thomas e Mittal (2013) as diferentes espécies ativas do plasma reagem com a superfície do polímero, causando tanto mudanças químicas, quanto mudanças físicas superficiais, podendo até quebrar ligações covalentes superficiais presentes no polímero.

Segundo Yasuda (1977) a modificação superficial de polímeros por plasma depende da combinação da estrutura química do polímero e do tipo de gás utilizado.

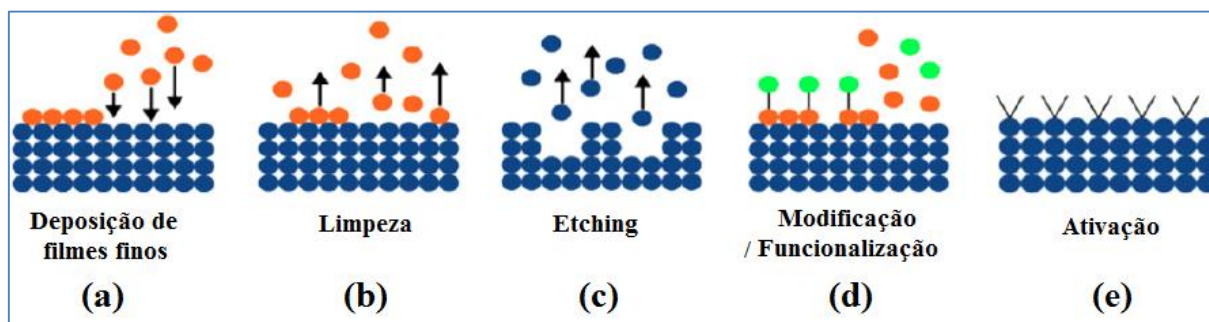
Enquanto que, Von Woedtke et al.(2013) afirma que as interações que ocorrem entre o plasma e o substrato dependem de vários parâmetros, desde a energia, pressão, tipo de gás, bem como a natureza do material a ser tratado. As interações que podem ocorrer são *etching* (ataque) ou ablação, deposição de filmes finos, modificação superficial química e/ou física, ativação ou funcionalização. Esses processos básicos são utilizados não só em diversas aplicações industriais, mas também no processamento de superfícies, materiais ou

dispositivos destinados para aplicação médica. Na Figura 4 estão dispostos esquemas das interações básicas do plasma com a superfície dos materiais.

A modificação superficial é empregada para vários objetivos, tais como promoção da adesão, aumento da molhabilidade superficial, redução do coeficiente de fricção superficial, ativação da superfície, remoção de contaminantes entre outros (THOMAS; MITTAL, 2013).

A limpeza a plasma de uma superfície polimérica é obtida pela remoção de sujidades por processos físicos ou reações químicas para formação de produtos voláteis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (THOMAS et al., 2019). Enquanto que, o *etching* é um processo de remoção de material da superfície por reações químicas. No *etching* ocorre a modificação da superfície topográfica, a superfície torna-se mais rugosa e irregular (THOMAS; MITTAL, 2013). Funcionalização ou ativação são processos onde grupos funcionais superficiais dos polímeros são substituídos por átomos ou grupos químicos diferentes do plasma (WOLF; SPARAVIGNA, 2010).

Figura 4. Interações básicas do plasma com a superfície dos materiais.



Fonte: (VON WOEDTKE et al., 2013).

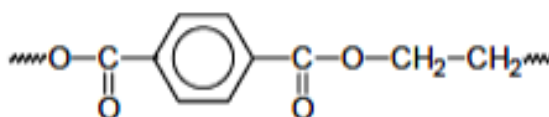
De acordo com Hegemann, Brunner, e Oehr (2003) tratamentos a plasma na superfície dos polímeros não causam somente modificação durante a exposição ao plasma, mas também deixa sítios ativos na superfície que são relevantes para às pós-reações, chamada também de envelhecimento. O processo de envelhecimento é caracterizado por alterações significativas da química da superfície, formação de novos grupos funcionais, ramificação e formação de espécies de baixo peso molecular (SLEPIČKA et al., 2013). Os efeitos do envelhecimento dependem de influências externas, tais como adsorção ou oxidação e processos difusivos. Materiais tratados a plasma que apresentam alto nível de energia superficial são mais propensos a adsorver contaminantes da atmosfera, a fim de baixar a sua energia superficial.

### 2.2.1 Politereftarato de Etileno (PET)

PET é um polímero produzido por vias químicas convencionais, que pertence à família genérica de poliésteres e são formados a partir dos intermediários: ácido tereftálico e do etilenoglicol, ambos derivados de matérias-primas do petróleo (SILVA, 2015).

As macromoléculas do PET constituem-se de unidades repetitivas do tereftalato de etileno dispostas em estruturas planar de forma estendida (ALMEIDA, 2016). Na Figura 5 está ilustrada a unidade repetitiva do PET.

Figura 5. Unidade fundamental do PET.



Fonte: (RABELLO; WELLEN, 2008).

As características físicas e mecânicas de produtos PET dependem diretamente de sua composição, cristalinidade, orientação molecular decorrente do processo e tensões interna geradas durante a fabricação. Como um polímero cristalizável, o PET apresenta uma grande dependência de suas propriedades com as condições de processamento (RABELLO; WELLEN, 2008).

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo devido a sua ampla gama de aplicações, que vão desde: fibras têxteis, filmes para fotografias, embalagens, componentes automotivos e principalmente na fabricação de recipientes de bebidas carbonatadas (SIRELLI, 2004; ROMÃO, 2009). A atual produção mundial de PET ultrapassa 6,7 milhões de toneladas/ano (SILVA, 2015).

Vários estudos estão sendo conduzidos para aplicações sustentáveis a partir da reciclagem do PET, tal como em agregados para confecção de concreto e asfaltos (SILVA, 2015; ALMEIDA, 2016) e em fabricação de telhas (TESKE; GONÇALVES; NAGALLI, 2015).

## 2.3 PLASMA NA AGRICULTURA

Geralmente, sementes precisam passar por pré-tratamentos antes de serem plantadas, que visam aumentar a uniformidade e a taxa de germinação, e em alguns casos, para quebra de dormência. A dormência é a incapacidade de uma semente de completar a germinação sobre condições propícias (MALDONADO-ARCINIEGAS et al., 2018). No mercado são utilizados pré-tratamentos físicos, químicos e térmicos, sendo o mais usual o método químico, onde sementes são colocadas em imersão em certos tipos de ácidos (sulfúrico concentrado, nítrico, fosfórico, giberélico entre outros) (ALVES et al., 2006; LEDO et al., 2002; ARAÚJO et al., 2009).

Com o crescimento da população mundial e a constante demanda de alimentos, diferentes métodos de cultivos são utilizados para acelerar e aumentar a produtividade das colheitas. Porém, a maioria desses métodos (pesticidas e fungicidas) são prejudiciais ao meio ambiente, nocivo aos trabalhadores de lavouras e pessoas que irão consumir esses alimentos. Desta forma, métodos alternativos estão sendo estudados e desenvolvidos para aumentar a produtividade das plantações, visando menores impactos ao meio ambiente e animais.

Aplicações biológicas têm sido uma das áreas mais recentes de atuação do plasma (LAROUCSI, 2018). Na área da agricultura, tratamentos a plasma têm sido empregados nos mais diversos ramos, desde descontaminação e ativação de sementes (ZAHORANOVÁ, 2016; JIANG et al., 2014), até tratamento de água (ZHOU et al., 2019), patologias de plantas (ZHANG et al., 2014), remediação do solo (STRYCZEWSKA, 2005) e tratamento de frutas (TAPPI et al., 2019).

A aplicação do plasma na agricultura tem sido investigada desde a última década e meia. E começou a se intensificar nos últimos 5 anos. O primeiro livro publicado referente ao assunto foi dos autores Misra, Schlüter e Cullen (2016) intitulado de “*Cold Plasma in Food and Agriculture*”, onde um dos capítulos é dedicado para a introdução de definições e terminologias de plasma na agricultura. Sendo apresentando também, uma síntese de resultados obtidos por diferentes autores nos diversos ramos da agricultura com os tratamentos a plasma.

De acordo com Puač et al. (2017) o termo “Plasma na Agricultura” refere-se a maior produtividade com menor impacto no ecossistema, através da supressão de patologias das plantas e aumento do rendimento das plantações e colheitas.

Na revisão bibliográfica realizada por Randeniya e Groot (2015) foram identificadas cerca de 30 espécies de sementes distintas que foram tratadas a plasma e investigadas. Porém,

este número atualmente é mais elevado, numa busca pelo Google Acadêmico (2019), com as seguintes palavras-chaves: “*plasma treated seeds*” foram obtidos aproximadamente 150 resultados. Com base nesses resultados, foi possível identificar e catalogar cerca de 50 tipos de variadas espécies de sementes, que vão desde grãos, vegetais, árvores, frutas e flores, que foram tratadas a plasma, investigadas e seus resultados reportados em artigos científicos. Na Tabela 1 serão detalhados alguns desses trabalhos como ilustração.

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

(continua)

| Semente                                | Fonte de plasma                                                                                         | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Autores                   |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Alfafa<br>( <i>Medicago sativa</i> L.) | RF em baixa pressão com fluxo de ar e hélio.                                                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Maior potencial de germinação, incremento na taxa de germinação, na altura das mudas, comprimento da raiz e índice de vigor.</li> <li>- Efeito significativo sobre a adaptabilidade das sementes tratadas em diferentes ambientes de seca (estresse hídrico).</li> </ul> | Feng et al.<br>(2018)     |
| Arroz<br>( <i>Oryza sativa</i> L.)     | Reator híbrido composto por microdescargas corona em uma barreira dielétrica com fluxo de ar e argônio. | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aceleração na germinação e aumento da absorção de água.</li> <li>- Incremento na taxa de germinação de 90% (sem tratamento) para 98% das sementes tratadas a plasma.</li> <li>- Inativação de patógenos (fungos) na superfície das sementes.</li> </ul>                  | Khamsen et al.<br>(2016a) |

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

(continuação)

| Semente                                     | Fonte de plasma                                                       | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Autores                   |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Ervilha<br>( <i>Pisum sativum</i> L.)       | Reator de Descarga por Barreira Superficial Coplanar Difuso (DCSBD)   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Modificação superficial significativa da topografia das sementes de ervilha após tratamentos a plasma.</li> <li>- Aceleração e incremento de ~ 23.3 % na absorção de água das sementes tratadas. Sementes de ervilha tratadas a plasma atingiram a saturação de água consideravelmente mais rápido do que as sementes sem tratamento.</li> <li>- Aumento significativo na germinação de 77.50% do controle para 95% das tratadas em 120 s, e incremento no crescimento das mudas.</li> <li>- Alteração e incremento de hormônios endógenos, que estão correlacionados com o aumento e crescimento das mudas de ervilha.</li> </ul> | Stolárik et al.<br>(2015) |
| Espinafre<br>( <i>Spinacia oleracea</i> L.) | - plasma pulsado de alta tensão operado com ar em pressão atmosférica | <u>Plasma pulsado de alta tensão</u><br><ul style="list-style-type: none"> <li>- Aumento significativo na germinação (~ 35%) e no peso seco (~ 65%) das mudas de espinafre, em baixos <i>shots</i> de plasma.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Ji et al. (2016)          |

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

(continuação)

| Semente                                                                                                                           | Fonte de plasma                                               | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Autores                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Espinafre<br>( <i>Spinacia oleracea</i> L.)                                                                                       | - micro DBD operado com dois fluxos de gases: ar e nitrogênio | <p>- Em altos números de <i>shots</i> de plasma, houve diminuição da germinação e do crescimento das mudas de espinafre, quando comparado com as tratadas com baixo número de <i>shots</i>.</p> <p><u>Micro DBD:</u></p> <p>- O plasma DBD gerado com fluxo de ar apresentou um pequeno incremento na germinação e no peso seco das mudas, quando comparado com o plasma DBD gerado com nitrogênio e o controle.</p> <p>- Nos tratamentos com ambos dispositivos a plasma foi notado um aumento do fitormônio Giberelina (GA) nas sementes de espinafre.</p> | Ji et al. (2016)          |
| Feijão<br>( <i>Phaseolus vulgaris</i> )<br>Lentilha<br>( <i>Lens culinaris</i> )<br>e<br>Trigo<br>( <i>Triticum, species C9</i> ) | RF baixa pressão com fluxo de ar                              | <p>- Diminuição dos valores de ângulo de contato após tratamentos a plasma: feijão (de 98° para 53°), lentilha (de 127° para 20°) e trigo (de 115° para 0°)<br/>Aumento da molhabilidade e absorção de água.</p> <p>- Aceleração drástica da velocidade de germinação foram observadas para os três tipos de sementes.</p>                                                                                                                                                                                                                                   | Bormashenko et al. (2012) |

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

(continuação)

| Semente                                                                                                                           | Fonte de plasma                                                                                                                                              | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Autores                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Feijão<br>( <i>Phaseolus vulgaris</i> )<br>Lentilha<br>( <i>Lens culinaris</i> )<br>e<br>Trigo<br>( <i>Triticum, species C9</i> ) | RF baixa<br>pressão com<br>fluxo de ar                                                                                                                       | - Não houve alteração da topografia dos três tipos de sementes após tratamentos a plasma.<br><br>-Aumento significativo na concentração de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio na superfície das sementes tratadas a plasma.                                                                                                                                            | Bormashenko et al. (2012) |
| Maconha<br>( <i>Cannabis sativa</i> L.)                                                                                           | -Plasonic (reator comercial)<br>descarga por micro-onda de baixa pressão, operado com fluxo de oxigênio e argônio.<br><br>- Gliding Arc operado com ar úmido | <u>Reator comercial Plasonic:</u><br>- Redução da taxa de germinação e diminuição significativa do comprimento e peso das mudas, nos três tipos de cultivares (Finola, Bialobrzeskie e Carmagnola) estudados.<br><br><u>Gliding ar:</u><br>- Efeito positivo na germinação e aumento significativo no peso das mudas de maconha obtido apenas nos cultivares Finola e Bialobrzeskie. | Šerá et al. (2017)        |
| Melancia                                                                                                                          | - Jato de plasma com fluxo de nitrogênio.                                                                                                                    | - Aceleração e aumento da taxa da germinação de 65 % (controle) para ~ 95 % (tratadas a plasma).                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Lotfy (2017)              |

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

(continuação)

| Semente                                                          | Fonte de plasma                                                                                 | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Autores                 |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Melancia                                                         | - Jato de plasma com fluxo de nitrogênio.                                                       | - Crescimento aéreo de cerca de 70 % a mais que o controle e incremento no peso seco de ~ 25 %.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Lotfy (2017)            |
| Pepino (Cucumis sativus L.)<br>e<br>Pimenta (Capsicum annuum L.) | Reator de Descarga por Barreira Superficial Coplanar Difuso (DCSBD) operado com ar atmosférico. | <p><u>Pepino:</u> Incremento da taxa de germinação de 92% (sem tratamento) para 96% (tratadas em 20 s).</p> <p><u>Pimenta:</u> Aumento da taxa de germinação de 72% (sem tratamento) para 89% (tratadas em 4 s).</p> <p><u>Ambos Tipos de Sementes:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Em tempos longos de tratamentos houve a diminuição da taxa de germinação das sementes. De acordo com os autores, esses efeitos podem estar associados ao aquecimento do núcleo das sementes, nível de ozônio ou radiação UV produzida pelo plasma.</li> <li>- Redução de patógenos que afetavam a superfície (casca e o endosperma) das sementes. Porém, o DCSBD não foi capaz de suprimir patógenos que se encontravam no núcleo das sementes.</li> </ul> | Štěpánová et al. (2017) |

Tabela 1. Exemplos de casos da literatura de tratamentos a plasma em sementes.

| Semente                                                                | Fonte de plasma                                                                                 | Resultados Obtidos                                                                                                                                                                                                                                                                  | Autores                                    |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Pepino<br>(Cucumis sativus L.)<br>e<br>Pimenta<br>(Capsicum annuum L.) | Reator de Descarga por Barreira Superficial Coplanar Difuso (DCSBD) operado com ar atmosférico. | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Não foram verificado danos ou alteração na topografia das sementes tratadas a plasma.</li> <li>- Medidas XPS confirmaram modificação química na superfície das sementes após tratamentos a plasma (incremento da razão de O/C).</li> </ul> | (conclusão)<br><br>Štěpánová et al. (2017) |

Fonte: próprio autor (2020).

Um dos trabalhos considerados de referência no meio é o dos autores Ling et al. (2014), onde foram tratadas sementes de soja com um reator de plasma de baixa pressão. Os autores constataram que sementes tratadas à plasma obtiveram melhores taxas de germinação e de crescimento das plântulas de soja. E que, o aumento na germinação das sementes e crescimento de mudas de soja estava diretamente associado ao incremento da absorção de água e molhabilidade das sementes, e também da elevação dos teores de açúcar e proteína solúvel das mudas. Ou seja, tanto a água, quanto o açúcar e proteínas apresentam funções importantes, pois atuam principalmente no metabolismo e na capacidade de absorção de nutriente, favorecendo assim o crescimento das mudas.

Por outro lado, nem sempre resultados coerentes são encontrados, pois diferentemente dos tratamentos de materiais a plasma, o tratamento de sementes a plasma pode influenciar diversas características físicas, químicas e biológicas das sementes. E como cada semente possui suas próprias características, resultados obtidos na literatura mostraram que a resposta das sementes é muito variável, por causa da espécie e/ou família, ou por causa de diferentes parâmetros e equipamentos a plasma utilizados.

Um exemplo é o estudo de Mihai et al. (2014) onde foram apresentados os efeitos do tratamento a plasma em pressão atmosférica em sementes de rabanete, usando um reator de descarga superficial. Os autores verificaram que o tratamento a plasma não teve efeito sobre a taxa de germinação, porém observaram uma influência significativa no crescimento das mudas. Os resultados obtidos foram um aumento de cerca de 10% no comprimento das mudas e das raízes e um incremento de aproximadamente 30 % do peso das raízes. Ou seja, sementes de rabanetes tratadas a plasma tiveram um crescimento mais elevado do que as sementes sem tratamento. Os possíveis mecanismos de estimulação das sementes pelo plasma podem estar relacionados com a modificação da casca da semente, reações de elétrons, íons e radicais gerados na descarga, pela radiação UV emitida a partir do plasma entre outros fatores.

Um dos casos reportados por Bafoil et al. (2018) apresenta resultados do tratamento de sementes de *Arabidopsis thaliana* (espécie modelo para estudo genético e biológico) com dois tipos de plasma atmosféricos: um DBD com eletrodo flutuante operado em ar e um jato de plasma operado com hélio. Os autores também trataram água deionizada e água da torneira com plasma (Plasma Activated Water - PAW) para regar as mudas, e verificar os efeitos da água tratada e não tratada no crescimento das plantas. O autor relata que apenas as sementes tratadas com DBD apresentaram um aumento relevante na taxa de germinação, possivelmente devido à modificação e liberação da mucilagem e/ou pela produção de espécies reativas de oxigênio, já que o plasma foi gerado com ar atmosférico. Foram observados também modificação na superfície das sementes (formação de estruturas granulosas) através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostram que apenas a água de torneira tratada a plasma apresentou uma influência significativa no crescimento e desenvolvimento das plantas em relação ao número de folhas, área foliar, diâmetro da planta e número total de plantas floridas. Análise das águas (deionizada e da torneira) tratadas a plasma mostrou a presença significativa de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), não detectada anteriormente nas águas sem tratamento, além de um aumento na condutividade elétrica e mudança no pH das águas. A presença de nitrato ( $NO_3^-$ ) foi constatada apenas nas amostras de água de torneira. Após tratamento a plasma essa concentração de nitrato aumentou cerca de 3 vezes mais que o valor obtido para amostra de água de torneira sem tratamento. O autor infere que as espécies reativas de nitrogênio foram responsáveis pelo crescimento eficiente observado nas plantas regadas com água de torneira tratada a plasma.

Ahn, Gill e Ruzic (2019) reportaram um dos primeiros testes de campo de sementes de milho tratadas a plasma. Foram estudadas cinco condições de tratamentos de sementes de

milho, sendo estas com: plasma de rádio frequência (RF) à baixa pressão, plasma em pressão atmosférico com micro-ondas, plasma em pressão atmosférica do tipo DBD, exposição ao vácuo e utilização de água ativada a plasma. Sementes de milhos foram tratadas nessas cinco condições, depois ainda passaram por um revestimento comercial padrão aplicado para sementes de milho chamado de *Poncho/VOTiVO with Acceleron* (um tipo de inseticida e fungicida), e posteriormente plantadas em seis campos diferentes no estado de Illinois, nos Estados Unidos. Todo o processo de semeadura e colheita foi realizado por máquinas de plantio automáticas, o que permitiu gerar resultados instantâneos do rendimento da produção de milho com unidade de medida de *bushel/acre* (referente ao peso do milho obtido pela área plantada). Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que não houve uma diferença estatística significativa no rendimento das sementes tratadas a plasma em todas as cinco condições, quando comparada com as sementes controle. Os autores explicam que possivelmente uma razão para este resultado é devido à variação no ambiente do campo (clima e a qualidade do solo) ser muito mais elevada do que os efeitos do tratamento a plasma nas sementes de milho. Outro motivo poderia estar associado ao uso do inseticida e fungicida comercial que foi depositado em todas as sementes, que pode ter atenuado possíveis diferenças. Por fim, os autores ressaltam que fizeram uso do revestimento de inseticida e fungicida comercial, pois este aumenta o rendimento do milho em pelo menos 10% e, em alguns casos, protege a cultura também de perdas catastróficas. Enquanto que, um teste sem nenhum revestimento de proteção biológica nas sementes de milho seria uma forma mais clara de se determinar o efeito do tratamento a plasma, porém não seria comercialmente atrativo, a menos que os tratamentos a plasma fossem mais eficazes, mesmo após o revestimento do milho.

O futuro do plasma na agricultura é promissor, porém as pesquisas ainda precisam ser aprofundadas com o intuito de se compreender melhor os mecanismos de como o plasma modifica a superfície das sementes e posteriormente influencia na germinação e desenvolvimento das plantas.

### 2.3.1 Girassol

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma das mais importantes culturas oleaginosas do mundo, pois além de ser economicamente viável para a produção de biodiesel, devido ao alto teor de óleo no grão (38% a 50%), possui também uma grande variedade de aplicações que

vão desde a alimentação humana e animal até a produção de óleo pra indústria de cosméticos (SEILER; GULYA, 2016). O óleo de girassol possui propriedades medicinais devido à alta proporção de ácidos graxos insaturados e baixos teores de gordura (CALDEIRA, 2010).

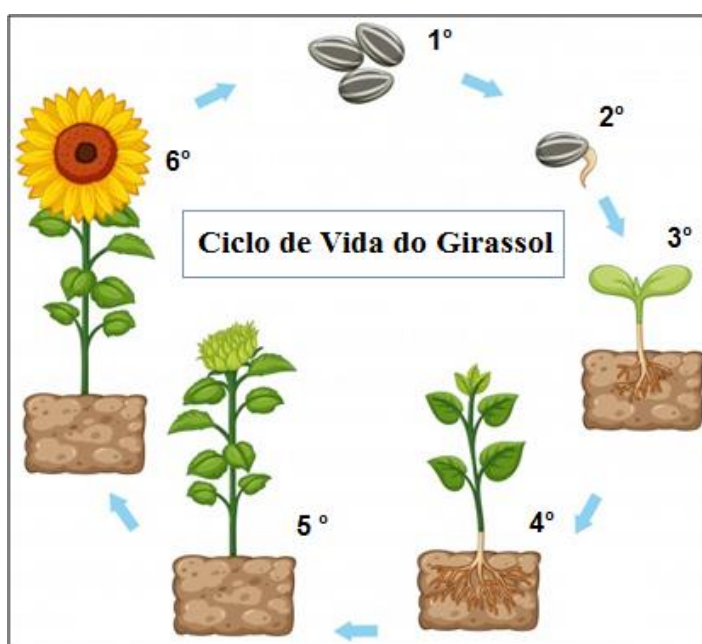
Dados da Embrapa (2019) mostram que a produtividade média mundial de girassol é aproximadamente de 1.300 kg/ha. No Brasil, mesmo com a expansão desordenada da cultura, falta de zoneamento agroclimático e fitossanitário a produtividade média está em torno de 1.500 kg/ha, sendo acima da média mundial. Em algumas regiões do país esses valores ultrapassam 2.000 kg/ha. O Brasil figura como um dos países potenciais na produção de girassol.

De acordo com Santos et al. (2014) para cada tonelada de girassol são produzidos cerca de 450 kg de óleo, que geram cerca de 200 kg de casca e 350 kg de farelo como subprodutos. O girassol é considerado também uma cultura importante para a produção de mel, sendo possível obter até 30 kg de mel por hectare de girassol plantado.

Os autores Geneau-Sbartai et al. (2008) reportaram o uso de girassol para a produção de filmes biodegradáveis e materiais compósitos, mostrando o quão versátil esse tipo de planta pode ser.

A Figura 6 apresenta o ciclo de vida do girassol, desde a semente (1°), a emissão da radícula característico da germinação (2°), a formação da muda (3°), a planta jovem (4°), a planta adulta (5°), a emissão da flor e das sementes (6°).

Figura 6. O ciclo de vida do girassol.



Fonte: Adaptado de Freepik (2019).

Estudos de tratamentos a plasma em sementes de girassol ainda são escassos. Na literatura foram encontradas apenas cerca de quatro publicações de diferentes autores sobre o assunto (MILDAŽIENĖ et al., 2019; ZUKIENE et al., 2019; MATRA, 2018; KHAMSEN et al., 2016b). Onde o conteúdo abordado é mais voltado para parte biológica, no estudo dos fitormônios, expressão de proteínas, taxa de germinação e crescimento das mudas de girassol.

Os trabalhos de Mildažienė et al. (2019) e Zukiene et al. (2019) demonstraram os efeitos do plasma nos fitormônios responsáveis pelo controle da germinação. O ácido abscísico (ABA), considerado um inibidor da germinação e responsável pela dormência em certos tipos de semente, e a giberelina (GA) o estimulador da germinação. Ambos os estudos mostraram a alteração no balanço dos fitormônios das sementes de girassol tratadas a plasma. Mildažienė et al. (2019) utilizou dois tipos de equipamentos para o tratamento das sementes de girassol e constatou alteração dos níveis de fitormônios GA/ABA, porém os resultados obtidos não foram conclusivos. A relação da alteração dos fitormônios com a cinética de germinação das sementes não apresentou coerência. Em um dos casos, embora as alterações dos fitormônios fossem semelhantes para todas as sementes tratadas com o mesmo equipamento, em um dos grupos o rendimento de germinação *in vitro* diminuiu. Enquanto que, a taxa de germinação aumentou para outros dois grupos estudados. Isto indica que faltam informações para explicar tal comportamento, mesmo com os grupos possuindo as mesmas alterações fitormônicas. Para Mildažienė et al. (2019) é necessário uma análise integrada e mais complexa de outros fitormônios para poder se compreender melhor os resultados obtidos.

No estudo realizado por Matra (2018) foi utilizado um reator com múltiplos pinos de eletrodo, operado com uma mistura de argônio e oxigênio em pressão atmosférica para o tratamento de sementes de girassol. O intuito do trabalho foi estudar o efeito do tratamento a plasma na germinação e crescimento das sementes. Para isso, o autor variou o tempo de tratamento, o fluxo de argônio e oxigênio e a tensão aplicada no plasma. A técnica de espectroscopia de emissão óptica (EOS) foi utilizada para observar as espécies ativas geradas durante o plasma. O autor relata que as sementes de girassol tratadas a plasma tiveram um crescimento superior que as controle sem tratamento, houve um aumento significativo da massa seca e do comprimento das sementes de girassol tratadas a plasma. O autor atribui este crescimento às espécies ativas de oxigênio, que desempenham um papel importante no crescimento das plantas. O tempo de tratamento, potência do plasma e a mistura do fluxo de argônio e oxigênio são parâmetros essenciais que afetam o desenvolvimento e crescimento

das sementes de girassol, pois tais parâmetros influenciam diretamente na geração de espécies ativas.

Khamsen et al. (2016b) apresentaram um estudo preliminar sobre a modificação superficial das sementes de girassol tratadas a plasma, apenas com ensaios de ângulo de contato e de absorção da gota de água. Após tratamentos a plasma, a molhabilidade das sementes de girassol aumentou significativamente, resultando em uma maior capacidade de absorção de água das sementes.

Por esta razão, esta tese tem como um de seus objetivos o estudo da caracterização superficial de sementes de girassol antes e após tratamentos com um jato de plasma, e a investigação da influência do tratamento na germinação e no crescimento das mudas, visando entender melhor os mecanismos de interação do plasma com as sementes de girassol.

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta tese foi dividida em duas partes, sendo a primeira sobre o desenvolvimento do jato de plasma, com três diferentes tamanhos (pequeno, médio e grande), aplicado no substrato Politereftalato de Etileno (PET) para verificação da área e uniformidade do tratamento. E na segunda parte deste trabalho, o estudo do tratamento a plasma aplicado em sementes de girassol.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Politereftalato de Etileno (PET)

Amostras foram obtidas a partir de garrafas PET, com espessura de 0,3 mm. Para cada tipo de jato foi utilizado diferentes tamanhos de amostra. As amostras foram cortadas em tamanhos de 40 x 90 mm (jato pequeno e médio), 80 x 90 mm (jato grande).

##### 3.1.2 Sementes

As sementes de girassol da espécie *Helianthus annuus L.* e cultivar Multissol (safra 2015) foram obtidas através da doação pela Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA) do pólo de Pindamonhangaba.

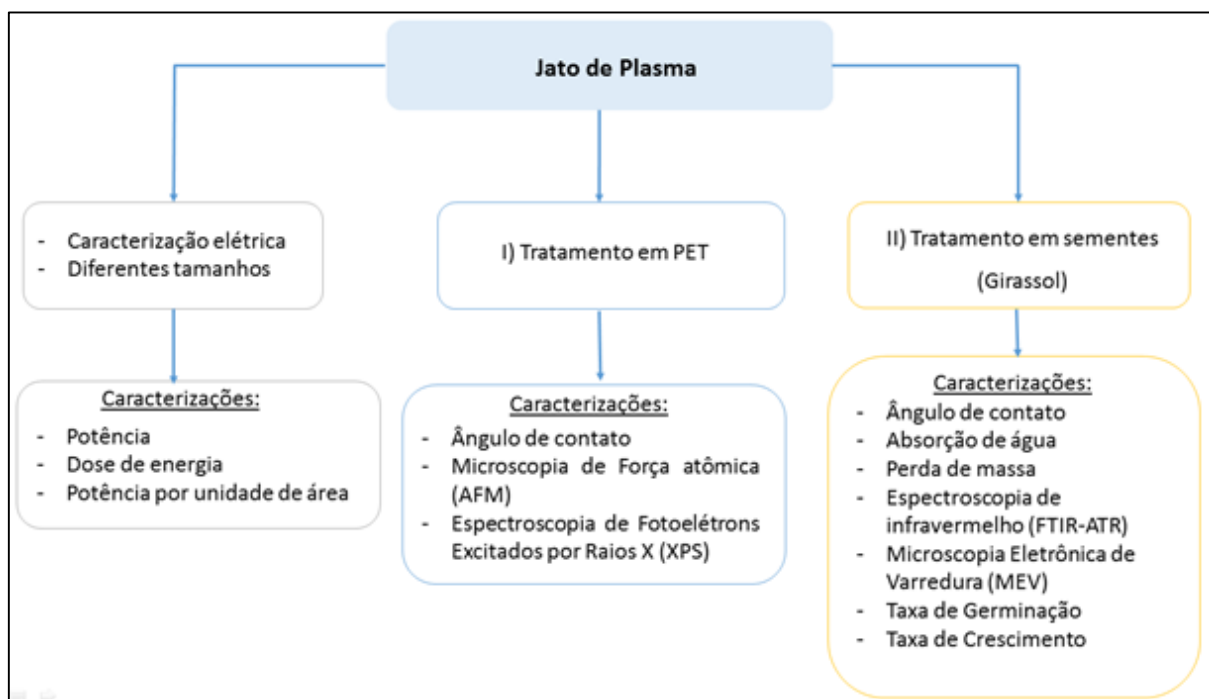
#### 3.2 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 7 apresenta as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Antes de qualquer tratamento ou caracterização, as amostras de PET foram lavadas com água deionizada e em seguida imersas em álcool isopropílico no banho ultrasônico por 15 min para desengraxe e secas ao ar ambiente. Enquanto que, nas amostras de sementes de girassol nenhum preparo prévio foi realizado.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios e desvio padrão foram calculados.

Figura 7. Fluxograma dos trabalhos desenvolvidos com o jato de plasma.

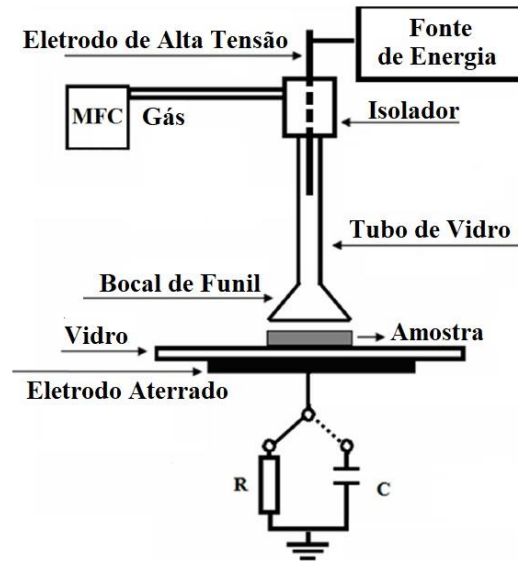


Fonte: próprio autor (2020).

### 3.2.1 Jato de Plasma

O jato de plasma utilizado nesta tese possui um design semelhante à de um funil, esta geometria foi escolhida para se aumentar a área tratada. O jato consiste basicamente de um eletrodo de alta tensão de 1 mm de diâmetro (Ni-Cr) centrado em um funil de pirex cônico invertido, acoplado em um suporte de teflon com entrada de gás conectada em um controlador de massa da Horiba (STEC N100). As amostras a serem tratadas foram colocadas sobre uma superfície de vidro de 6 mm de espessura com um eletrodo de alumínio aterrado com diâmetro de 155 mm e 1.5 mm de espessura na superfície de baixo. O plasma foi gerado com fluxo de argônio e uma fonte de alimentação AC (Minipuls 4, GBS *Elektronik, Dresden Germany*), no modo pulsado (*burst mode*). Os parâmetros aplicados serão detalhados nos próximos tópicos dependendo do substrato utilizado (PET ou sementes). Na Figura 8 é ilustrada a montagem experimental do jato de plasma.

Figura 8. Montagem experimental do jato de plasma.



Fonte: Mui et al.(2018).

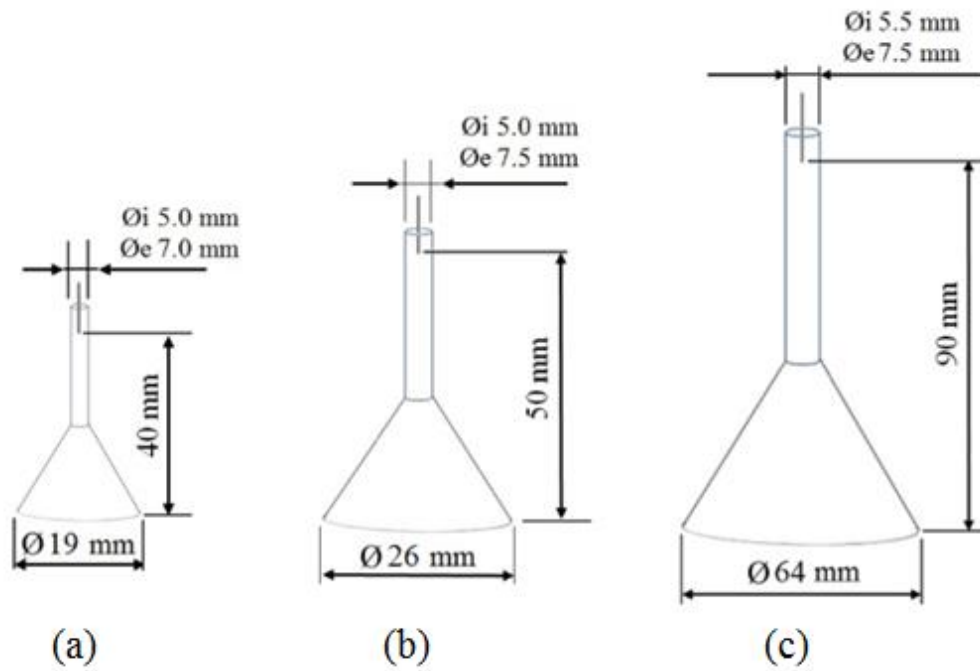
A carga transferida e o formato da curva da corrente foram obtidos através das medidas de tensão sobre um capacitor de 10 nF e um resistor de 47  $\Omega$  disponíveis no laboratório, ligados em série com o circuito do jato. Os dados foram coletados por um osciloscópio digital (Tektronix TDS 3032C, 300 MHz) acoplado a um computador. Os valores de potência média foram determinados através do método da figura de Lissajous (Carga x Tensão), adaptado para modulação em amplitude dos sinais de tensão, reportado anteriormente por Kostov et al. (2015). A amplitude modulada de tensão permite um maior controle da potência dos jatos.

A potência média é a energia total (área da figura de Lissajous) dividida pelo período de repetição ( $T_r$ ) do modo pulsado, conforme Equação 1 (KOSTOV et al., 2015).

$$P = \frac{E_T}{T_r} \quad (1)$$

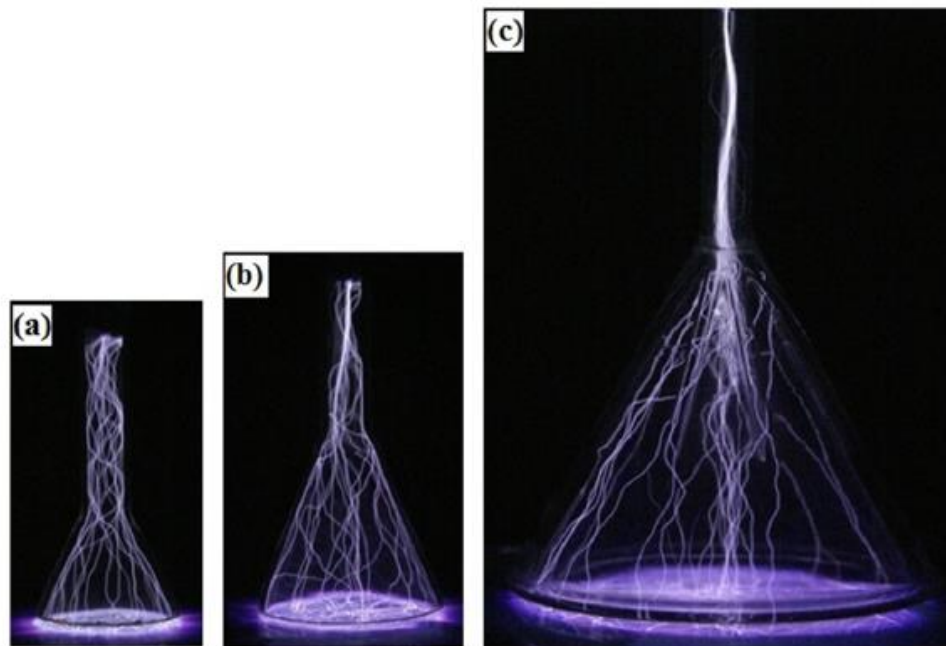
Para o tratamento do PET, foram utilizados três diâmetros diferentes de jatos para o estudo da uniformidade do jato de plasma, sendo eles definidos de acordo com o seu tamanho como jato pequeno ( $\varnothing$  19 mm), jato médio ( $\varnothing$  26 mm) e jato grande ( $\varnothing$  64 mm). Enquanto que, para o tratamento das sementes de girassol foi utilizado apenas o jato médio não obstante pudessem ser aplicados os outros. Na Figura 9 são apresentadas as dimensões de cada jato, e na Figura 10 são mostradas as fotos dos jatos em operação.

Figura 9. Dimensões (a) jato pequeno (b) jato médio e (c) jato grande.



Fonte: Mui et al. (2018).

Figura 10. Fotos dos jatos de plasma em operação (a) jato pequeno (b) jato médio e (c) jato grande.



Fonte: Mui et al. (2018).

Os parâmetros de operação fixos utilizados foram números de ciclos de alta tensão igual a 12, frequência de 25 kHz, fluxo de argônio de 2.0 L/min e a distância do bocal (*nozzle*) para a mesa de vidro de 1 mm. A amplitude da tensão e o período de repetição foram variados para cada tamanho de jato e estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos jatos de plasma.

| Jato    | Diâmetro interno (mm) | Tensão (kVp-p) | Período de repetição Tr (ms) | Potência (W) | Potência por unidade de área (W/cm <sup>2</sup> ) | Tempo de Tratamento (s) | Dose de Energia (J/ cm <sup>2</sup> ) |
|---------|-----------------------|----------------|------------------------------|--------------|---------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Pequeno | 19                    | 20.0           | 3.0                          | 3.4          | 1.20                                              | 20                      | 24.0                                  |
| Médio   | 26                    | 20.0           | 2.2                          | 6.1          | 1.15                                              | 20                      | 23.0                                  |
| Grande  | 64                    | 16.0           | 1.7                          | 10.5         | 0.33                                              | 70                      | 23.1                                  |

Fonte MUI et al. (2018).

### 3.2.1 Tratamentos com jato de plasma

#### 3.2.1.1 Em PET

A aplicação de 3 diâmetros diferentes de jato foi empregada com o intuito de se obter uma maior área de tratamento uniforme. Para isso variou-se o tamanho dos jatos, enquanto que os valores de tensão, período e tempo de tratamento foram modificados para obter dose de energia parecida para os três jatos, conforme apresentado pela Tabela 2.

#### 3.2.1.2 Em sementes de girassol

O jato de plasma utilizado para tratamento de sementes de girassol foi o jato médio, com alguns parâmetros diferentes do estudado no tratamento de PET. No caso, o período de repetição foi alterado para 2 ms, a amplitude de tensão para 24.0 kVp-p e fluxo de argônio para 1.2 L/min. A alteração destes parâmetros foi realizada para deixar o plasma mais uniformemente distribuído visualmente, pois foi averiguado que o volume das sementes alterava a distribuição do plasma dentro do cone.

O estudo dos efeitos do tratamento a plasma nas sementes foi realizado variando-se apenas o tempo de exposição das sementes ao plasma. As amostras foram nomeadas de acordo com suas condições de tratamento, sendo: sementes sem tratamento como controle (CT), e tratadas a plasma nos tempos de 20 s, 40 s, 60 s e 120 s. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para assegurar a reprodutibilidade, o número de sementes utilizadas variou de acordo com o experimento realizado e estão descritos em cada seção da caracterização das sementes.

### 3.2.3 Caracterizações realizadas no PET

#### 3.2.3.1 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no modo “séssil drop” usando um goniômetro Ramé Hart modelo 300 com uma câmera digital de alta resolução conectado a um computador através do software *DROPimage*, localizado no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG-UNESP. Água deionizada foi utilizada como líquido teste e o volume da gota utilizado foi fixado em 1  $\mu$ l, foram depositadas 21 gotas no total ao longo da linha central de cada amostra de PET.

#### 3.2.3.2 Rugosidade com microscopia de força atômica (AFM)

Um microscópio de força atômica foi utilizado para avaliar a rugosidade da superfície das amostras de PET. Em todas as medições o microscópio da marca Shimadzu (SPM-9600), localizado no Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat) da FEG-UNESP, foi operado no modo de contato intermitente (*tapping mode*) com uma taxa de varredura de 0.5 Hz e uma sonda de sílcio Tap 190-G ( $k=48$  N/m). A partir dos perfis topográficos de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , a rugosidade média quadrática (Rms) foi avaliada através do software livre *Gwyddion* 2.5.

### 3.2.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A caracterização química superficial das amostras do PET foi realizada no equipamento XPS Axis Ultra, Kratos Manchester, equipado com uma fonte de raio x monocromadora de Al K $\alpha$  (1486.6 eV) localizado no *Leibniz Institute for Plasma Science and Technology* (INP Greifswald), na Alemanha, após 1 semana do tratamento a plasma.

O Axis Ultra possui uma energia de resolução de 1.0 eV sobre o polímero, a análise XPS é restrita para profundidade de até alguns nanômetros. A componente do pico C1s (285.0 eV) foi utilizada para calibrar a escala de energia. Os resultados foram processados com os softwares CasaXPS 2.3.15 e Origin 7.

### 3.2.4 Caracterizações realizadas nas sementes de girassol

#### 3.2.4.1 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o mesmo equipamento descrito anteriormente no item 4.2.3.1. Água deionizada foi utilizada como líquido teste e o volume da gota foi fixado em 1  $\mu$ l, foram depositadas três gotas em cada semente. Dez sementes foram medidas para cada condição de tratamento, o valor médio e o desvio padrão foram calculados. O envelhecimento das sementes também foi estudado, as sementes foram tratadas e guardadas por um mês, com temperatura e umidade controladas.

#### 3.2.4.2 Absorção de água

O teste da absorção de água foi conduzido medindo-se a massa antes e após a imersão de 10 sementes, por condição, em água destilada durante um tempo de 5h. A cada intervalo de 1h as sementes foram retiradas da água, secas em papel toalha, pesadas por uma balança analítica (Shimadzu AUY220) e em seguida colocadas novamente em imersão na água.

A absorção de água por semente foi calculada de acordo com a Equação 2, adaptado de Zahoranová et al. (2016), onde: MF é a massa fresca e MS é a massa seca.

$$\text{Absorção de água (mg.semente}^{-1}) = \frac{MF - MS}{10} \quad (2)$$

#### 3.2.4.3 Absorção de corante (azul de bromofenol) e microscopia óptica

5 sementes de girassol da condição controle (CT) e tratadas a plasma em 40 s e 120 s foram imersas em azul de bromofenol, um corante utilizado para teste visual qualitativo, com o intuito de verificar a absorção do corante pelas sementes em 24 h de imersão. Após o tempo de imersão, as sementes foram retiradas do corante, secas com papel filtro e cortadas pela metade com uma lâmina de aço inox. Em seguida, as sementes foram fotografadas com um estereoscópio, modelo Stemi 2000 da marca Zeiss, no Laboratório de Microscopia Óptica do LAIMat, na FEG-UNESP.

#### 3.2.4.4 Perda de massa

O ensaio da perda de massa foi realizado através de uma balança analítica (Shimadzu AUY220), onde mediu-se a massa inicial e final de 10 sementes antes e após o tratamento a plasma. A Equação 3 descreve como foi realizado o cálculo da perda de peso por semente de girassol, onde:  $M_f$  é a massa final,  $M_i$  é a massa inicial e  $M_s$  é a média da massa de uma semente sem tratamento, calculado a partir de uma amostragem com 20 sementes ( $\sim 47,95$  mg).

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{M_i - M_f}{10} \times \frac{100}{M_s} \quad (3)$$

#### 3.2.4.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A análise das ligações químicas da superfície da casca da semente foi analisada por um espectrômetro FTIR-ATR da PerkinElmer (Spectrum 100). Os espectros foram adquiridos de  $650 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  com resolução spectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e cada espectro foi obtido a partir

de uma média de 20 *scans*. Foram analisadas 3 sementes para cada condição estudada, o ensaio foi realizado apenas na casca das sementes.

#### 3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Sementes de girassol das condições CT, 40 s e 120 s foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 250 (FEI *Company*), pertencente ao Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMar) da UNESP, em São José dos Campos-SP. A análise foi realizada com o intuito de examinar a casca das sementes e verificar como o plasma afeta a morfologia da mesma.

#### 3.2.4.7 Taxa de Germinação

As sementes de girassol foram germinadas de 2 formas:

**Em papel filtro:** 20 sementes por condição foram espalhadas em uma placa de petri coberta com papel filtro, e colocadas para germinação no escuro por 1 semana com água e temperatura controlada ( $23 \pm 3$  °C). As sementes foram monitoradas diariamente e o número de sementes com emissão da radícula foi anotado. Sendo a taxa de germinação calculada a partir da Equação 4, adaptado de Ling et al. (2014):

$$\text{Taxa de germinação} = \frac{\text{Número de sementes germinadas por dia}}{20} \times 100\% \quad (4)$$

**Em substrato comercial (solo):** 20 sementes por condição foram plantadas no solo em potes e colocadas na estufa de germinação (Figura 11) com iluminação artificial de leds, água e temperatura controlada ( $25 \pm 3$  °C), no Laboratório de Genética Molecular de Plantas da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), Departamento de Biotecnologia. A contagem da germinação das sementes foi realizada só após 7 dias, e a taxa de germinação foi determinada conforme Equação 5, adaptado de Ling et al. (2014):

$$\text{Taxa de germinação} = \frac{\text{Número de sementes germinadas em 7 dias}}{20} \times 100\% \quad (5)$$

Figura 11. Estufa de germinação no Laboratório de Genética Molecular de Plantas da EEL-USP.



Fonte: próprio autor (2020).

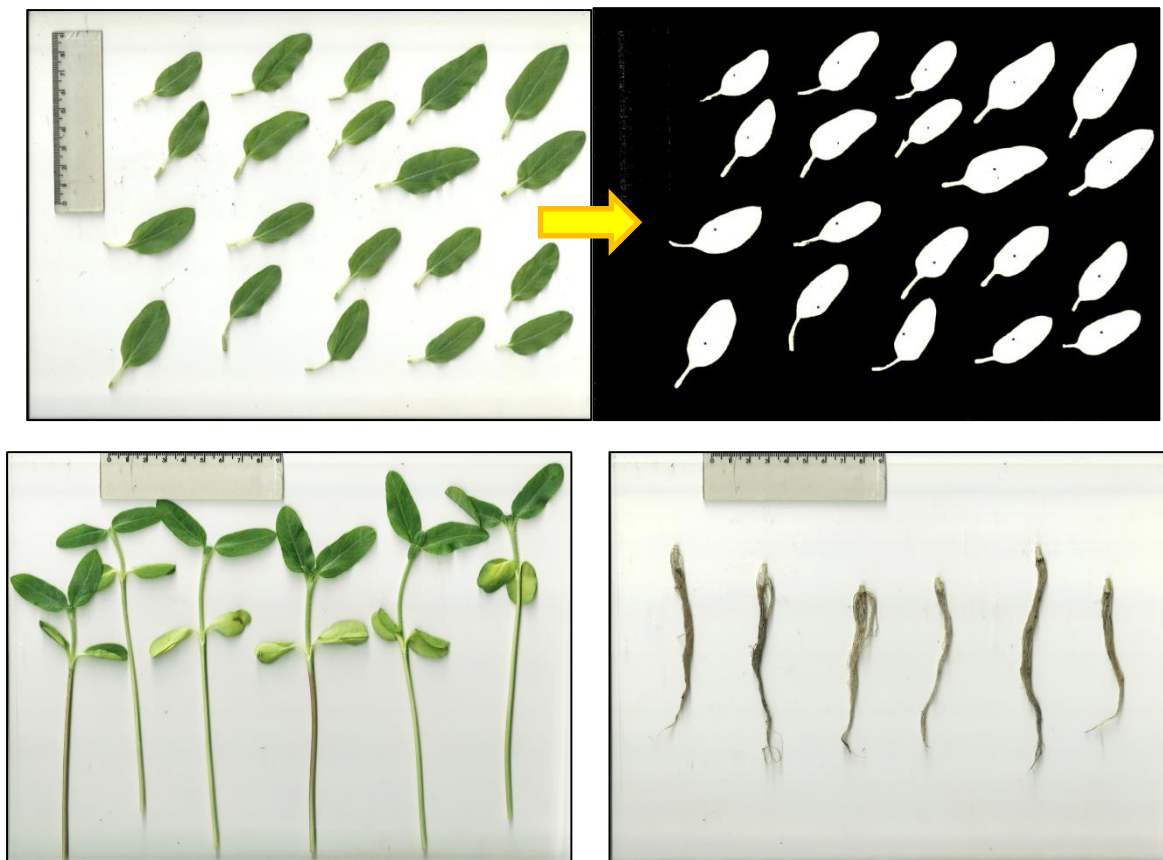
#### 3.2.4.8 Área foliar, comprimento aéreo e da raiz.

Após 3 semanas, as mudas foram retiradas do solo. Dados de área foliar, comprimento aéreo e raiz da planta foram coletados, escaneados e medidos com o software Image J (1.51n).

O Image J é um software de domínio público desenvolvido pela *National Institute of Health* (NIH) em linguagem Java com código aberto, que permite aos usuários modificar e até desenvolver complementos. É considerado o programa de processamento de imagens mais rápido do mundo em linguagem Java (IMAGE J, 2019).

Na Figura 12 são ilustrados exemplos da medição da área foliar, comprimento aéreo e raiz das mudas de girassol.

Figura 12. Exemplos de medição (a) da área foliar, (b) comprimento aéreo e (c) comprimento de raiz.



Fonte: próprio autor (2020).

#### 3.2.4.9 Peso fresco e peso seco.

Medidas de peso fresco e peso seco (conforme linguagem biológica) das mudas de girassol também foram coletados. O peso fresco foi obtido através de uma balança analítica logo após a retirada das mudas do solo, e o peso seco foi determinado após as mudas de girassol permanecerem por 48h numa estufa à 60°C. Entende-se aqui a medida de massa.

#### 3.2.4.10 Análise Estatística

Os dados da taxa de germinação, área foliar, comprimento aéreo, comprimento da raiz, peso fresco e peso seco foram submetidos ao teste da análise de variância (ANOVA) e os valores das médias foram comparadas pelo teste de Tukey com 5% de significância, com o auxílio do software MiniTab v16.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

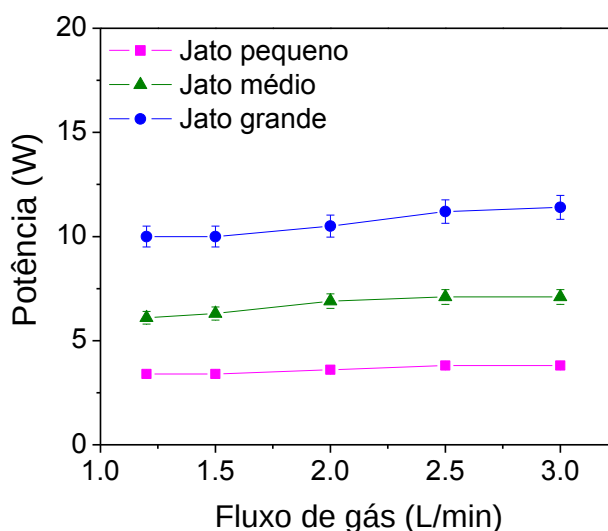
### 4.1 TRATAMENTOS EM PET

#### 4.1.1 Variação do fluxo de gás

Os jatos de plasma convencionais com saída de tubos estreitos são afetados significativamente pelo fluxo de gás. De acordo com Weltmann et al. (2010) a potência da descarga, o tamanho da pluma do jato e o espalhamento do plasma sobre a amostra dependem diretamente do fluxo de gás aplicado no jato de plasma. Com base nessas informações, o estudo da influência da variação do fluxo de argônio foi realizado nos três jatos cônicos com formato de funil utilizados neste trabalho.

Na Figura 13 são apresentados os resultados obtidos da variação do fluxo de gás sobre a potência da descarga para os três jatos.

Figura 13. Variação do fluxo de argônio sobre a potência da descarga para os três jatos.



Fonte: Mui et al. (2018).

Pode-se inferir que a influência do fluxo de gás na potência dos jatos cônicos foi de aproximadamente 10 %. Porém, foram notadas algumas particularidades no funcionamento dos jatos em relação aos diferentes fluxos aplicados. Abaixo de 1,2 L/min todos os jatos eram instáveis, pois os filamentos não se distribuíam uniformemente sobre a amostra de PET.

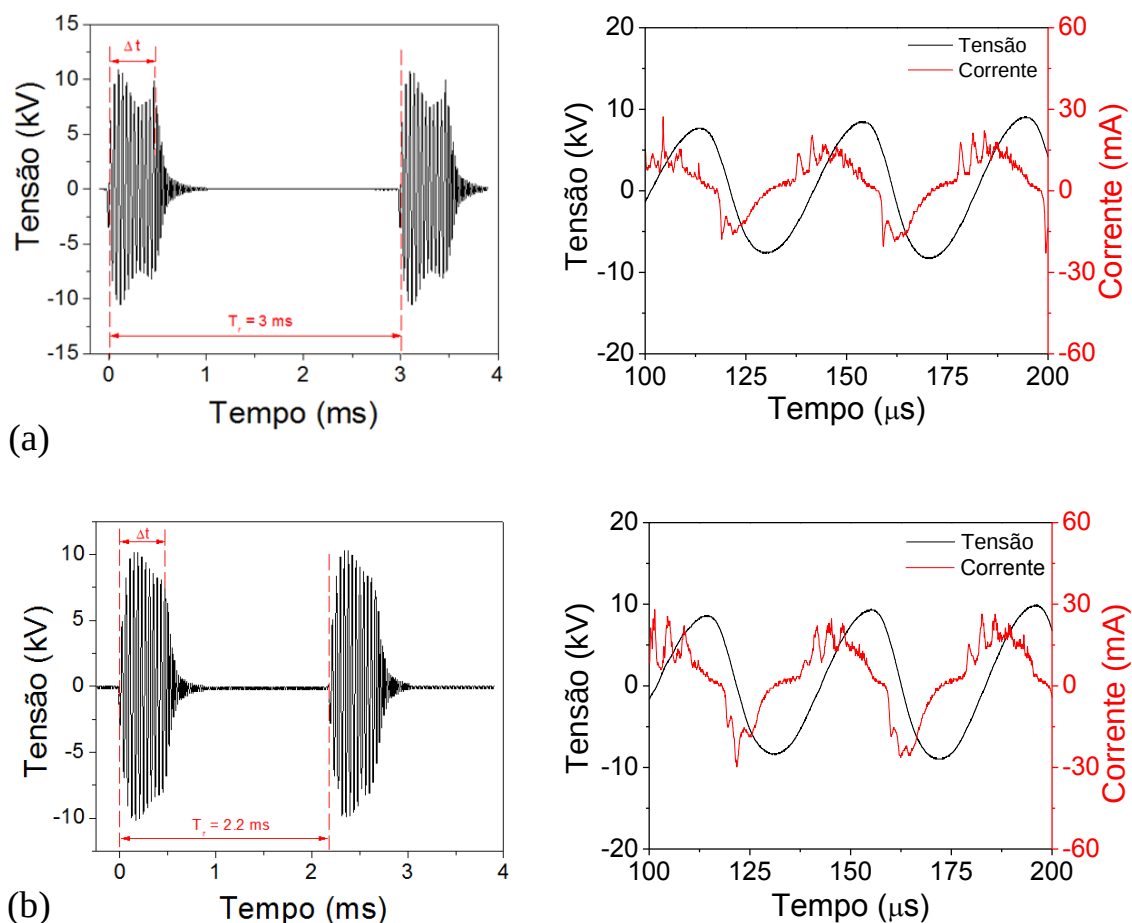
Enquanto que, entre 1,2 L/min e 3,0 L/min foi observado um funcionamento relativamente estável para todos os jatos, com um aumento mínimo da potência da descarga.

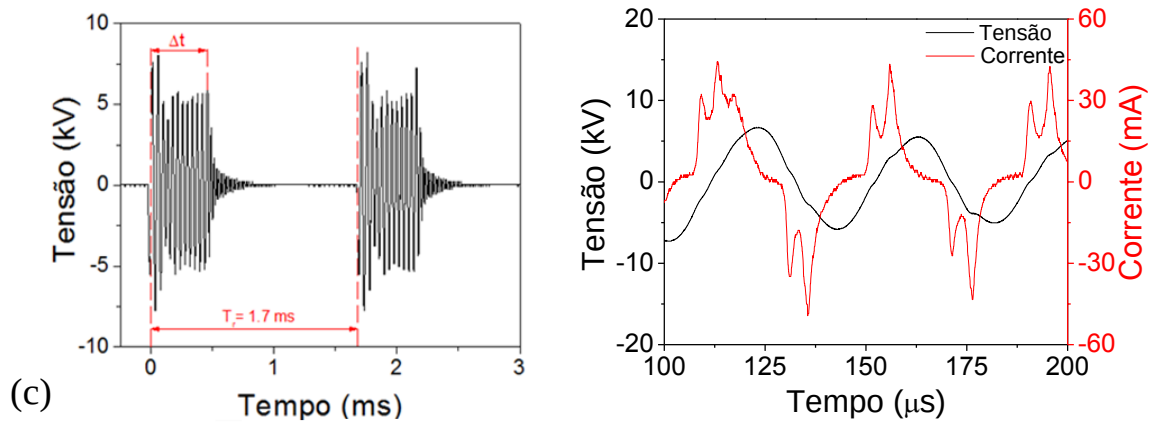
Com base nos resultados obtidos, o fluxo de gás foi fixado em 2,0 L/min para os três jatos, visando o tratamento do PET numa condição mais estável.

#### 4.1.2 Caracterização dos jatos de plasma

Na Figura 14 são apresentadas as formas de onda típicas do sinal de tensão modulada; e da corrente de descarga. Conforme pode ser observado as ondas típicas do sinal de tensão apresentam um período de repetição entre dois grupos de oscilação de alta tensão, conhecido também como modo pulsado ou modo *burst*. Neste trabalho o número de oscilações de alta tensão dentro de um grupo de oscilações foi fixado em 12, enquanto que o período de repetição dos grupos variou de 1.0 ms até 3.0 ms para se atingir a potência de descarga desejada.

Figura 14. Formas de onda típicas do sinal de tensão modulada e da corrente de descarga para (a) jato pequeno (b) jato médio (c) jato grande.





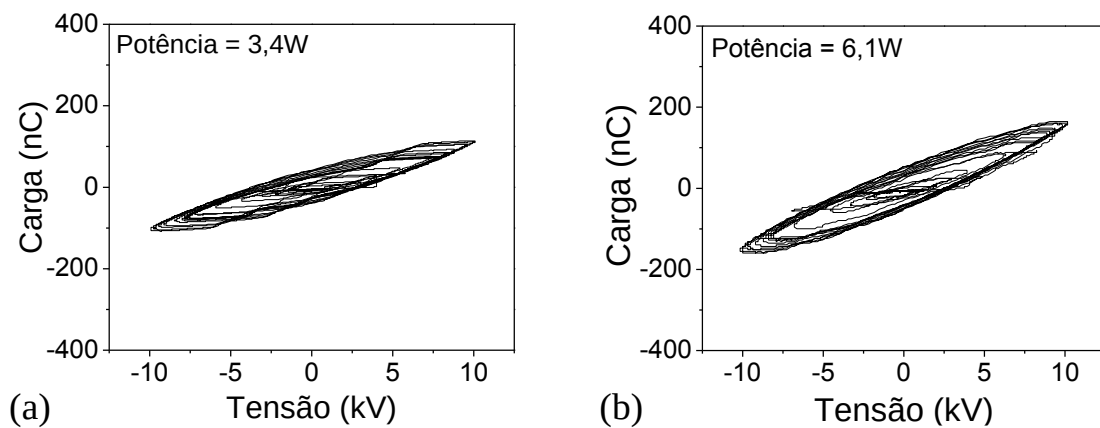
Fonte: próprio autor (2020).

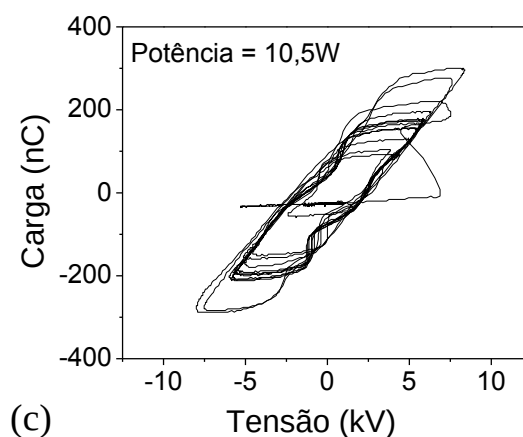
Enquanto que, nos gráfico das formas de onda da corrente de descarga e de tensão retirados em um intervalo de tempo de 100  $\mu\text{s}$ . O sinal de corrente apresenta vários picos de corrente curtos (com mais picos no meio período positivo do que no negativo) sobrepostos a uma corrente capacitiva.

#### 4.1.3 Potência

Na Figura 15 são apresentadas as figuras de Lissajous durante os 12 ciclos de alta tensão para cada jato de plasma (pequeno, médio e grande), respectivamente obtidas.

Figura 15. Figura de Lissajous e potências do (a) jato pequeno, (b) jato médio e (c) jato grande.





Fonte: próprio autor (2020).

Como podem ser observados os três jatos de plasma exibiram figuras de Lissajous semelhantes. A inclinação das figuras variou para cada jato, pois a mesma depende da capacitância que aumenta com o tamanho do jato.

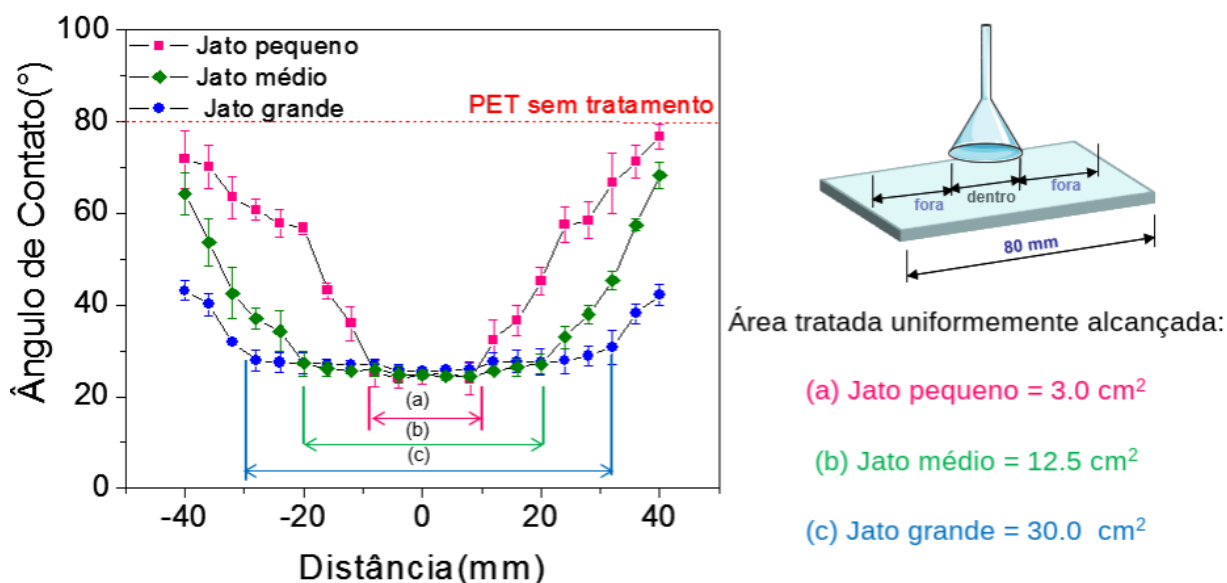
#### 4.1.4 Ângulo de contato

Na Figura 16 estão expostos os resultados das medidas de distribuição de ângulo de contato logo após o tratamento de PET com os três jatos de plasma.

Como pode ser visto na Figura 16, os três jatos de plasma induziram uma diminuição substancial nos valores de ângulo de contato, aumentando assim, a molhabilidade das amostras de PET. Os valores obtidos para o PET tratado a plasma foi de  $\sim 25^\circ$ , enquanto que, os valores para o PET não tratado era cerca de  $80^\circ$ .

Esses valores de ângulo de contato estão em concordância com os resultados relatados na literatura sobre tratamento a plasma em PET (ONYSHCHENKO et al., 2015; VAN DEYNSE et al., 2015).

Figura 16. Ângulo de contato do tratamento de PET com os três jatos de plasma e as respectivas áreas obtidas.



Fonte: Adaptado de Mui et al. (2018).

Pelo fato das doses de energia aplicadas nos três tratamentos a plasmas serem aproximadas, pode-se observar que os valores mínimos de ângulo de contato obtidos para todos os jatos foram similares, a única diferença foi na largura da distribuição radial dos valores de ângulo. O patamar de distribuição dos valores de ângulo de contato foi aproximadamente igual ao diâmetro do cone do jato aplicado, de modo que, as áreas tratadas uniformemente alcançadas foram de 3.0, 12.5 e 30.0 cm<sup>2</sup> para os três jatos, respectivamente.

Estes resultados sugerem que modificando a geometria do bocal do jato de plasma é possível modificar a área de tratamento uniformemente até algumas dezenas de cm<sup>2</sup> em condições de operação viável.

A utilização de jatos de plasma para o tratamento uniforme de grandes áreas ainda é considerado um desafio tecnológico. Alguns autores Onyshchenko, De Geyter e Morent (2017) têm utilizado novos *designs* de jatos, a fim de se melhorar a uniformidade de tratamento do polímero PET. E apesar de relatarem uma redução muito semelhante dos valores de ângulo de contato, a área tratada e a uniformidade obtida por eles foram muito inferiores, quando comparado com os relatados nesta tese.

#### 4.1.5 Rugosidade

Na Tabela 3 são exibidos os valores de rugosidade do polímero para cada condição de tratamento.

Tabela 3. Valores de rugosidade do polímero para cada condição de tratamento.

| Condições      | RMS dentro do funil (nm) | RMS fora do funil (nm) |
|----------------|--------------------------|------------------------|
| Sem tratamento | $1.15 \pm 0.26$          | $1.15 \pm 0.26$        |
| Jato pequeno   | $6.84 \pm 2.08$          | $4.05 \pm 0.95$        |
| Jato médio     | $6.04 \pm 1.33$          | $3.78 \pm 0.76$        |
| Jato grande    | $1.46 \pm 0.26$          | $1.25 \pm 0.51$        |

Fonte: Mui et al. (2018).

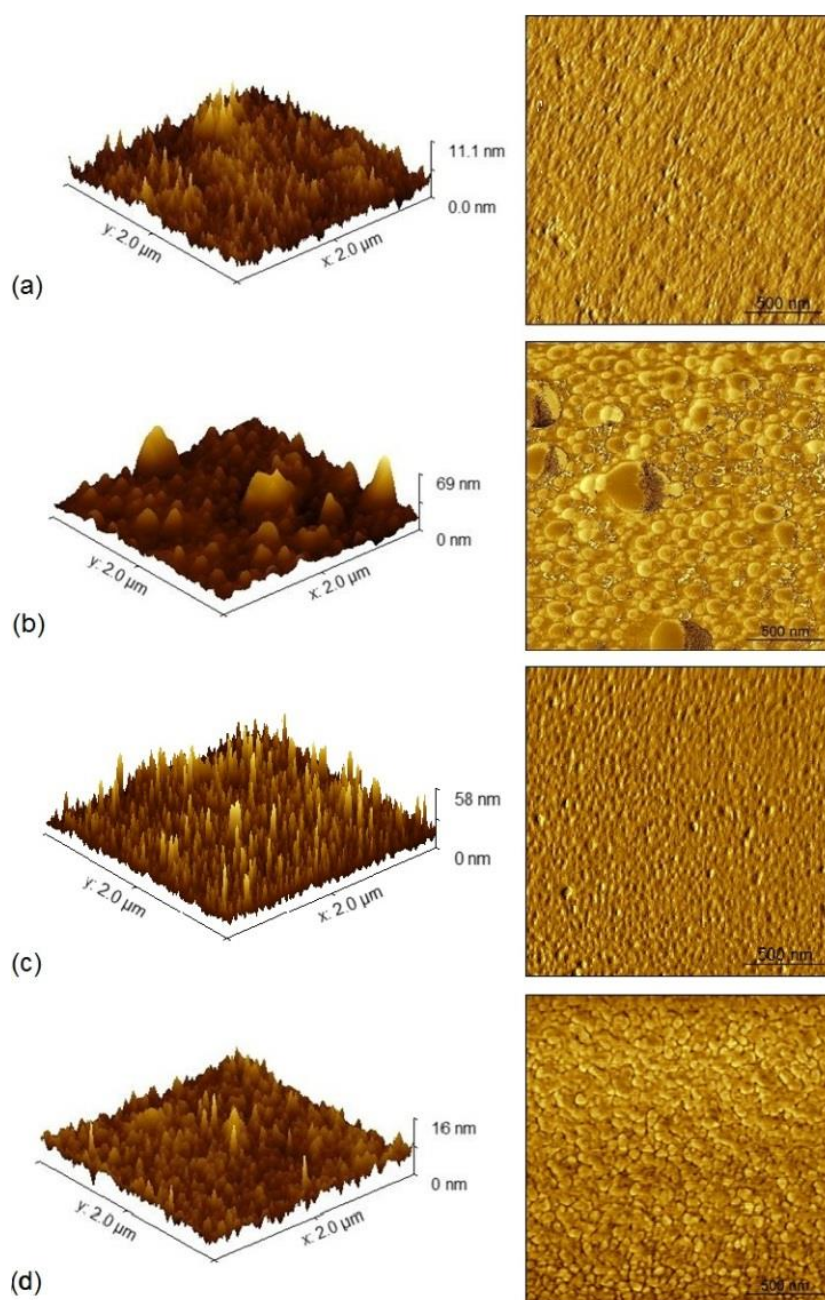
Sabe-se que as espécies ativas geradas pelos plasmas em pressão atmosféricas podem alterar a morfologia e rugosidade de diferentes polímeros (KOSTOV et al., 2014; THOMAS; MITTAL, 2013). Conforme pode ser observado na Tabela 3, os tratamentos a plasma com os três jatos resultaram num aumento da rugosidade do PET, tanto dentro quanto fora do funil (cone do jato).

Comparando os três jatos de plasma, é perceptível uma diferença nos valores de rugosidade. Os maiores valores de rugosidade foram obtidos para as amostras tratadas com o jato pequeno e o jato médio enquanto que, no jato grande foram obtidos valores menores que os outros dois jatos.

Outro ponto importante foi a rugosidade também ter aumentado no lado de fora do funil, isto significa que o tratamento estende-se para fora do cone. Estando em concordância com os resultados obtidos nos valores de ângulo de contato. Comparando os valores de rugosidade com os dados de potência de cada jato, pode-se inferir que a rugosidade do polímero possui uma relação com a potência por unidade de área.

Imagens típicas de AFM da superfície do PET sem tratamento e das tratadas a plasma com o jato pequeno, médio e grande são apresentados na Figura 17, onde são exibidos os mapas de elevação 3D e morfológicos (imagens de deflexão).

Figura 17. Mapas de elevação 3D e morfológicos do AFM (a) controle (b) jato pequeno (c) jato médio e (d) jato grande.



Fonte: próprio autor (2020).

A amostra de PET sem tratamento exibiu uma superfície com vários picos pequenos (Figura 17 a). Em contrapartida, a amostra tratada com o jato de plasma pequeno resultou na formação de estruturas globulares na superfície do polímero, na Figura 17 b. Enquanto que, a amostra tratada com o jato médio apresentou vários picos grandes e uma superfície de

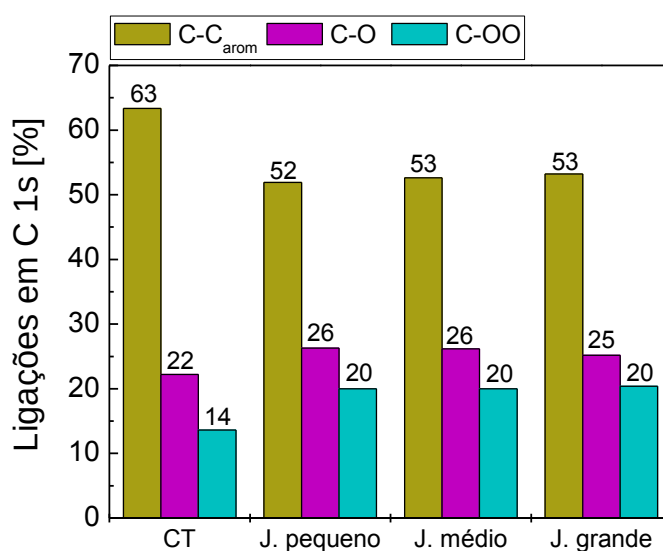
pequenos aglomerados (Figura 17 c). E na amostra tratada com jato de plasma grande foram observadas estruturas globulares pequenas, similares às obtidas no jato de plasma pequeno.

A formação dos nódulos pode ser explicada pela degradação da superfície e formação de fragmentos curtos de polímero altamente oxidados, conhecidos também como, materiais de baixo peso molecular oxidado (*Low Molecular - Weight Oxidized Materials*) (GUIMOND; WERTHEIMER, 2004). Estudos anteriores de Kostov et al. (2014) reportaram este mesmo comportamento para diferentes tipos de polímeros tratados a plasma.

#### 4.1.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O PET sem tratamento apresentou 75,9 % at. de C e 21,9 % at. de O. Foram encontradas contaminações de Cl (~ 2 % at.) e traço de Si. Após os tratamentos a plasma a fração de O na parte central das amostras aumentou de 21,9 % at. para ~ 30 % at. Enquanto que, a fração atômica de C diminuiu para ~ 70 % at. Resultados semelhantes foram obtidos por alguns autores Borcia, Punga e Borcia (2014) e Gao et al. (2017) após tratamentos a plasma em PET, usando diferentes tipos de reatores a plasma. A Figura 18 apresenta as ligações de carbono das amostras de PET tratadas a plasma.

Figura 18. Ligações de carbono das amostras de PET tratadas a plasma



Fonte Mui et al. (2018).

O PET sem tratamento apresentou uma razão  $\sim 0.29$  de O/C. Enquanto que, após os tratamentos a plasma houve um aumento significativo na razão O/C, os valores obtidos foram  $\sim 0.44$  O/C para o jato pequeno e jato médio e  $\sim 0.41$  O/C para o jato grande. De acordo com Borcia, Punga e Borcia (2014) o aumento da razão atômica de O/C sugere que novos grupos contendo oxigênio foram formados no substrato PET após os tratamentos a plasma, explicando o incremento da molhabilidade observada nos dados de ângulo de contato.

As ligações em alta resolução do pico C 1s foram separadas em 4 componentes, sendo: ligações C – C (BE =  $284.7 \pm 0.1$  eV); ligações de C-O (BE =  $286.2 \pm 0.1$  eV); ligações COO (BE =  $288.7 \pm 0.1$  eV) e shake-up em BE = 291.2 eV. Na Figura 18 são apresentadas as ligações de C para as amostras de PET tratadas com os três jatos. Depois dos tratamentos a plasma, foram detectados um aumento de grupos funcionais contendo O na superfície do PET.

Os tratamentos a plasma também resultaram na inserção de pequenas quantidades ( $\sim 1.0 - 1.5$  at.%) de N na superfície do PET. E as contaminações de Cl e Si foram removidas da parte central das amostras de PET tratadas a plasma.

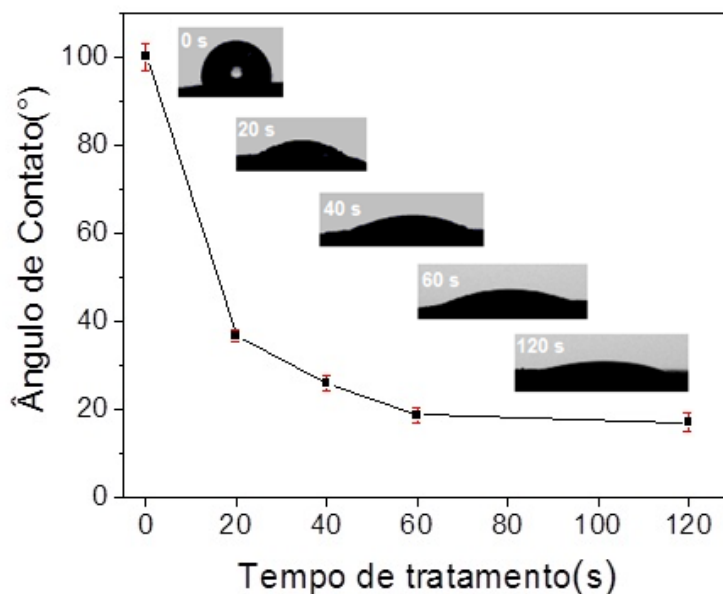
Pode-se inferir que a redução considerável dos valores de ângulo de contato foi causada principalmente pela funcionalização da superfície e incorporação de espécies polares conforme detectado pela análise XPS, ao invés das pequenas mudanças nos valores de rugosidade.

## 4.3 TRATAMENTO EM SEMENTES DE GIRASSOL

### 4.3.1. Ângulo de contato (WCA)

As medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a molhabilidade das sementes de girassol antes e após tratamentos a plasma com um APPJ. Na Figura 19 são apresentados os valores de ângulo de contato obtidos para cada tempo de tratamento e suas respectivas fotos de espalhamento da gota de água deionizada.

Figura 19. Valores de ângulo de contato obtidos e fotos do espalhamento das gotas.



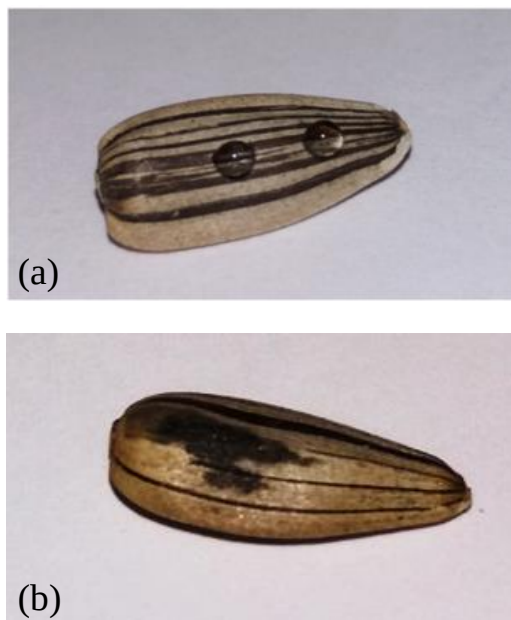
Fonte: próprio autor (2020).

Pode-se notar que as sementes de girassol foram bastante afetadas pelos tratamentos a plasma. As sementes não tratadas apresentaram valores de  $100^{\circ} \pm 3^{\circ}$ , exibindo um caráter hidrofóbico, enquanto que, após o tratamento a plasma das sementes em diferentes tempos de tratamento, observou-se uma diminuição substancial dos valores de ângulo de contato para cerca de  $17^{\circ} \pm 2^{\circ}$ , mostrando que a superfície das sementes tornou-se hidrofílica após os tratamentos à plasma.

Segundo Ling et al. (2014) o aumento da molhabilidade é reflexo das mudanças químicas superficiais e possíveis alteração na rugosidade da casca das sementes ocasionadas pelo tratamento a plasma, modificando assim o seu regime de molhabilidade.

Na Figura 20 são apresentadas fotos da absorção das gotas de água nas sementes de girassol após 1 min de deposição. Nas sementes tratadas a plasma em todos os tempos, a gota foi completamente absorvida após 1 min. Enquanto que, na semente de girassol sem tratamento, as gotas continuaram na superfície.

Figura 20. Absorção de gotas de água. (a) controle sem tratamento (b) tratada a plasma.



Fonte: próprio autor (2020).

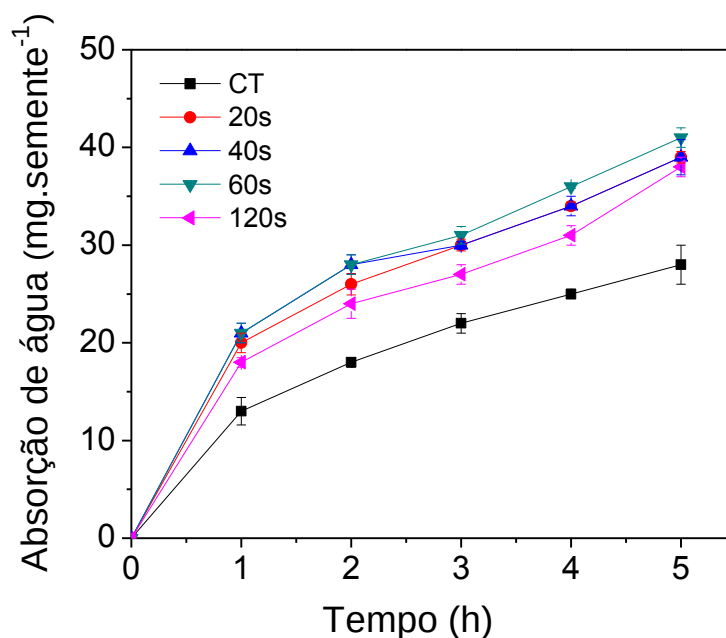
Não foi observado efeito significativo de recuperação hidrofóbica (envelhecimento) das sementes de girassol, mesmo após 1 mês dos tratamentos à plasma, tal comportamento também foi relatado em outros tipos de sementes (lentilha, feijão e pimenta) tratadas por diferentes fontes de plasma pelos autores Bormashenko et al. (2012) e Shapira et al. (2017). A ausência do efeito do envelhecimento pode permitir uma maior vida útil de prateleira das sementes de girassol tratadas à plasma.

#### 4.3.2 Absorção de água

As medidas de absorção de água foram efetuadas para observar e tentar compreender a diferença de comportamento das sementes de girassol sem tratamento e das tratadas a plasma.

A absorção de água é um processo muito importante para a germinação das sementes, pois garante o fornecimento de nutrientes ao embrião germinante e gera energia para o início da germinação (emissão da radícula) e crescimento das mudas (ZAHORANOVÁ et al., 2016). Na Figura 21 são apresentados os valores obtidos de absorção de água das sementes de girassol por tempo de embebição.

Figura 21. Absorção de água das sementes de girassol por tempo de embebição.



Fonte: próprio autor (2020).

É possível notar que as sementes de girassol tratadas a plasma absorveram cerca de 50% mais água do que as sementes não tratadas utilizadas como controle (CT). Esta diferença é mais perceptível após 5 h de embebição na água.

O tempo de tratamento a plasma parece afetar diretamente a absorção de água nas sementes. No entanto, este efeito não parece ser linear. Uma vez que, o maior tempo de tratamento de 120 s foi aquele que absorveu menos água quando comparado com outros tempos de tratamento.

Os resultados de ângulo de contato e da absorção de água estão de acordo, uma vez que após o tratamento a plasma das sementes de girassol, houve um aumento significativo na molhabilidade e, conseqüentemente, as sementes também absorveram mais água.

Zahoranová et al. (2016) registraram comportamento similar em sementes de trigo tratadas a plasma por um reator de descarga por barreira superficial coplanar difuso (DCSBD). Os autores afirmam que a quantidade de água a ser absorvida para a germinação das sementes depende de cada espécie estudada. Os resultados obtidos por eles, com sementes de trigo mostraram que a absorção de água aumentou com o tempo de exposição ao plasma e que a absorção de água foi mais intensa após as primeiras 2 h de embebição.

De acordo com Bormashenko et al. (2012) o aumento da molhabilidade e absorção de água das sementes pode estar associado à oxidação da superfície das sementes após tratamentos a plasma, e na incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio na superfície da sementes.

Por outro lado, Šerá et al. (2008) e Filatova et al. (2014) sugerem que o aumento da molhabilidade e absorção de água pode estar relacionado também às mudanças superficiais da topografia da casca das sementes tratadas a plasma, ocasionadas por ataque ou *etching* da superfície tornando-as assim, mais permeável por água e gás. O processo de *etching* tem um efeito análogo ao método mecânico de escarificação de sementes, no qual são realizadas pequenas escoriações na casca das sementes. Esse método é geralmente utilizado por pequenos agricultores para quebra de dormência e aumento da taxa de germinação de certos tipos de sementes. Porém, o método de escarificação mecânica pode induzir danos e perda de sementes caso a escarificação seja excessiva, não sendo um método viável e reproduzível para plantações em larga escala (SANTOS; MORAES; MATOS, 2004; COSTA; DIARIS; GUIMARÃES, 2017).

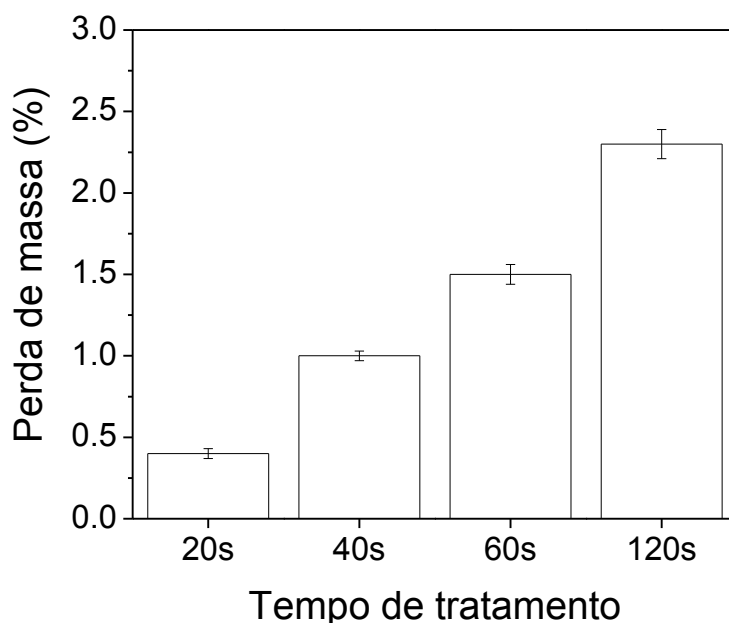
Khamsen et al. (2016a) realizaram um estudo comparando sementes de arroz escarificadas manualmente com sementes de arroz tratadas com um tipo de plasma híbrido. De acordo com os resultados obtidos, a superfície das sementes escarificadas tornou-se mais hidrofílica do que as sem tratamento (controle), porém não foi comparável à molhabilidade alcançada pelas sementes que foram tratadas a plasma. Os valores de ângulo de contato e o tempo de absorção de uma gota de 2  $\mu$ L obtidos para cada condição foram: sementes controle ( $\sim 100^\circ$  e cerca de 30 min para absorção de uma gota), escarificadas manualmente ( $\sim 40^\circ$  e cerca de 25 min para absorção de uma gota) e tratadas a plasma ( $\sim 0^\circ$  cerca de 1 min para absorção de uma gota). Este estudo sugere que a molhabilidade não é determinada apenas pela escarificação ou pelos efeitos do *etching* nas sementes. Depende também da funcionalização da superfície ocasionada pela interação de espécies ativas geradas pelo plasma na superfície das sementes.

#### 4.3.3 Perda de massa

Na Figura 22 são apresentados os resultados das medições de perda de massa para sementes de girassol tratadas a plasma. Como pode ser visto, as sementes tratadas a plasma apresentaram uma perda de massa de cerca de 2,3%. Esta perda de massa pode estar

associada ao efeito de *etching* na superfície da casca das sementes (MENG et al., 2017) e possivelmente também, à dessorção de água por causa de elevadas temperaturas durante o tratamento a plasma (MOLINA et al., 2018).

Figura 22. Valores de perda de massa para sementes de girassol tratadas com jato de plasma.



Fonte: próprio autor (2020).

Os autores Molina et al. (2018) apresentaram um estudo com sementes de flores (*Nasturtium*) avaliando a perda de massa utilizando-se de dois processos distintos. Onde, um grupo de sementes foi tratado a plasma por um reator DBD e outro grupo foi tratado termicamente dentro de uma estufa. O intuito do estudo foi verificar se a temperatura era realmente um fator importante a ser considerado na perda de massa das sementes. Os resultados encontrados pelos autores foram que, após o tratamento térmico à baixas temperaturas (abaixo de 40 °C) a perda de massa nas sementes não foi perceptível, no entanto, em temperaturas mais elevadas (acima de 60 °C) a perda de massa observada foi comparável à obtida pelos tratamentos à plasma cerca de 2,8%. Outro ponto interessante observado foi a diminuição drástica da taxa de germinação das sementes para 0 %, após tratamento térmico em temperaturas mais elevadas (~ 80 °C) com uma perda de massa aproximada de 4,6%, evidenciando que, temperaturas muito elevadas podem danificar as sementes impedindo sua germinação.

No caso das sementes de girassol, como não foi possível medir diretamente a temperatura das sementes durante o tratamento a plasma, a influência da temperatura durante

o tratamento não pode ser desconsiderada, pois temperaturas elevadas poderiam causar dessorção de água e, assim refletir nas medidas de perda de massa das sementes.

Por outro lado, medidas indiretas da temperatura das sementes de girassol foram registradas com um termômetro infravermelho (Minipa MT-395) logo após tratamentos a plasma, e a temperatura máxima obtida para as sementes de girassol foram de  $36,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ .

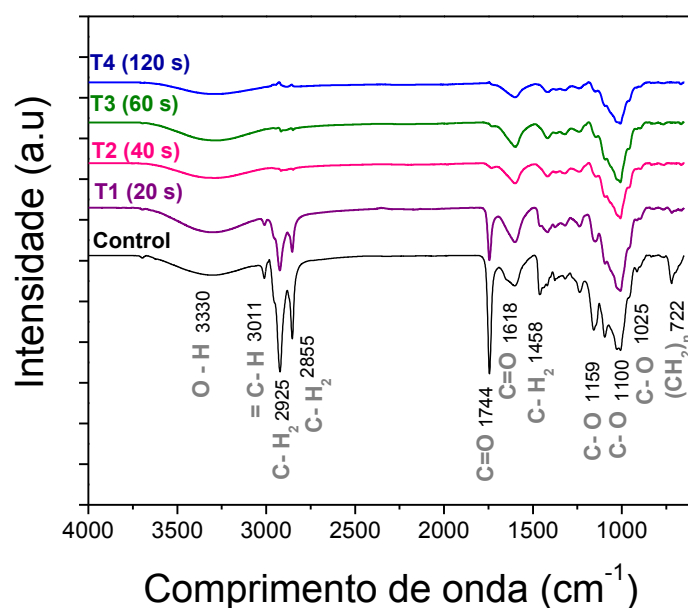
Outra hipótese, do que pode estar ocorrendo é que o plasma pode estar secando as sementes e por isso, as sementes tratadas estariam absorvendo mais água, porém esta hipótese pode ser refutada, pois a perda de massa encontrada para o maior tempo de tratamento em 120 s foi de apenas 2,3% referente ao peso médio de uma semente de girassol, e comparando com os dados de absorção de água as sementes tratadas absorveram cerca de 50% mais água que as sem tratamento a plasma.

#### **4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)**

A técnica de espectroscopia FTIR-ATR foi utilizada para avaliar a superfície das sementes de girassol e seus respectivos grupos funcionais. Na Figura 23 são exibidos os espectros obtidos para cada condição estudada.

As atribuições para cada banda de absorção e seu estado vibracional são descritas a seguir:  $3330\text{ cm}^{-1}$  (O-H alongamento de grupos hidroxila relacionada com as fibras de amido),  $3011\text{ cm}^{-1}$  (=C-H alongamento),  $2925$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  (simétrica e assimétrica  $\text{CH}_2$  alongamento),  $1744\text{ cm}^{-1}$  (C=O alongamento de grupos éster de lipídios e ácidos graxos),  $1618\text{ cm}^{-1}$  (C=O alongamento da banda Amida I),  $1458\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  dobramento de proteínas),  $1159 - 1025\text{ cm}^{-1}$  (C-O alongamento de amido e fibras celulósicas),  $722\text{ cm}^{-1}$  (cis -CH=CH- dobramento fora do plano) (LIANG et al., 2013; STEHFEST; TOEPEL; WILHELM, 2005; EL-BAHY, 2005; SUKKASEM et al., 2015).

Figura 23. Espectros de FTIR- ATR para cada condição.



Fonte: próprio autor (2020).

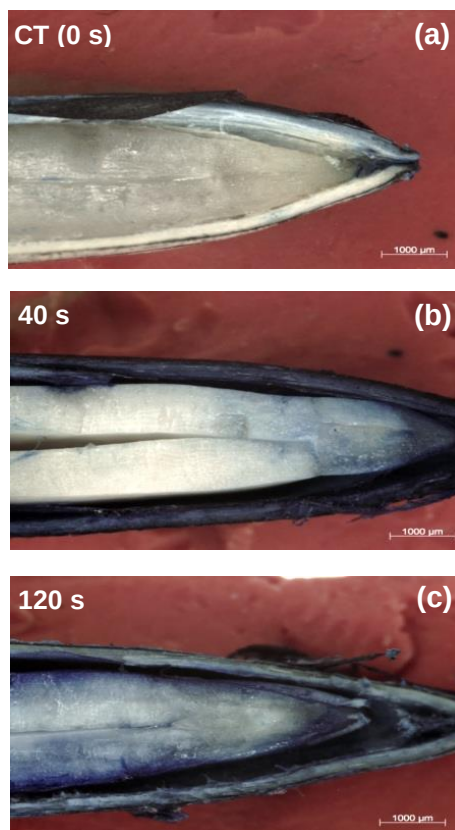
Pode-se notar que existem diferenças nas bandas de absorção entre as sementes tratadas a plasma e as CT sem tratamento. No CT e na condição de 20 s as bandas obtidas são parecidas, pois não há mudanças nos grupos funcionais, exceto pelo (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Porém, a partir da condição tratada em 40 s, algumas ligações químicas foram quebradas (C-H e C=O dos ácidos graxos), enquanto outras foram preservadas.

Com base nos resultados, pode-se inferir que a superfície das sementes de girassol foram modificadas após tratamentos a plasma. Tais mudanças podem estar relacionadas aos efeitos do ataque por *etching* durante o tratamento (WANG et al., 2017), tendo em vista que houve queda da intensidade em algumas bandas e também quebra de algumas ligações químicas. Outro ponto a ser discutido, é que não houve diferença significativa entre os espectros das sementes tratadas em 40 s, 60 s e 120 s, sugerindo que os tratamentos a plasma após 40 s não modificaram mais os grupos funcionais da superfície das sementes de girassol.

#### 4.3.5 Absorção de corante (azul de bromofenol) e microscopia óptica

Na Figura 24 são apresentadas as fotos das sementes de girassol seccionadas após 24h de imersão em corante (azul de bromofenol).

Figura 24. Fotos das sementes de girassol seccionada ao meio após 24h de imersão em corante (a) controle (b) tratada em 40 s e (c) tratada em 120s.



Fonte: próprio autor (2020).

A absorção de corante é um experimento qualitativo utilizado para visualização do processo de permeação da água nas sementes de girassol.

Conforme pode ser observado a partir das fotos das sementes seccionadas, o corante azul de bromofenol teve uma permeação maior, tanto dentro quanto fora, nas sementes tratadas a plasma (Figura 24 b e Figura 24 c), enquanto que, no controle (Figura 24 a) apenas a região exterior da casca foi tingida pelo corante.

Este ensaio complementa os resultados obtidos na absorção de água e comprova os efeitos dos tratamentos a plasma no aumento de molhabilidade nas sementes, facilitando o processo de embebição e permeação da água.

Bormashenko et al. (2015) obteve resultados análogos em sementes de feijão. Neste estudo, os autores realizaram inspeções de hora em hora para verificar a mudança de coloração e constataram claramente que a penetração da água nas sementes tratadas a plasma foi muito mais rápida do que nas sementes sem tratamento.

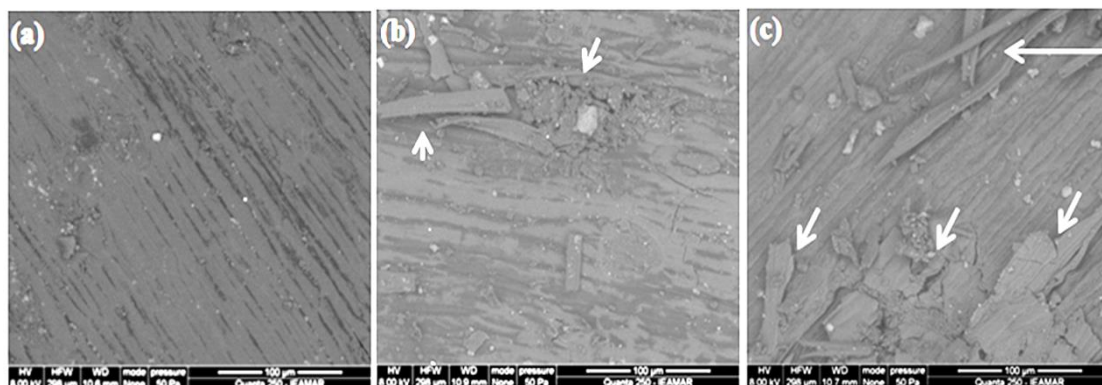
#### 4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a superfície das sementes de girassol.

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias das sementes de girassol não tratadas e tratadas a plasma. Pode-se observar na Figura 25 b e Figura 25 c que o tratamento a plasma modifica a superfície das sementes de girassol, tornando a superfície não uniforme, retirando partes da casca da semente quando comparada com o controle, que tem uma superfície relativamente uniforme (Figura 25 a). As setas brancas indicam as regiões mais afetadas pelo tratamento a plasma.

Pode-se inferir que, conforme o aumento do tempo de exposição das sementes de girassol ao plasma, a superfície das sementes tende a tornar-se não uniforme devido à maior intensidade do *etching* (ataque) na superfície.

Figura 25. Micrografias (1000X) das sementes de girassol (a) controle, (b) tratada em 40 s e (c) tratada em 120 s.



Fonte: próprio autor (2020).

As alterações na superfície das sementes estão associadas ao aumento da molhabilidade, aumento da absorção de água, perda de massa e espectros de FTIR observados após o tratamento a plasma. A destruição parcial da casca das sementes pode ser um dos fatores que facilitaram o acesso da água às sementes e, por conseguinte, um aumento da

absorção de água e molhabilidade. A perda de massa também pode estar associada à perda de material devido ao ataque do plasma à superfície das sementes.

Stolárik et al. (2015), Ji et al. (2016) e Gómez-Ramírez et al. (2017) encontraram resultados semelhantes após tratamentos a plasma em sementes de ervilha, espinafre e quinoa, respectivamente. Os autores constataram que, quanto maior o tempo de exposição das sementes ao plasma, maiores foram às modificações induzidas na superfície das sementes, tal como os resultados obtidos e relatados nesta tese. As mudanças na topografia podem ser atribuídas ao efeito do *etching*, pela interação dos elétrons e íons do plasma com a superfície das sementes e/ou à oxidação da superfície. Nos três casos citados, os autores também constataram mudanças na resposta biológica das sementes, tais como aceleração da germinação, incremento na absorção de água e aumento do crescimento das plantas.

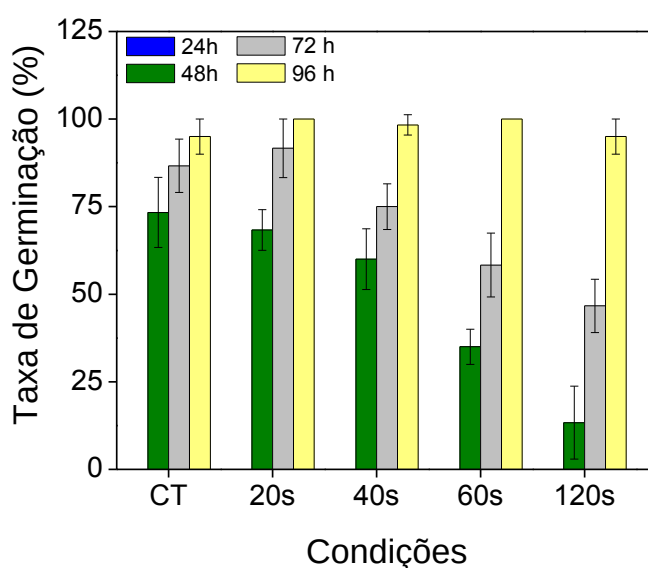
Por outro lado, nos trabalhos dos autores Kitazaki et al. (2014) e Molina et al. (2018), não foram observadas mudanças superficiais significativas após tratamentos a plasma nas sementes de rabanete e de *Nasturtium* (um tipo de flor), respectivamente. Tais variações podem estar associadas aos diferentes tipos de dispositivos a plasma e também às próprias variações biológicas das sementes estudadas. Molina et al. (2018) sugerem que o aumento da absorção de água das sementes *Nasturtium* após tratamentos a plasma pode estar relacionada ao aumento da molhabilidade ocasionada pela incorporação de grupos funcionais na superfície das sementes. Enquanto que, Kitazaki et al. (2014) atribuíram o crescimento das mudas de rabanetes tratadas a plasma ao stress oxidativo causado pelos radicais e/ou efeitos sinérgicos das partículas contida no plasma, o que pode ter levado à formação de giberelinas e auxinas, fitomônios responsáveis pela germinação e crescimento das plantas.

Microfissuras foram observadas na superfície das sementes de girassol não tratadas e tratadas a plasma, tais microfissuras podem ter sido causadas por impactos do manuseio e transporte sendo, portanto, considerada uma característica das sementes estudadas. Estes resultados são contrastantes com os obtidos por Guo et al. (2017), que observaram a formação de trincas na superfície de sementes de trigo após tratamentos a plasma do tipo DBD. O autor relata que após tratamentos a plasma nas sementes de trigo, a superfície da casca apresentou um aspecto menos rugoso e atenuado, provocado pelos efeitos do *etching*, e possivelmente assim, induzindo a ocorrência das trincas. De acordo com o autor, tais trincas promoveram um aumento da absorção de água e permeabilidade de espécies ativas nas sementes, beneficiando assim a germinação das sementes de trigo.

#### 4.3.7 Germinação em placas de petri

Na Figura 26 é apresentada a taxa de germinação das sementes de girassol em placas de petri de 24 h à 96 h. Enquanto que, na Tabela 4 são expostos os valores das taxas de germinação e as suas diferenças estatísticas. Na Figura 27 são apresentadas as fotos da germinação de sementes de girassol em placas de petri em 48 h nas condições: CT, tratadas a plasma em 40 s e em 120 s.

Figura 26. Taxa de germinação em placas de petri das sementes de girassol.



Fonte: próprio autor (2020).

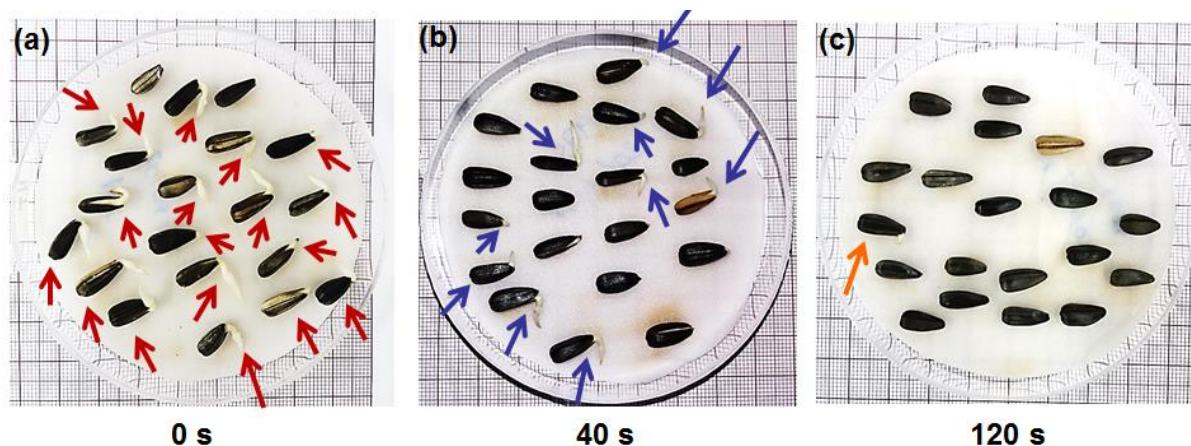
Tabela 4. Diferença estatística da taxa de germinação em placas de petri das sementes de girassol.

| Condições | Germinação (%) |               |               |              |
|-----------|----------------|---------------|---------------|--------------|
|           | 24h            | 48h           | 72h           | 96h          |
| CT        | 0              | 73,3 ± 10,0 a | 86,7 ± 7,5 a  | 95,0 ± 5,0 a |
| 20s       | 0              | 68,3 ± 6,0 a  | 91,0 ± 6,5 a  | 100,0 ± 0 a  |
| 40s       | 0              | 60,0 ± 8,7 a  | 75,0 ± 6,5 ab | 98,3 ± 3,0 a |
| 60s       | 0              | 35,0 ± 5,0 b  | 58,3 ± 9,0 bc | 100,0 ± 0 a  |
| 120s      | 0              | 13,3 ± 10,0 b | 46,7 ± 7,0 c  | 95,0 ± 5,0 a |

\* Diferentes letras minúsculas indicam diferenças estatísticas entre os grupos de tratamento ao nível de 5% de significância, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2020).

Figura 27. Fotos das placas de petri após 48h de germinação, para as condições (a) CT, (b) tratadas em 40 s e (c) tratadas em 120 s.



Fonte: próprio autor (2020).

Conforme pode ser observado, as sementes de girassol não germinaram nas primeiras 24 h em nenhuma das condições de tratamento ou no controle. Porém, a partir das 48 h já é possível verificar uma diferença significativa na taxa de germinação das sementes tratadas a plasma e nas sementes CT. Observando o gráfico da Figura 26, os dados da Tabela 4 e as fotos da Figura 27 percebe-se que o plasma está causando um retardo na germinação das sementes com maiores tempos de tratamento, essa diferença de germinação é mais perceptível nas primeiras 48 h e 72 h. No entanto, essa diferença não é mais perceptível em 96 h.

Uma hipótese que poderia estar relacionada a este caso, seria a absorção demasiada de água das sementes de girassol tratadas a plasma, o que poderia estar causando um atraso na emissão da radícula, visto que no final de 96 h de germinação essa diferença não é mais perceptível, pois a taxa de germinação das sementes tanto das tratadas quanto do controle chegaram num mesmo patamar. Com base nessas informações, pode-se supor que o plasma não causou danos ou avarias relevantes nas sementes, pois não houve diferença significativa da taxa de sementes germinadas ao final. Porém, pode-se inferir que as sementes expostas ao plasma em maiores tempo de tratamento (60 s e 120 s) tiveram uma germinação mais lenta quando comparada com as sementes tratadas em tempos menores (20 s e 40 s) e com as do controle.

No entanto, Gómez-Ramírez et al. (2017) observaram que sementes de quinoa tratadas a plasma de RF, inicialmente em baixos tempos de tratamento de 10 s, apresentaram um

aumento da taxa de germinação das sementes, porém conforme o tempo de tratamento foi aumentado, a taxa de germinação começou a decair. Em 180 s de tratamento, os autores registraram uma queda significativa da taxa de germinação das sementes quando comparado com as sementes tratadas em tempos menores. Outro fato interessante notado foi que nas sementes de quinoa tratadas em tempos elevados, a taxa de germinação das sementes também foi inferior quando comparado com as sementes sem tratamentos algum, tal diferença foi notada somente nos primeiros 8 dias de germinação, após 12 dias essa diferença de germinação não foi mais observada. Ji et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes em sementes de espinafre tratadas com um plasma pulsado de alta tensão.

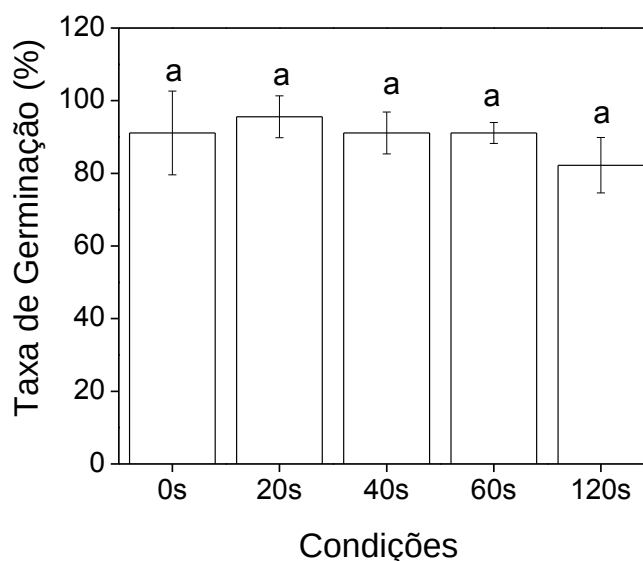
De acordo com Gómez-Ramírez et al. (2017) e Ji et al. (2016), tal efeito observado não depende apenas do tempo de exposição das sementes ao plasma, mas também do tipo de fonte de plasma utilizado e do impacto causado pelo plasma na superfície das sementes. O efeito da diminuição das taxas de germinação observado pode estar associado ao grau de deterioração da superfície das sementes causadas pelo plasma.

Em outro caso, Filanova et al. (2013) reportou a diminuição da taxa de germinação de sementes de trigo tratadas com um plasma de RF em baixa pressão, em tempos de tratamento maiores que 7 min. As sementes controle apresentaram uma taxa de germinação de aproximadamente 92 %, enquanto que, as tratadas a plasma em tempos menores (1 e 5 min) exibiram taxa de germinação de cerca de 95 %, e as sementes que foram tratadas em tempos maiores tiveram apenas cerca de 70 % de germinação. A diminuição da taxa de germinação foi novamente associada aos longos tempos de tratamento, poderem ter danificado a estrutura da casca das sementes, devido ao bombardeamento do plasma, suprimindo assim, a germinação. Resultados de MEV das sementes de trigo mostraram que a superfície mudou drasticamente após tratamento a plasma, apresentando uma superfície erodida.

#### **4.3.8 Germinação em substrato comercial**

Na Figura 28 é exibida a taxa de germinação das sementes de girassol em substrato comercial após 7 dias de plantio.

Figura 28. Taxa de germinação das sementes de girassol em substrato comercial após 7 dias.



\* Letras minúsculas iguais indicam que não houve diferenças estatísticas entre os grupos de tratamento ao nível de 5% de significância, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2020).

Pode-se observar na Figura 28 que não houve diferença significativa da taxa de germinação das sementes de girassol plantadas em substrato comercial após sete dias de plantio.

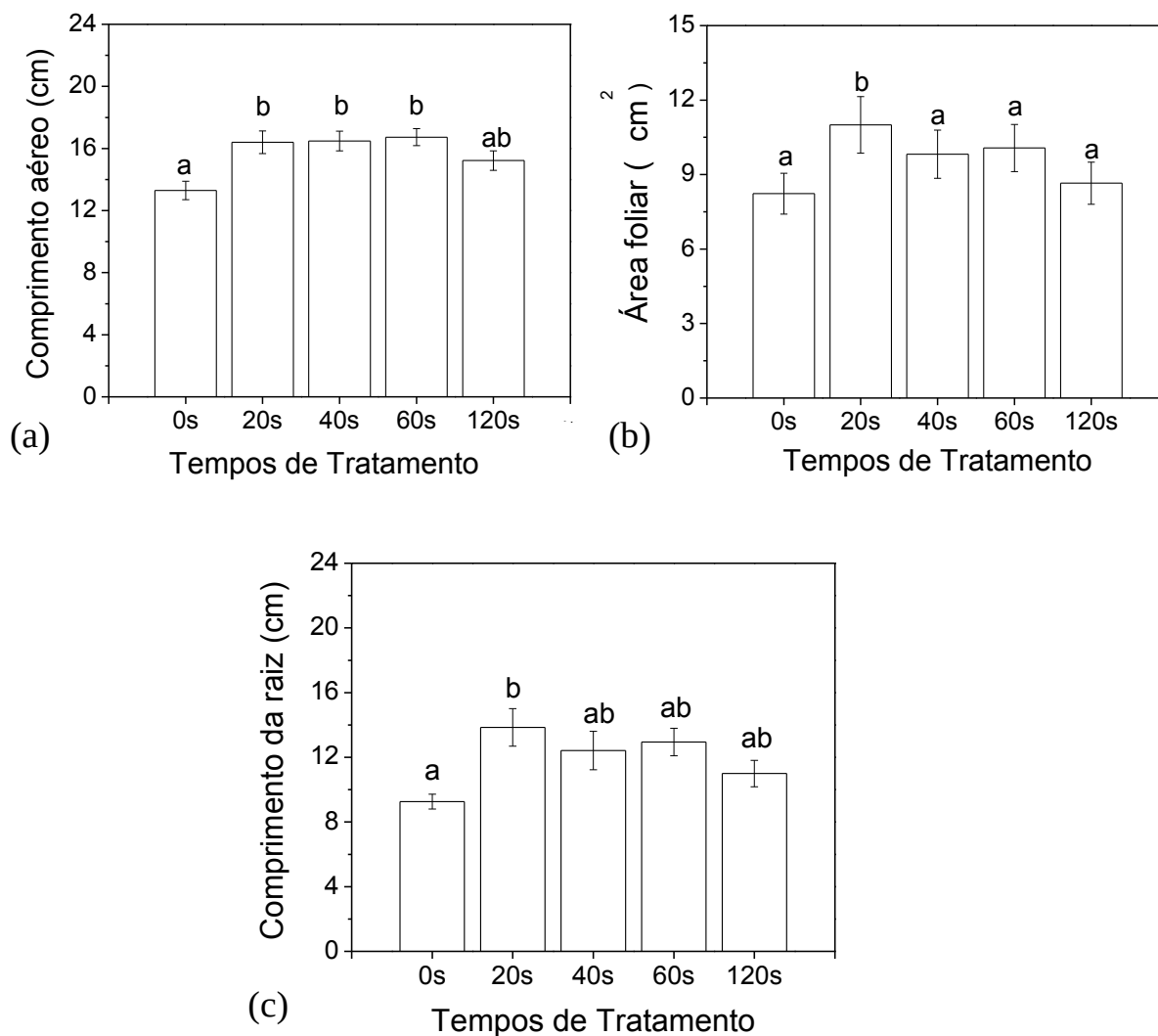
Os resultados são coerentes com os obtidos na germinação em placas de petri em que foram verificados os efeitos do plasma em sementes de girassol tratadas apenas nos primeiros dias da germinação das sementes (48 h e 72 h).

Os efeitos do plasma na germinação das sementes em substrato comercial (solo) não foram perceptíveis, a diferença da taxa de germinação não foi notada. E após os sete dias, quando os dados foram coletados, a taxa de germinação das sementes alcançada em todas as condições e as do controle foram semelhantes.

#### 4.3.9 Taxa de Crescimento

Na Figura 29 são apresentados os dados de comprimento aéreo, área foliar e comprimentos de raiz obtidos a partir do escaneamento das mudas de girassol.

Figura 29. Dados de crescimento das mudas de girassol (a) comprimento aéreo, (b) área foliar e (c) comprimento de raiz.



\* Diferentes letras minúsculas indicam diferenças estatísticas entre os grupos de tratamento ao nível de 5% de significância, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2020).

Na Figura 29 a é possível notar uma diferença significativa do comprimento aéreo das mudas de girassol, das sementes que foram tratadas a plasma em 20 s, 40 s e 60 s quando comparadas com as do controle e as tratadas em 120 s. Houve um aumento de cerca de 25 % do comprimento aéreo das mudas de girassol, cujas sementes foram tratadas a plasma em 20 s, 40 s e 60 s. Isto indica que o plasma apresenta efeitos não só na germinação, mas também no crescimento e desenvolvimento das mudas de girassol.

Na Figura 29 b referente à área foliar das mudas de girassol foi verificado uma diferença significativa apenas nas sementes que foram tratadas em 20 s.

Na Figura 29 c foram apresentados os dados de comprimento de raiz, no qual, apenas a condição tratada em 20 s apresentou diferença significativa (de cerca de 55 %) em relação ao controle. No entanto, um fato que deve ser levado em consideração foi a perda considerável de raízes durante a extração do substrato. Na limpeza do solo, houve perdas de raízes em todas as condições tratadas a plasma e nas do controle também, pelo fato das raízes de girassol apresentarem diversas ramificações laterais junto da raiz principal, dificultando assim, o processo de higienização.

Nos três gráficos apresentados na Figura 29 é possível verificar um mesmo comportamento, no qual, nas extremidades (CT e tratado em 120 s) figuram com valores mais baixos, enquanto que, no centro (tratados em 20 s, 40 s e 60 s) aparecem com valores um pouco mais elevados. Tal comportamento pode ser observado também na taxa de germinação em substrato comercial, no gráfico da Figura 28.

Sadhu et al. (2014) obteve resultados semelhantes de crescimento do comprimento aéreo em sementes de feijão do tipo mungo, tratadas com plasma RF de baixa pressão. Os autores verificaram um aumento de cerca de 30 % do comprimento aéreo das mudas de feijão.

Por outro lado, Filatova et al. (2014) reportou um incremento no comprimento aéreo de mudas de milho ( ~ 10%) e de trigo ( ~ 30%), cujas sementes foram também tratadas por um plasma RF de baixa pressão, enquanto que, em sementes de tremoço (*Lupinus angustifolius*) tratadas com as mesmas condições e tipo de plasma, não apresentaram aumento significativo no crescimento do comprimento aéreo. Os autores descrevem que isso se deve a alta viabilidade das sementes de tremoço quando comparados com a baixa viabilidade das sementes de milho e de trigo.

Em contrapartida, Lotfy (2017) apresentou um estudo no qual sementes de melancia tratadas com um jato de plasma em pressão atmosférica obtiveram mudas com comprimento aéreo e de raiz cerca de 70 % maiores do que as obtidas no controle.

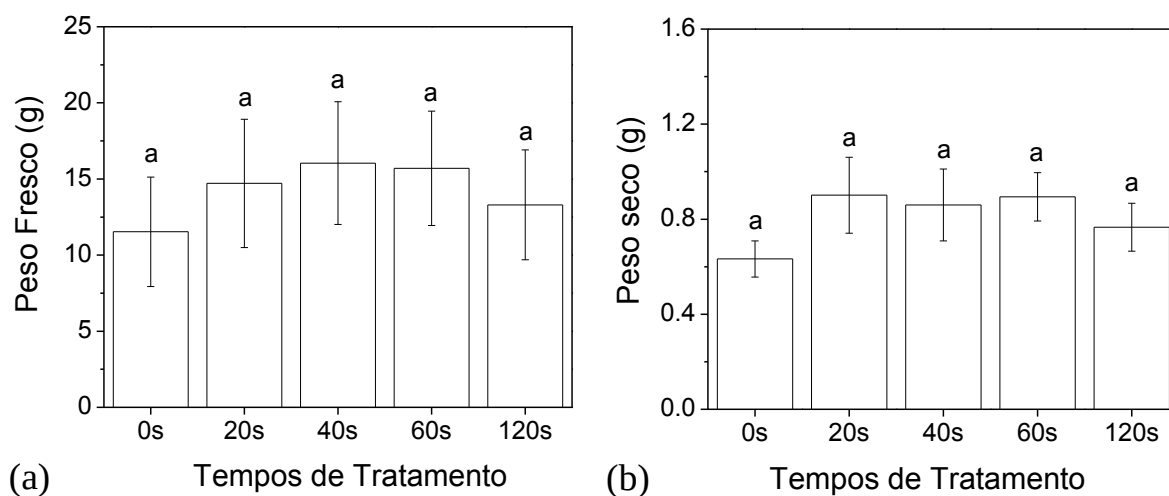
Os mecanismos de como o plasma interage com as sementes e depois influencia no crescimento e desenvolvimento das mudas é um dos tópicos ainda não compreendido em sua totalidade, pois há diversos fatores que devem ser levados em conta e que podem interagir entre si. Um estudo biológico aprofundado de fitormônios e reações fisiológica de cada espécie de sementes é necessário para se obter informações mais relevantes e claras sobre o assunto.

Alguns autores, Ling et al. (2014) e Meng et al. (2017), atribuem o aumento do crescimento das mudas ao incremento da absorção de água, que consequentemente, facilita a permeabilidade de nutrientes em sementes tratadas a plasma. Outros autores (KITAZAKI et al., 2014) sugerem que o crescimento das mudas está associado às interações de espécies ativas (oxigênio e de nitrogênio) e radicais do plasma com as sementes, corroborando para a formação de fitormônios encarregados pela germinação e crescimento das mudas.

Com base nessas informações é possível inferir que o tratamento a plasma influencia também no crescimento e no desenvolvimento das mudas das sementes exposta ao plasma. Porém, para promover um crescimento efetivo, devem-se levar em conta vários atributos, tais como: tempo de tratamento, potência aplicada no plasma e o tipo de semente estudado.

Na Figura 30 são apresentados os dados de peso fresco e peso seco das mudas de girassol.

Figura 30. Dados de (a) peso fresco e (b) peso seco das mudas de girassol.



\* Letras minúsculas iguais indicam que não houve diferenças estatísticas entre os grupos de tratamento ao nível de 5% de significância, de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: próprio autor (2020).

Analisando ambos os gráficos da Figura 30, percebe-se que não houve diferença significativa tanto no peso fresco quanto no peso seco das mudas de girassol coletadas. Esses dados de peso foram realizados com todas as partes das mudas de girassol (folhas, caule e raízes). Uma possível explicação do porquê não houve diferença significativa pode se atrelada às raízes perdidas durante a lavagem, o que pode ter impactado os resultados de peso fresco e

seco. O mesmo comportamento reportado anteriormente nos gráficos das Figuras 28 e Figura 29 pode ser observado nos gráficos de peso fresco e seco.

Dados de peso fresco e peso seco são parâmetros importantes para avaliar a qualidade fisiológica e o crescimento das mudas (MENG et al., 2017; MATRA, 2018).

## 5.0 CONCLUSÕES

Esta tese foi dividida em duas partes, sendo a primeira parte referente ao estudo da modificação superficial do polímero PET com três jatos cônicos de diferentes diâmetros, que teve como objetivo a verificação da uniformidade do tratamento a plasma com os jatos cônicos. Para isso, foram realizadas as caracterizações dos três jatos de plasma e os parâmetros de tratamento foram determinados para que os três jatos tivessem doses de energia com valores semelhantes.

Após tratamentos a plasma, foi verificada uma diminuição considerável dos valores de ângulo de contato das superfícies de PET tratadas com os três jatos, atingindo um patamar mínimo similar para os três jatos de  $\sim 25^\circ$ . A área de tratamento uniforme alcançada para cada jato de plasma foi de  $3.0 \text{ cm}^2$  (jato pequeno),  $12.5 \text{ cm}^2$  (jato médio) e  $30.0 \text{ cm}^2$  (jato grande). Ou seja, alterando-se a geometria do bocal do jato de plasma foi possível modificar a área de tratamento uniforme obtida.

Através da análise topográfica da superfície do PET foi possível verificar um aumento da rugosidade, tanto dentro quanto fora do funil (cone do jato), após tratamentos a plasma com os três jatos. Além disso, foi notada uma relação entre a potência por unidade de área aplicada com os valores de rugosidade. Outra questão encontrada foi a extensão do tratamento a plasma para fora do cone, devido à rugosidade também ter aumentado fora da área do cone, enquanto que, na análise das mudanças químicas superficiais do PET realizada por XPS foi verificado um aumento da fração de O e da razão O/C, com a incorporação de pequenas quantidades N e remoção das contaminações de Cl e Si das partes centrais das amostras tratadas a plasma com os três jatos. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que a redução considerável dos valores de ângulo de contato foi causada principalmente pela funcionalização da superfície e incorporação de espécies polares conforme detectado pela análise XPS, ao invés das mudanças nos valores de rugosidade encontrados que são menores que uma dezena de nanômetros.

Baseado nos resultados obtidos pode-se inferir que o jato de plasma cônico foi eficiente para aumentar a área de tratamento (cerca de  $\sim 30 \text{ cm}^2$  para o jato grande) e também na obtenção de uma superfície de tratamento uniforme com condições de operação viável (baixo fluxo de gás e utilizando argônio como gás de trabalho). Estes resultados oferecem uma visão sobre como mudar a geometria do bocal do jato de plasma pode melhorar significativamente a uniformidade do tratamento e aumentar a área tratada do polímero PET.

As sementes de girassol tratadas a plasma apresentaram um aumento substancial da molhabilidade pela diminuição dos valores de ângulo de contato, um incremento significativo na absorção de água e corante, uma perda de massa relativa, alteração de algumas bandas e ligações superficiais e modificação topográfica das sementes tornando-as não uniforme devido ao *etching* (ataque) na superfície. Na germinação em placas de petri foi constatado um retardo na germinação apenas nos primeiros dias das sementes tratadas em 60 s e 120 s, enquanto que, na germinação em substrato essa diferença não foi notada. Na taxa de germinação foram obtidos resultados significativos no comprimento aéreo e no comprimento de raiz. Porém, devido à uma considerável perda de raízes os resultados de peso fresco e peso seco podem ter sido afetados. No geral, os dados da taxa de crescimento das mudas de girassol apresentaram um mesmo comportamento, apesar de nem todos os resultados obtidos terem uma diferença significativa.

O jato de plasma cônico utilizado nesta tese foi capaz de modificar a germinação, crescimento e desenvolvimento das sementes de girassol. Tal efeito foi obtido possivelmente devido ao aumento da absorção de água e molhabilidade das sementes, desencadeada pelas mudanças superficiais (incorporação de grupos funcionais) e topográficas das sementes de girassol, conforme análise de MEV e FTIR-ATR, o que provavelmente facilitou a permeabilidade de nutrientes e a ativação de diversas reações fisiológicas.

Em relação ao retardo na germinação em placas de petri verificado apenas nas primeiras 96 h, pode estar relacionado a uma absorção demasiada de água das sementes de girassol tratadas a plasma, o que poderia estar causando um atraso na emissão da radícula. Pode-se supor que o plasma não causou danos permanentes nas sementes, pois não houve diferença significativa da taxa de sementes germinadas ao final.

O aumento do comprimento aéreo e do comprimento de raiz observados reforça o conceito de que os efeitos do tratamento a plasma estendem-se até a fase de desenvolvimento das mudas. Porém, para promover um crescimento efetivo devem-se levar em conta vários atributos, tais como: tempo de tratamento, potência aplicada no plasma e o tipo de semente estudado.

Por fim, conclui-se que a utilização de três jatos cônicos com diferentes diâmetros foram efetivos para se obter um área de tratamento uniforme com algumas dezenas de cm<sup>2</sup> de dimensão no PET. Além disso, o jato cônico foi capaz de modificar a germinação, crescimento e desenvolvimento das sementes de girassol. Os ensaios de caracterização físico-químico e superficiais das sementes de girassol deram uma ideia de como se ocorre à

interação do plasma com as sementes de girassol. Porém, análises biológicas mais aprofundadas, tais como fitormônios, proteínas e nutrientes são necessárias para se compreender melhor os mecanismos de interação entre os dois.

## **SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Aplicação em campo: cultivar as sementes de girassol tratadas e não tratadas em um lote de terra e verificar os efeitos num ambiente hostil (sem controle de água, solo e temperatura).
- Uma análise mais efetiva das respostas biológicas das sementes de girassol tratadas a plasma. Estudo da modificação de fitormônios, proteínas e nutrientes de sementes tratadas a plasma.
- Estudo do tratamento de outros tipos de sementes e comparação dos resultados obtidos com das sementes de girassol.
- Utilizar água ativada a plasma (PAW) para regar sementes de girassol e realizar um estudo comparativo dos tratamentos com o jato de plasma.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, S.P. **Uso de politereftalato de etileno (PET) como agregado em peças de concreto para pavimento intertravado**. 2016. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.
- ALVES, E. U. *et al.* Ácido sulfúrico superação da dormência de unidade de dispersão de juazeiro (*Zizyphus joazeiro* Mart.). **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 187–195, 2006.
- AHN, C.; GILL, J.; RUZIC, D. N. Growth of plasma-treated corn seeds under realistic conditions. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2019.
- ARAÚJO, P. C. *et al.* O ácido giberélico acelera a emergência de sementes de juazeiro. **Horticultura Brasileira**, Recife, v. 27, n. 2, p. 564–568, 2009.
- ARPAGAU, C.; OBERBOSSEL, G.; ROHR, P.R.V. Plasma treatment of polymer powders from laboratory research to industrial application. **Plasma Process Polymer**, Weinheim, v.15, p. 1-60, 2018.
- BARDOS, L.; BARANKOVA, H. Cold atmospheric plasma: sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, Zürich, v.518, p. 6705–6713, 2010.
- BORCIA, C.; PUNGA, I. L.; BORCIA, G. Surface properties and hydrophobic recovery of polymers treated by atmospheric-pressure plasma. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 317, p. 103–110, 2014.
- BORMASHENKO, E. *et al.* Cold Radiofrequency Plasma Treatment Modifies Wettability and Germination Speed of Plant Seeds. **Scientific Reports**, London, v. 2: 741, p. 3–10, 2012.
- CALDEIRA, C. M. **Testes rápidos para avaliação da qualidade de sementes de girassol**. 2010. 87f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2010.
- CARPEN, L.G. *et al.* The effect of argon/oxygen and argon/nitrogen atmospheric plasma jet on stored products pests. **Romanian Journal of Physics**, Bucharest, 64, v. 503, p. 1–13, 2019.
- COSTA, C. H. M.; DIARIS, K. B.; GUIMARÃES, T. M. Dormência de sementes de Jatobá. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Garça, v. 30, n.1, p. 44–52, 2017.
- D'AGOSTINO, R. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**. Academic Press Inc. 528 p. San Diego, 1990.

DUBUC, A *et al.* Use of cold-atmospheric plasma in oncology: a concise systematic review. **Ther Adv Med Oncol.**, London, v. 10, p. 1–12, 2018.

EL-BAHY, G. M. S. FTIR and Raman spectroscopic study of fenugreek (*Trogonella foenum graecum L.*) seeds. **Journal of Applied Spectroscopy**, New York, v. 72, n. 1, p. 106–110, 2005.

EMBRAPA. **Girassol**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/girassol>  
Acesso em: 15 nov. 2019.

FENG, J. *et al.* Effects of cold plasma treatment on alfalfa seed growth under simulated drought stress. **Plasma Science and Technology**, Beijing, v. 20, n. 3, 2018.

FREEPIK. **Diagrama ciclo de vida do girassol**.

Disponível em: [https://br.freepik.com/vetores-premium/diagrama-mostrando-o-ciclo-de-vida-do-girassol\\_1296925.htm](https://br.freepik.com/vetores-premium/diagrama-mostrando-o-ciclo-de-vida-do-girassol_1296925.htm)

Acesso em: 20 julho 2019.

FILATOVA, I. I. *et al.* Effect of RF plasma treatment on the germination and phytosanitary state of seeds. **Journal of Applied Spectroscopy**, New York, v. 81, n. 2, p. 256–262, 2014.

FILATOVA, I. I. *et al.* Plasma seeds treatment as a promising technique for seed germination improvement. **31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases · ICPIG**, p. 1-4, Granada, 2013.

FRIDMAN, G. *et al.* Applied plasma medicine. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 5, n. 6, p. 503–533, 2008.

GAO, M. *et al.* Modification of polyethylene terephthalate (PET) films surface with gradient roughness and homogenous surface chemistry by dielectric barrier discharge plasma. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 689, p.179–184, 2017.

GENEAU-SBARTAI, C. *et al.* Sunflower cake as a natural composite: composition and plastic properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.56, p.11198–11208, 2008.

GÓMEZ-RAMÍREZ, A. *et al.* Surface chemistry and germination improvement of Quinoa seeds subjected to plasma activation. **Scientific Reports**, London, v.7, p. 1–12, 2017.

GOOGLE ACADÊMICO. **Plasma Treated Seeds**

Disponível em:

[https://scholar.google.com.br/scholar?hl=en&as\\_sdt=0%2C5&q=%E2%80%9Cplasma+treated+seeds%E2%80%9D+&btnG=](https://scholar.google.com.br/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=%E2%80%9Cplasma+treated+seeds%E2%80%9D+&btnG=)

Acesso em: 25 nov. 2019.

GORBANEV, Y. *et al.* Applications of the cost plasma jet: more than a reference standard. **Plasma**, Basel, v. 2, n. 3, p. 316–327, 2019.

GUIMARÃES, I.P. *et al.* Double barrier dielectric plasma treatment of *leucaena* seeds to improve wettability and overcome dormancy. **Seed Science & Technology**, Bassersdorf, v. 3, p. 526–530, 2015.

GUIMOND, S.; WERTHEIMER, M. R. Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 94, n. 3, p. 1291–1303, 2004.

GUO, Q. *et al.* Improvement of Wheat Seed Vitality by Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment. **Bioelectromagnetics**, New York, v. 39, p. 120–131, 2018.

HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 208, n. 1-4, p. 281–286, 2003.

IMAGE J. **Features**. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/features.html>  
Acesso em: 15 out. 2019.

JI, S. H. *et al.* Effects of high voltage nanosecond pulsed plasma and micro DBD plasma on seed germination, growth development and physiological activities in spinach. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 605, p. 117–128, 2016.

JIANG, J. *et al.* Effect of seed treatment by cold plasma on the resistance of tomato to *Ralstonia Solanacearum* (bacterial wilt). **PLoS ONE**, San Francisco, v. 9, n. 5, p.1-6, 2014.

KEIDAR, M.; YAN, D.; SHERMAN, J.H. **Cold plasma cancer therapy**. Iop Concise Physics, 98p, Washington, 2019.

KHAMSEN, N. *et al.* Rice (*Oryza sativa L.*) Seed sterilization and germination enhancement via atmospheric hybrid nonthermal discharge plasma. **ACS Applied Materials and Interfaces**, New York, v. 8, n. 30, p. 19268–19275, 2016 a.

KHAMSEN, N. *et al.* Organic and bio material surface modification via corona discharge induced atmospheric-cold plasma. **Procedia Computer Science**, Amsterdam, v. 86, p. 325–328, 2016 b.

KITAZAKI, S. *et al.* Plasma induced long-term growth enhancement of *Raphanus sativus* L. using combinatorial atmospheric air dielectric barrier discharge plasmas. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 14, p. S149–S153, 2014.

KOSTOV, K. G. *et al.* Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 314, p. 367–375, 2014.

KOSTOV, K. G. *et al.* Study of cold atmospheric plasma jet at the end of flexible plastic tube for microbial decontamination. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 12, p. 1383–1391, 2015.

KUSANO, Y. Atmospheric pressure plasma processing for polymer adhesion: A review. **Journal of Adhesion**, Abingdon, v. 90, n. 9, p. 755–777, 2014.

LAI, J. *et al.* Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 10, p. 3375–3379, 2006.

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

LAROUSSI, M. Plasma medicine: a brief introduction. **Plasma**, Basel, v.1, p. 47–60, 2018.

LEDO, S. *et al.* Efeito do tamanho da semente, do substrato e pré- tratamento na germinação de sementes de pupunha Effect of size seed , substrate and dormancy breaking methods on the germination of peach palm seeds. **Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 33, p. 29–32, 2002.

LIANG, P. *et al.* The use of fourier transform infrared spectroscopy for quantification of adulteration in virgin walnut oil. **Journal of Spectroscopy**, Cairo, v. 1, n. 1, 2013.

LING, L. *et al.* Effects of cold plasma treatment on seed germination and seedling growth of soybean. **Scientific Reports**, London, v. 4, n. 1, p. 1–7, 2014.

LOTIFY, K. Effects of cold atmospheric plasma jet treatment on the seed germination and enhancement growth of watermelon. **Open Journal of Applied Sciences**, Stanford, v.7, n.12, p. 705–719, 2017.

LU, X.P. *et al.* **Nonequilibrium atmospheric pressure plasma jets fundamentals, diagnostics, and medical applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019, 424 p.

LU, X.; LAROUSSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, Bristol, v.21, n.034005, p. 1–17, 2012.

MALDONADO-ARCINIEGAS, F. *et al.* An evaluation of physical and mechanical scarification methods on seed germination of *Vachellia macracantha* (Humb. & Bonpl. ex Willd.) Seigler & Ebinger. **Acta Agronómica**, Palmira, v. 67, n. 1, 2018.

MATRA, K. Atmospheric non-thermal argon-oxygen plasma for sunflower seedling growth improvement. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 57, n. 1, 2018.

MATSUSAKA, S. Control of particle charge by atmospheric pressure plasma jet (APPJ): a review. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 30, n. 12, p. 2851–2858, 2019.

MENG, Y *et al.* Enhancement of germination and seedling growth of wheat seed using dielectric barrier discharge plasma with various gas sources. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Tallahassee, v. 37, p.1105–1119, 2017.

MIHAI, A. L. *et al.* Positive effect of non-thermal plasma treatment on radish seeds. **Romanian Reports in Physics**, Bucharest, v. 66, n. 4, p. 1110–1117, 2014.

MILDAŽIENĖ, V. *et al.* Treatment of common sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds with radio-frequency electromagnetic field and cold plasma induces changes in seed phytohormone balance, seedling development and leaf protein expression. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

MISRA, N.N.; SCHLÜTER, O.; CULLEN, P.J. **Cold plasma in food and agriculture: fundamentals and applications**. Academic Press, United Kingdom, 380 p., 2016.

MOLINA, R. *et al.* Influence of irrigation conditions in the germination of plasma treated Nasturtium seeds. **Scientific Reports**. London, V. 8:16442. October, p. 1–11, 2018.

MUI, T.S.M *et al.* Polyurethane paint adhesion improvement on aluminium alloy treated by plasma jet and dielectric barrier discharge. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Leiden, v. 30, n. 2, p. 218–229, 2016.

MUI, T.S.M *et al.* Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface & Coatings Technology**, Amsterdam, v. 352, p. 338–347, 2018.

NAÇÕES UNIDAS. **Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**.

Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/ods2/>

Acesso em: 15 nov. 2019.

NUR, M. *et al.* Study of an atmospheric pressure plasma jet of argon generated by column dielectric barrier discharge. **Journal of Physics: Conference Series**, London, v. 776, n. 1, p. 1-6, 2016.

ONYSHCHENKO, I. *et al.* Local analysis of pet surface functionalization by an atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 12, n. 5, p. 466–476, 2015.

ONYSHCHENKO, I.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Improvement of the plasma treatment effect on PET with a newly designed atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 14, n. 8, p.1-15, 2017.

PAWLAT, J. Atmospheric pressure plasma jet for decontamination purposes. **The European Physical Journal Applied Physics**, Les Ulis, v.61, p. 1-11, 2013.

PULIGUNDLA, P.; KIM, J. W.; MOK, C. Effect of corona discharge plasma jet treatment on decontamination and sprouting of rapeseed (*Brassica napus L.*) seeds. **Food Control**, Oxford, v. 71, p. 376–382, 2017.

RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 32, p. 1–9, 2008.

RANDENIYA, L. K.; GROOT, G. J. J. B. De. Non-thermal plasma treatment of agricultural seeds for stimulation of germination, removal of surface contamination and other benefits: a review. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v.12, p. 608–623, 2015

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polimeros**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.

SADHU, S. *et al.* Influence of cold plasma on the enzymatic activity in germinating mung beans (*Vigna radiate*). **LWT - Food Science and Technology**, Georgia, 78, p. 97-104, 2017.

SANTOS, T.O.; MORAIS, T.G.O.; MATOS, V.P. Escarificação mecânica em sementes de *Chichá*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n.1, p. 1–6, 2004.

SANTOS, G.L *et al.* **Cultivo de girassol para a apicultura, forragem e produção de óleo**. Campina Grande: Editora da Universidade Estadual da Paraíba, 2014. 35p.

SCHOLTZ, V. *et al.* Effects of nonthermal plasma on wheat grains and products. **Journal of Food Quality**, Malden, v. 2019, p. 1-10, 2019.

SHAPIRA, Y. *et al.* Plasma treatment switches the regime of wetting and floating of pepper seeds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 157, p. 417–423, 2017.

SHAW, D. *et al.* Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet. **Plasma Sources Science and Technology**, Bristol, v. 25, n. 6, 2016.

SEILER, G.J.; GULYA, T.J. **Sunflower overview**. Encyclopedia of Food Grains (Second Edition) Oxford, UK: Elsevier.2016, 1, 247–253.

ŠERÁ, B. *et al.* Germination of *Chenopodium Album* in response to microwave plasma treatment. **Plasma Science and Technology**, Beijing, v. 10, n.4, 2008.

ŠERÁ, B. *et al.* Seed germination and early growth responses to seed pre-treatment by non-thermal plasma in hemp cultivars (*Cannabis sativa L.*). **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, New York, v.37, p.207–221, 2017.

SILVA, J.A.A. **Utilização do politereftalato de etileno (PET) em misturas asfálticas**. 2015. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2015.

SIRELLI, L. Comportamento térmico de cristais de poli(tereftalato de etileno). **Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Belo Horizonte, p. 596-597, 2004.

SLEPIČKA, P. *et al.* Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers. **Express Polymer Letters**, Budapest, v. 7, n. 6, p. 535–545, 2013.

STEHFEST, K.; TOEPEL, J.; WILHELM, C. The application of micro-FTIR spectroscopy to analyze nutrient stress-related changes in biomass composition of phytoplankton algae. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 43, n. 7, p. 717–726, 2005.

ŠTĚPÁNOVÁ, V. *et al.* Atmospheric pressure plasma treatment of agricultural seeds of cucumber (*Cucumis sativus L.*) and pepper (*Capsicum annuum L.*) with effect on reduction of diseases and germination improvement. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 15, n.2, p. 1–9, 2017.

STOLÁRIK, P. *et al.* Effect of low-temperature plasma on the structure of seeds, growth and metabolism of endogenous phytohormones in pea (*Pisum sativum L.*). **Plasma Chemistry Plasma Process**, New York, v.35, p. 659–676, 2015.

STRYCZEWSKA, H. D. *et al.* Non-thermal plasma-based technology for soil treatment. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 2, n. 3, p. 238–245, 2005.

SUKKASEM, C. *et al.* Rapid chemometric method for the determination of oleic and linoleic acid in sunflower seeds by ATR-FTIR spectroscopy. **Chiang Mai Journal of Science**, Chiang Mai, v. 42, n. 4, p. 930–938, 2015.

TAMAI, T. *et al.* Surface modification of PEN and PET substrates by plasma treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolyte multilayer thin films and their application in electroless deposition. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, n. 53, p. 33155–33161, 2017.

TAPPI S. *et al.* Browning response of fresh-cut apples of different cultivars to cold gas plasma treatment. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Berlin, v. 53, p. 56-62, 2019.

TENDERO, C. *et al.* Atmospheric pressure plasmas: a review. **Spectrochimica Acta Part B**, Belfast, v. 61, p. 2–30, 2006.

TESKE, S.; GONÇALVES, P. F. A.; NAGALLI, A. Desenvolvimento de modelo conceitual de telha ecológica a partir de resíduos de PET e gesso da construção. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n. 358, p. 190–198, 2015.

THOMAS, M.; MITTAL, K.L. **Atmospheric pressure plasma treatment of polymers: relevance to adhesion**. Beverly: Scrivener Publishing, 2013, 393 p.

THOMAS, S. *et al.* **Non-thermal plasma technology for polymeric materials**. 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. 494 p.

VAN DEYNSE, A. *et al.* Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 328, p. 269–278, 2015.

VON WOEDTKE, TH. *et al.* Plasmas for medicine. **Plasma Physics Reports**, New York, 530, p. 291–320, 2013.

WANG, X. Q. *et al.* Spectral characteristics of cotton seeds treated by a dielectric barrier discharge plasma. **Scientific Reports**, London, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.

WELTMANN, K.D. *et al.* Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine. **Pure and Applied Chemistry**, Durham, v. 82, n. 6, p. 1223–1237, 2010.

WORLD FOOD PROGRAMME. **Hunger Map 2019**. Disponível em:  
[https://www.wfp.org/zero-hunger?\\_ga=2.49207206.1634170509.1580737007-369429766.1580737007](https://www.wfp.org/zero-hunger?_ga=2.49207206.1634170509.1580737007-369429766.1580737007)  
 Acesso em: 15 nov. 2019.

WINTER, J.; BRANDENBURG, R.; WELTMANN, K. D. Atmospheric pressure plasma jets: An overview of devices and new directions. **Plasma Sources Science and Technology**, Bristol, v. 24, n. 6, p. 1-19, 2015.

WOLF, R. A. **Atmospheric pressure plasma for surface modification**. Beverly: Scrivener Publishing LLC. 2013, 241p.

WOLF, R.; SPARAVIGNA, A.C. Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion. **Engineering**, Beijing, v. 2, p. 397-402, 2010.

YAN, D.; SHERMAN, J. H.; KEIDAR, M. Cold atmospheric plasma, a novel promising anti-cancer treatment modality. **Oncotarget**, Albany, v. 8, n. 9, p. 15977–15995, 2017.

YASUDA, H; Plasma for Modification of Polymers. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, Philadelphia, v.10, n.3, p. 383-420, 1976.

YASUDA, H. Modification of polymers by plasma treatment and by plasma polymerization. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 9, p. 805-817, 1977.

ZAHORANOVÁ, A. *et al.* Effect of cold atmospheric pressure plasma on the wheat seedlings vigor and on the inactivation of microorganisms on the seeds surface. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Tallahassee, v. 36, n. 2, p. 397–414, 2016.

ZHANG, X. *et al.* Atmospheric cold plasma jet for plant disease treatment. **Atmospheric. Applied Physics Letters**, Melville, v.104, p. 1-4, 2014.

ZHOU R. *et al.* Atmospheric-pressure plasma treated water for seed germination and seedling growth of mung bean and its sterilization effect on mung bean sprouts. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Berlin, v. 53, p. 36-44, 2019.

ZUKIENE, R. *et al.* DBD plasma treatment induced changes in sunflower seed germination, phytohormone balance, and seedling growth. **Applied Physics Express**, Tokyo, v. 12, p. 1-15, 2019

- **PREMIAÇÕES**

- 1st place for Breaking the Walls of Plasma in Agriculture (oral presentation), Falling Walls Lab Wroclaw, Poland, 2018.

- 2º lugar no III Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção. UNESP - Guaratinguetá. Com o pôster intitulado: Caracterização superficial de tratamentos a plasma em sementes de girassol. 2019.

- 2º melhor poster, no XL Congresso Brasileiro de Aplicações em Vácuo na Indústria e na Ciência. Com o pôster intitulado: Germination rate of sunflower seeds treated by plasma. 2019.

- **PUBLICAÇÕES**

MUI, TAIANA SHE MIR; MOTA, ROGÉRIO PINTO ; QUADE, ANTJE ; HEIN, LUIS ROGÉRIO DE OLIVEIRA ; KOSTOV, KONSTANTIN GEORGIEV . Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface & Coatings Technology**, Amsterdam, v. 352, p. 338-347, 2018.