

Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl_4 para a retenção de compostos orgânicos

(Glassy surface functionalization by SiCl_4 plasma aiming at organic compounds retaining)

O. B. G. Assis, L. G. Paterno

Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro 1452, S. Carlos, SP 13560-970
odilio@cnpdia.embrapa.br

Resumo

Superfícies planas de vidro comercial, de composição básica soda-lime-silicato, foram tratadas em ambiente de plasma frio de O_2 e SiCl_4 . Após a ação do plasma os vidros foram submetidos a uma seqüência de reações químicas (derivatização) em ambiente gasoso para a inserção de grupos funcionais reativos. Ao final do processo dois compostos orgânicos de interesse biotecnológico foram separadamente imobilizados: a enzima peroxidase e o polissacarídeo quitosana. Cada estágio do tratamento foi acompanhado por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) identificando a variação dos principais elementos na superfície vítrea. O objetivo do presente estudo foi avaliar uma seqüência de funcionalização indicada para vidros e confirmar a imobilização dos compostos. Os resultados são de interesse para a confecção de biossensores e reatores de catálise tendo o vidro como suporte sólido.

Palavras-chave: plasma frio, funcionalização, superfície vítrea, imobilização de compostos orgânicos.

Abstract

In the present work flat surfaces, from commercial soda-lime-silicate glass slides, were treated in O_2 and SiCl_4 cold plasma environment. After plasma glow the surfaces underwent subsequent chemical reactions (derivatization), by inserting reactive functional groups under gas atmosphere. At the end of the process, two organic compounds of biotechnological interest, the enzyme peroxidase and the polysaccharide chitosan, were separately attached to the surface. Each step of surface tailoring was followed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the main elements change or implanted were identified along the treatment. The main aim of this study was to evaluate a functionalization sequence proper to glass and confirm the organic attachment. The results are important concerning biosensor and catalysis reactor assembling having glass as solid support.

Keywords: cold plasma, functionalization, glass surface, organic compounds immobilization.

INTRODUÇÃO

Funcionalização pode ser definida como o tratamento, químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície facilitando subsequentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse. A funcionalização de superfícies, sejam orgânicas ou inorgânicas, tem sido objeto de contínuas pesquisas e diversos métodos têm sido propostos com o objetivo de alterar propriedades como molhabilidade, adesão, biocompatibilidade, resistência à abrasão, passivação, etc., em dispositivos e materiais para fins variados. Em uma funcionalização ideal as reações devem ocorrer de forma controlada e somente na superfície, sem alterações significativas na matriz ou estrutura interna do material. A profundidade da camada afetada depende da intensidade e das condições das reações, sendo mais crítica para materiais orgânicos nos quais reações de entrecruzamento e degradações indesejadas de cadeias poliméricas podem ocorrer [1]. Em superfícies inorgânicas, como metais e óxidos, em função da estabilidade das ligações, tratamentos mais agressivos são normalmente empregados, como reações

com enxofre na funcionalização de metais [2] e de processos de oxidação anódica e deposição por vapor em cerâmicas [3].

Materiais vítreos, das mais diversas composições e formatos, também têm sido usualmente funcionalizados. Vidros têm sido tratados para emprego como suportes para fixação de DNA [4], para imobilização de agentes bioativos na confecção de membranas de microfiltração [5], para a aderência de proteínas, enzimas e anticorpos adequados à confecção de biossensores [6-9] e de reatores de catálise química [10] entre outras aplicações. De uma forma geral, os vidros apresentam uma série de atributos que os colocam como apropriados ao desenvolvimento de sensores e similares: apresentam boa resistência à corrosão, mantêm a forma (não entumecem) e são compatíveis com uma variedade de reagentes, incluindo solventes orgânicos.

Os métodos mais comumente empregados para a funcionalização de superfícies vítreas são aqueles baseados em reações alternadas em meios ácidos aquecidos e em peróxido de hidrogênio associados ou não ao uso de ultrassom, conhecidos como "técnica piranha" [11, 12]. A solução piranha é um forte oxidante que eleva a hidrofobicidade e a

biocompatibilidade pelo aumento da densidade de grupos silanois/hidroxilas (SiOH) e siloxanos (SiO⁻) na superfície tratada. Embora seja considerada uma técnica bastante eficiente na remoção de impurezas orgânicas e para a formação de grupos funcionais, dependendo da composição, da presença de fases e do formato do substrato vítreo, o controle sobre as reações pode ser parcial gerando superfícies com molhabilidade e rugosidades distintas para um mesmo material [13].

Um melhor controle das reações superficiais pode ser conseguido fazendo uso de técnicas no estado gasoso como o plasma frio. No plasma frio estabelece-se um ambiente reativo no qual uma mistura de elétrons, partículas carregadas associadas a átomos e moléculas no estado neutro além de radiação ultravioleta estão presentes. Plasma tem sido considerado o “quarto estado” da matéria onde dois tipos podem ser gerados: aquele em altas temperaturas, ionizado em função de colisões em altas velocidades e, em baixas temperaturas (frio), onde a matéria no estado ionizado torna-se possível pela excitação e manutenção de um gás, ou combinação de gases, por indução normalmente via radiofrequência. No plasma frio, o ambiente formado é inerentemente instável e extremamente reativo. O bombardeamento das espécies formadas sobre a superfície em tratamento gera produtos voláteis que podem ser exauridos do ambiente reativo. Técnicas de plasma frio têm sido largamente empregadas na indústria eletrônica para a deposição de semicondutores na formação de circuitos integrados e na nitretação iônica de peças metálicas [14].

A funcionalização de superfícies vítreas por plasma frio para elevar sua compatibilidade com agentes orgânicos tem sido ainda pouco explorada, embora resultados publicados indiquem a eficiência do processo [15-17]. Compostos a base de silício, como o diclorossilano (H₂SiCl₂) e o tetracloreto de silício (SiCl₄) são comumente empregados no estabelecimento de plasma em função da facilidade de ionização desses compostos em fragmentos do tipo SiCl_x (x = 0-2) de alta mobilidade e alto potencial de impacto [18]. Na literatura encontramos o uso de plasma de H₂SiCl₂ para a funcionalização de vidro empregado para a imobilização de enzimas [19] e de SiCl₄ para alterações superficiais diversas como em polímeros [20], em fibras têxteis [21], em materiais que contém lignina [22] e na polimerização de filmes de silício policristalino sobre semicondutores [23].

No presente trabalho, lâminas planas de vidro comercial são funcionalizadas em plasma de SiCl₄ e as alterações químicas superficiais e sua biocompatibilidade avaliadas com respeito à capacidade de imobilização do polissacarídeo quitosana e da enzima peroxidase.

EXPERIMENTAL

Lâminas de vidro comercial (Med Glass) nas dimensões 24 mm x 60 mm e espessura 1 mm, de composição soda-lime-silicato foram empregadas como substrato. O tratamento se deu em um reator convencional de placas paralelas (Technics) com câmara cilíndrica de 30 cm de diâmetro,

com eletrodos de aço inoxidável (diâmetro 20 cm) em placas paralelas separados aproximadamente 18 cm. Empregou-se uma fonte de alimentação RFPP para uma frequência de 13,56 MHz. As lâminas (4 de cada vez) foram posicionadas no eletrodo inferior e a câmara evacuada a <10 mTorr. O reator foi inicialmente limpo com argônio (99,996%) e posteriormente preenchido com O₂ (99,5%), e plasma gerado a baixa pressão (100 mTorr) por 5 min para remoção de orgânicos. Após nova evacuação a pressões inferiores a 70 mTorr, SiCl₄ (98,8%, Schmid Silicon Technology GmbH) foi admitido na câmara até pressão de 120 mTorr e novo plasma gerado a 100 W por 4 min. Após a ação do plasma as amostras foram mantidas na câmara e subseqüentes reações foram conduzidas pela inserção de reagentes gasosos sobre fluxo controlado. A seqüência final de funcionalização pode ser descrita como: tratamento por plasma de SiCl₄ (4 min) → reação da superfície vítrea com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético, C₁₀H₁₆O₈N₂ da Merk, 99%) na concentração de 100 mM (1 h) → e posterior reação com cloreto oxálico (C₂O₂Cl₂) (0,25 mM, 1 h), 99% Aldrich. Essa seqüência de reações *in situ*, denominada derivatização, converte grupos funcionais -OH em grupos -COCl tidos como de elevada compatibilidade para interação com compostos orgânicos [16, 22, 24]. Para garantir reprodutividade, o tratamento foi realizado em cinco repetições, em um total de vinte lâminas.

Espectroscopia de fotoelétrons (XPS, Perkin-Elmer) foi empregada para avaliar alterações na composição em cada etapa da funcionalização. Quitosana (média massa molar) e a enzima peroxidase (HRP, E.C. 1.11.1.7), ambas Aldrich, foram os compostos orgânicos separadamente imobilizados.

Solução de 2 g/L de quitosana dissolvida em ácido acético 1% (pH 5) e de peroxidase (100 mg de enzima em 100 mL de tampão fosfato 0,1M, pH 6,4), foram preparadas. As lâminas foram imersas por 5 s e o excesso escorrido naturalmente. A secagem ocorreu naturalmente em temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um vidro em contato com a atmosfera normalmente apresenta uma série de pequenas quantidades de impurezas como CO₂, SO₂, O₂, N₂, que estão física ou quimicamente adsorvidos além de uma maior quantidade de moléculas de H₂O normalmente ligadas aos grupos hidroxilas. Além disso, a superfície vítrea é constituída por defeitos, discordâncias e imperfeições microscópicas como rugosidade, poros, contornos de grão ou de fases que interferem na energia e no potencial de interação da superfície. A Fig. 1 ilustra as principais impurezas normalmente adsorvidas em uma superfície vítrea exposta ao ar, com base nas estruturas apresentadas por Pulker [25] e Chartier [26]. Tem-se que a maioria dos grupos silanois (Si-OH) reage facilmente com água ou com demais moléculas polares através da formação de ligações de hidrogênio. Estes grupos (silanois) constituem-se nas principais estruturas que determinam o comportamento químico da superfície, exercendo papel decisivo nos processos de adsorção ou reação [27, 28].

A limpeza dessa superfície pela ação de plasma se dá

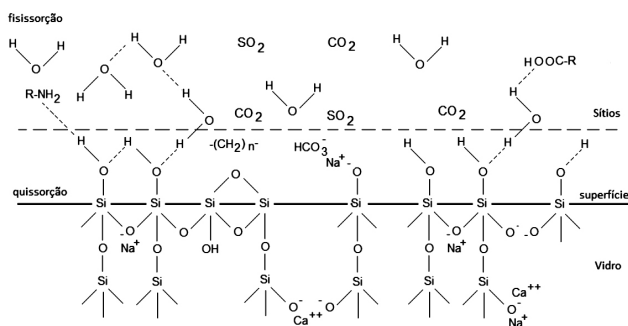


Figura 1: Representação esquemática da superfície de um vidro soda-lime com impurezas adsorvidas (baseado em Pulker [25] e Chartier [26]).

[Figure 1: Schematic representation of a soda lime glass surface with adsorbed impurities (after Pulker [25] and Chartier [26]).]

fundamentalmente por dois mecanismos concomitantes: A ação da radiação UV gerada no ambiente que é efetiva no rompimento de um grande número de ligações orgânicas como C-H, C-C, C=C, C-O e C-N [29] e, simultaneamente, na formação de plasma de O_2 , espécies reativas são geradas com a simples dissociação do gás ($e + O_2 \rightarrow e + O + O$). Esta dissociação gera um ambiente altamente reativo nos quais espécies como O_2^+ , O_2^- , O^3 , O , O^+ , O^- e elétrons livres são bombardeados sobre a superfície. Essas espécies interagem preferencialmente com as moléculas de H_2O , CO , CO_2 e demais hidrocarbonetos de baixa massa molar volatilizando-os e removidos via exaustão por geração de vácuo [30]. A superfície assim tratada fica com alta densidade de grupos silanóis disponíveis para subsequente funcionalização. Esta acontece pela aplicação de plasma de $SiCl_4$ que gera interações e a geração de funcionalidades do tipo $SiCl_x$. Segundo Lee et al. [31], gases como o $SiCl_4$ por si não geram reações apreciáveis. Contudo, no ambiente de plasma, elétrons excitados gera dissociações das moléculas de $SiCl_4$ em espécies reativas como $SiCl_3 + Cl + e$, que

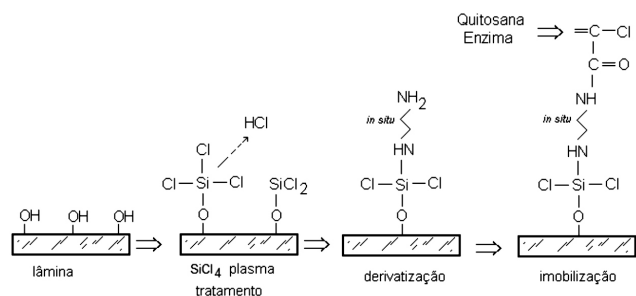


Figura 2: Sequência esquemática de prováveis interações entre grupos silanóis e plasma de $SiCl_4$ e posterior reação (derivatização) com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e com cloreto oxálico formando estruturas apropriadas para a imobilização de compostos orgânicos (enzimas ou polissacarídeos).

[Figure 2: Schematic sequence of probable reactions between silanol groups and $SiCl_4$ plasma. Further chemical derivatization using EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid) and oxalyl chloride forming structures suitable for organic compounds (enzymes and polysaccharides) attachment.]

podem formar produtos como o $SiCl_3$ que rapidamente são adsorvidos pelos grupos silanóis formando uma malha reativa [16]. A interação com a superfície do vidro gera preferencialmente a formação de pares Si-O pela perda de um átomo de Cl e remoção de um átomo de H. A grande afinidade entre o Cl e o H leva a formação de gás HCl que é posteriormente removido da câmara (Fig. 2).

Assim, as ligações O- $SiCl_3$ devem predominar na superfície vítrea após o ciclo de plasma. As ligações SiCl são relativamente fracas [32] possibilitando reações sucessivas no estado gasoso com EDTA e em seguida com cloreto oxálico permitindo a incorporação de grupos funcionais reativos. Essa seqüência de reações forma um prolongamento molecular (Fig. 2) entre a superfície vítrea e as moléculas a serem imobilizadas. Assim, a superfície tratada desta forma, torna-se, em princípio, altamente biocompatível possibilitando ligações fortes com materiais orgânicos [19]. Considerando que a derivatização ocorre por reações específicas, é esperado que apenas os grupos implantados pelo plasma tomem parte do processo. A capacidade de imobilização de orgânicos, como a peroxidase e a quitosana, avaliadas neste trabalho, assim como toda a seqüência de alteração química superficial pode ser acompanhada semiquantitativamente por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Esta técnica fornece uma análise elementar e informações sobre ligações químicas em baixas profundidades (cerca de 50-150 Å), sendo possível caracterizar o estado químico superficial e os principais elementos presentes.

Temos assim na Fig. 3 os espectros de XPS para a superfície vítrea antes e após a aplicação de plasma de $SiCl_4$. Na superfície não tratada (Fig. 3(a)) há a predominância de espécies Si (2p e 2S), O (1s) e Na (1s), em aproximadamente 100, 550 e 950 eV respectivamente, com traços de N (1s) e eventual presença de C (1s) como impurezas adsorvidas, revelando um padrão típico de composição de vidro soda-lime [33]. Na superfície tratada (Fig. 3b) temos variação na intensidade dos sinais, com visível alteração da relação C/O, acusando uma redução superficial dos átomos de oxigênio em função das interações dos grupos silanóis com as espécies oriundas da ionização do $SiCl_4$.

A partir da inserção deste entrecruzante, os espectros das etapas subsequentes evidenciam significantes alterações químicas (Fig. 4). Os radicais com presença de átomos de silício induzem ligações covalentes com átomos não metálicos através de hibridização sp^3 . A configuração seguinte permite a formação de uma malha estável através de ligações de NH/ NH_2 , de alto número de coordenação. Com a presença de vapor de cloreto oxálico, tem-se a formação de um grupo carbonila ligado à terminação =C-Cl que é altamente reativo proporcionando ligações estáveis com hidroxilas ou com demais grupos orgânicos polares. Os espectros de análise, seja o da peroxidase imobilizada (Fig. 4c) como o da quitosana (Fig. 4d), são basicamente idênticos em relação aos elementos varridos em função de suas composições ricas em hidrogênio, nitrogênio, carbono e oxigênio. Ambas análises indicam a ocorrência

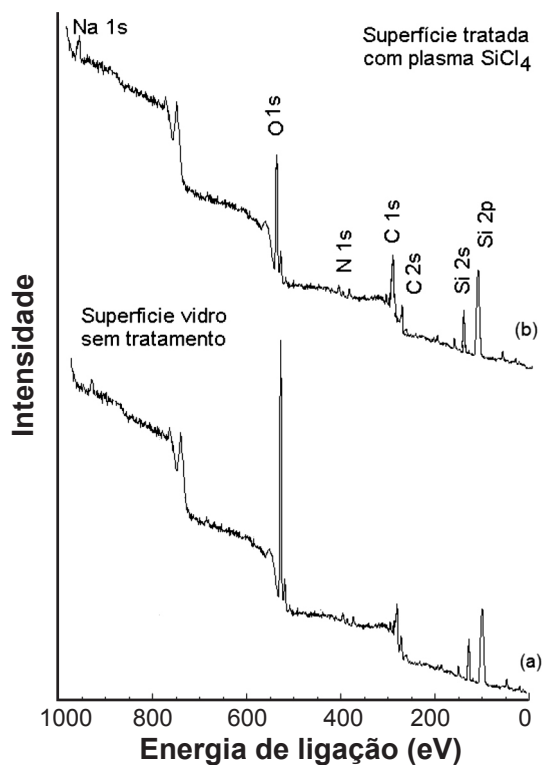


Figura 3: Espectros de XPS para a superfície do vidro antes (a) e após o tratamento com plasma de SiCl_4 (b).

[Figure 3: XPS survey spectra of the glass surface before (a) and after SiCl_4 plasma treatment (b).]

de imobilização efetiva dos orgânicos para as quais nota-se a atenuação, com um quase desaparecimento de picos correspondentes ao espalhamento de átomos de Si. Em análises similares realizados por XPS em monocamadas de compostos orgânicos depositados sobre lâminas de Si, calculou-se que a profundidade de penetração nestes casos não é superior a 40 \AA [34]. A presença do sinal N 1s (posicionado ao redor de 450 eV) e a intensificação do pico correspondente ao carbono C 1s em 300 eV, correspondem respectivamente aos átomos C e N ligados aos grupos amino R-NH_2 resultantes da derivatização com o cloreto oxálico (Figs. 4c e 4d).

O pico N 1s é característico da energia de ligação de espécies de nitrogênio protonadas [35] o que demonstra

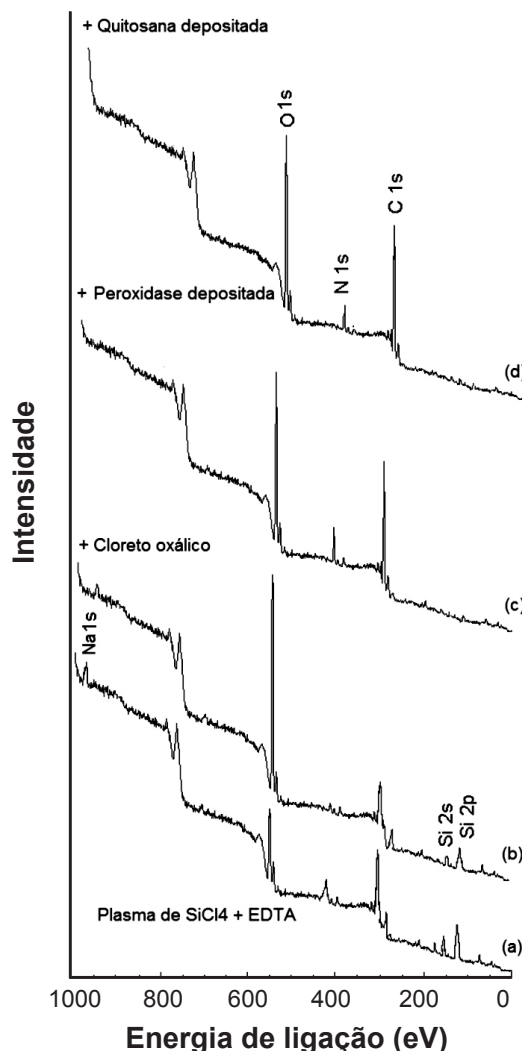


Figura 4: Espectro de XPS para cada etapa da derivatização e com compostos orgânicos imobilizados. (a) superfície após ação de plasma e reação com EDTA; (b) superfície após subsequente admissão de $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$; (c) elementos após fixação de enzima peroxidase e (d) superfície com fixação do polissacarídeo quitosana.

[Figure 4: XPS survey spectrum of each derivatization step and after the immobilization of organic compounds. (a) surface after plasma treatment and reaction with EDTA; (b) surface after subsequent admission of $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$; (c) elements after the enzyme peroxidase fixation and (d) surface with the polysaccharide chitosan fixed.]

Tabela I - Concentração atômica relativa (%), segundo dados obtidos por análise de XPS.
[Table I - Relative atomic concentration (%) according to XPS survey.]

Material	Elementos (%)					
	Na	C*	Cl	N	O	Si**
Vidro	8,6	2,2	4,6	2,3	52,9	30,3
Plasma SiCl_4	12,1	8,1	9,2	2,9	35,2	32,5
Reação 1 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$)	11,9	19,2	9,5	2,3	27,4	29,7
Reação 2 ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$)	8,2	8,2	4,3	1,3	67,7	10,3
Peroxidase imobilizada	0,7	21,7	1,5	5,2	67,1	4,1
Quitosana imobilizada	0,6	28,6	0,6	8,6	58,9	2,7

*(C 1s+C 2s); **(Si 1s+ Si 2p)

evidências que tanto a enzima como a quitosana são quimicamente absorvidas na superfície funcionalizada, ou seja, há a ocorrência de transferência iônica entre componentes. A evolução na concentração relativa desses elementos, conforme estimada pelos espectros de XPS está disposta na Tabela I e parte desses dados estão comparados de forma gráfica nas Figs. 5 e 6.

Pela Tabela I observamos um gradual aumento do teor de carbono (1s + 2s), com proporcional redução do sinal do Si (1s + 2p), conforme o processo de derivatização avança

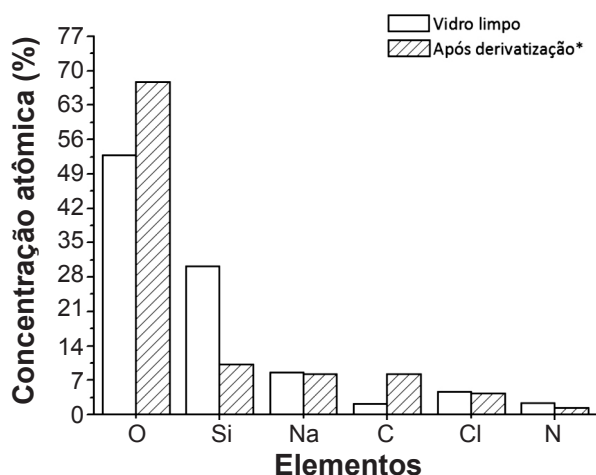


Figura 5: Comparação da variação relativa dos elementos superficiais no vidro limpo e após a aplicação de plasma e de reagentes de derivatização. *Reação com $C_{10}H_{16}O_8N_2$ e $C_2O_2Cl_2$ após aplicação de plasma de $SiCl_4$.

[Figure 5: Comparison of the relative surface atomic composition of bare glass and after plasma treatment and derivatization. *Reaction with $C_{10}H_{16}O_8N_2$ and $C_2O_2Cl_2$ after $SiCl_4$ plasma glow.]

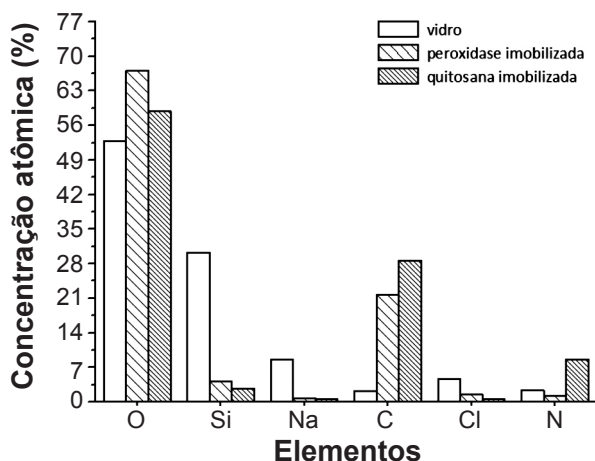


Figura 6: Comparação da variação relativa dos elementos superficiais no vidro na condição inicial e no final do processo após a immobilização da enzima peroxidase, e comparação com similar com a presença do polissacarídeo quitosana immobilizado.

[Figure 6: Comparison of the relative surface atomic composition between initial glass and at the end of the process after peroxidase and chitosan immobilization.]

ou reações e imobilização vão ocorrendo. Esta alteração é esperada e confirma o sucesso das alterações químicas de funcionalização e das imobilizações finais.

Estes dados são melhor observados graficamente na Fig. 5, na qual podemos comparar a variação de concentração dos principais elementos a partir do vidro limpo e ao final da seqüência de derivatização (plasma + entrecruzamento). Principalmente com a reação com o cloreto oxálico há um ganho no teor de oxigênio com perdas nas porcentagens de silício. Por sua vez, os dados dispostos na Fig. 6 comparam o vidro com os orgânicos imobilizados (a enzima peroxidase e o polissacarídeo quitosana), acusando um grande aumento no teor de carbono e oxigênio, plenamente compatível com estruturas orgânicas nas quais predominam hidroxilas ligadas a carbonos saturados.

CONCLUSÕES

A técnica de plasma frio, fazendo uso de ambiente de O_2 e $SiCl_4$, pode ser adequadamente aplicada para a funcionalização de materiais vítreos. Nos experimentos realizados sobre superfície de soda-lime-silicato as alterações químicas se mostraram altamente reativas permitindo uma interação continuada com entrecruzantes. A derivatização fazendo uso de ácido etilenodiamino tetra-acético e cloreto oxálico em estado gasoso mostrou-se adequada na formação de grupos funcionais apropriados à imobilização de agentes orgânicos. As análises conduzidas por XPS confirmam as alterações químicas em cada etapa do tratamento, indicando a formação final de uma superfície orgânica com efetiva imobilização dos compostos avaliados (enzima peroxidase e quitosana).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e à Embrapa por recursos recebidos e ao Centro de Manufatura por Plasma da Universidade de Wisconsin (USA), onde este experimento e análises foram realizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] T. C. M. Chung, "Functionalization by post-polymerization process", in *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press, London, UK (2002) 63-68.
- [2] A. Calzolari, R. Di Felice, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 1-11.
- [3] P. Serp, P. Kalck, *Chem. Rev.* **102** (2002) 3085-3128.
- [4] A. Carré, W. Birch, V. Lacarrière, "Glass substrates modified with organosilanes for DNA immobilization", in *Silanes and other Coupling Agents* (K. L. Mittal ed.), VSP/ Brill, Leiden, The Netherlands **4** (2007) 1-14.
- [5] O. B. G. Assis, D. Britto, *J. Polym. Environ.* **16** (2008) 192-197.
- [6] J. Li, W. Tan, K. Wang, D. Xiao, X. Yang, X. He, Z. Tang, *Anal. Sci.* **17** (2001) 1149-1153.

- [7] O. B. G. Assis, Braz. J. Chem. Eng. **20** (2003) 339-342.
- [8] E. Brynda, "Methods for attachment of antibodies onto optical biosensors", in *Optical Chemical Sensors* (Eds. F. Baldini et al.), Nato Science Series II, Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2** (2006) 387-401.
- [9] S. Aoyagi, M. Kudo, J. Surf. Anal. **12** (2007) 204-207.
- [10] E. B. Nauman, *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*, 2nd Ed. Wiley-AIChE, New Jersey, EUA (2008) 608 p.
- [11] W. Kern, in *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, (Ed. W. Kern), p. Noyes Publ., New Jersey, EUA (1993) 3-57.
- [12] S. Clarck, *The Removal of Organics Using Sulfuric Peroxide*, in http://www.bold-tech.com/technical/piranha_etch.html (2010).
- [13] L. D. Eske, D. W. Galipeau, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **154** (1999) 33-51.
- [14] E. Nasser, *Fundamentals of Gasous Ionization and Plasma Electronics*, John Wiley & Sons Inc. London, UK (1971) 472p.
- [15] K. B. Lim, D. C. Lee, Surf. Interface Anal. **36** (2004) 254-258.
- [16] O. B. G. Assis, L. G. Paterno, Mater. Sci. Forum **498** (2005) 594-599.
- [17] B. J. Larson, J. M. Helgren, S. O. Manolache, A. Y. Lau, M. G. Lagally, F. S. Denes, Biosen. Bioelect. **21** (2005) 796-801.
- [18] R. Basner, M. Gutkin, J. Mahoney, V. Tarnovsky; H. Deutsch, K. Becker, J. Chem. Phys. **123** (2005) 054313-1-054313-8.
- [19] R. Ganapathy, S. Manolache, M. Sarmadi, F. Denes, J. Biomater. Sci. Polym. **12** (2001) 1027-1049.
- [20] L. M. Blinov, A. G. Golovkin, L. I. Kaganov, V. B. Oparin, A. A. Razhavski, A. M. Shterenberg, V. V. Volodko, V. I. Zyn, Plasma Chem. Plasma Process **18** (1998) 509-533.
- [21] I. I. Negulescu, S. Despa, J. Chen, B. J. Collier, M. Despa, A. Denes, M. Sarmadi, F. S. Denes, Text. Res. J. **70** (2000) 1-7.
- [22] G. Toriz, F. Denes, R. A. Young, "Plasma Modification of Lignin", in *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives* (Eds.: W. G. Glasser et al.), Am. Chem. Soc., Washington, DC, EUA, **742** (2000) 367-389.
- [23] L. Xuan-Ying, H. Chuang-Jun, L. Kui-Xun, Y. Yun-Peng, Y. Chu-Ying, C. Ling-Fei, Chinese Phys. Lett. **20** (2003) 1879-1882.
- [24] F. Denes, S. Manolache, R. A. Young. J. Photopolym. Sci. Technol. **12** (1999) 27-38.
- [25] H. K. Pulker, *Coatings on glass: Thin films science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Holanda, 3rd Ed. **6** (1987) 34-51.
- [26] P. Chartier, Verre **3** (1997) 5-13.
- [27] D. L. Wood, E. M. Rabinovich, Appl. Spectrosc. **43** (1989) 263-267.
- [28] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1992) 480p.
- [29] L. M. Kenison, M. L. Gardner, C. E. Doering, in Proc. 3rd Electronics Component Conf., New Orleans, EUA (1984) 233-238.
- [30] M. A. Hozbor, A. C. Greene, in Proc. Precision Cleaning '94, Chicago, USA (1994) 138-147.
- [31] C. Lee, D. B. Graves, L. A. Lieberman, Plasma Process **16** (1996) 99-104.
- [32] F. Denes, Z. Q. Hua, C. E. C. A. Hop, R. A. Young, J. Appl. Polym. Sci. **61** (1996) 875-884.
- [33] Evans Analytical Group, XPS/ESCA Analysis Laboratory Report C05K4426 (2005), <http://www.ligo.caltech.edu/docs/T/T050145-00.pdf>.
- [34] X. Wallart, C. H. Villeneuve, P. Allongue, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 7871-7878.
- [35] R. Ganapathy, M. Sarmadi, F. Denes, J. Biomater. Sci. Polymer Edn. **9** (1998) 389-401.
(Rec. 27/10/2010, Rev. 17/02/2011, Ac. 25/03/2011)