

Nano-rugosidade gerada em amostras de polímero PEAD através de plasma RF de N₂/O₂

Nano-roughness on PEAD polymer produced through N₂/O₂ RF plasma

Cristiane Mezaroba, Daniela Becker, Jacimar Nahorny,
Abel André Cândido Recco, Luis Cesar Fontana

Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies - LabPlasma – UDESC-CCT CEP: 89.219-710, Joinville, Santa Catarina, Brasil.
e-mail: luis.fontana@udesc.br

RESUMO

Filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) foram tratados por plasma radiofrequência (RF) de N₂/O₂. Foi investigado o efeito da pressão do gás de trabalho N₂/O₂, do plasma, na texturização superficial do filme. O plasma gerado em baixa potência (20W) permite manter a amostra em baixa temperatura (T<40°C) durante o tratamento de superfície. Os resultados mostram que a rugosidade superficial, em escala nanométrica, é muito sensível à pressão do gás de trabalho, entre 0,01Torr e 0,5Torr. Quando o material é tratado em pressão mais baixa (0,01Torr), observa-se a formação de uma estrutura superficial nanométrica de vales e picos com elevada regularidade. Por outro lado, quando o tratamento é feito em pressão mais alta (0,5 Torr), observa-se a formação de uma textura mais grossa na superfície da amostra, além da formação de ilhas de moléculas oxidadas. Em todas as condições estudadas, as amostras tornaram-se hidrofílicas após o tratamento por plasma, mantendo a característica de hidrofiliçidade durante vários dias após o tratamento, retornando gradativamente à condição original de molhabilidade.

Palavras-chave: polietileno de alta densidade, plasma N₂/O₂, nano-rugosidade.

ABSTRACT

HDPE films were treated in the post-discharge region of N₂/O₂ plasma, powered by a radio frequency power supply. Therefore, in this paper, it was investigated the role of pressure in molding the nano-topography of the polymer. The treatment was carried out in low temperature (T <40 ° C) and time of 5.0 min, in order to preserve the integrity of the polymer bulk. It is well known that the production and recombination rate of reactive species in the plasma depends on the working gas pressure. Results show that the surface nano-roughness is very sensitive to pressure, between 0.01Torr and 0.5Torr, making it possible to use as a fine control parameter for polymer nano-texturing. In the lower pressure treatment it was observed regular nano-peaks and nano-troughs on the surface of the sample. Contact angle measurements show that, in general, the surface becomes hydrophilic after N₂/O₂ plasma treatment. In addition, samples treated in higher pressure generate oxidized islands by the action of the oxidizing plasma. All samples became more hydrophilic after plasma treatment, maintaining this hydrophilicity characteristic for several days.

Keywords: HDPE polymer, N₂/O₂ plasma, roughness

1. INTRODUÇÃO

As aplicações do polietileno de alta densidade (PEAD) são diversas, devido a combinação de diferentes propriedades como: flexibilidade, resistência química, resistência à fadiga e ótimo balanço entre rigidez, fluência e processabilidade [1]. Porém, solicitações físico-químicas em ambientes com temperaturas da ordem de uma centena de graus Celcius, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas [2]. Uma área de aplicação particularmente interessante do PEAD é no campo da medicina, por exemplo, como frascos de soro, embalagem de medicamentos, máscaras de nebulização e embalagens flexíveis para uso hos-

pitalar ou laboratorial [3]. Entretanto, o uso hospitalar requer embalagens e dispositivos esterilizados. Como a temperatura de fusão do PEAD é muito baixa, entre 110-134°C, é necessário um método de esterilização a frio, dentre os quais a esterilização por plasma surge como uma opção. Entretanto, o tratamento por plasma produz mudanças físico-químicas na peça a ser tratada, as quais podem comprometer algumas de suas propriedades. Portanto é necessário investigar como a superfície e o corpo do polímero PEAD podem ter suas propriedades modificadas em função dos parâmetros de tratamento por plasma.

Existem diferentes formas de gerar estados de plasma fora do equilíbrio térmico como, por exemplo: plasma ativado por tensão pulsada em rádio-frequência, plasma microondas, efeito corona, jato de plasma e plasma em pressão atmosférica com barreira dielétrica (DBD) [4]. No ambiente de plasma as moléculas são energizadas através de colisões inelásticas, podendo ser fragmentadas e dar origem a uma série de espécies reativas como elétrons, radicais livres, átomos isolados e moléculas em estados ionizados ou excitados [5]. O plasma radiofrequência (RF) no modo indutivo (*Inductively Coupled Plasma* - ICP), em condições operacionais específicas, pode apresentar baixas densidades de energia, podendo ser usadas para tratamento superficial de materiais sensíveis a elevadas temperaturas [6,7]. As mudanças superficiais dependem, sobretudo, da composição do meio gasoso e dos parâmetros de processo, sendo um processo econômico e ambientalmente limpo [8]. O tratamento de superfícies poliméricas por plasma RF é de grande interesse, uma vez que permite alterações na rugosidade e a funcionalização de superfície por reações com as espécies ativas formadas no plasma [4]

A ação do plasma sobre a superfície de um polímero ocorre através de dois processos principais: os processos físicos (bombardeamento da superfície por íons e elétrons provenientes do plasma); e devido os processos químicos que ocorrem por reações das espécies ativas, produzidas no plasma, com as moléculas superficiais do polímero. Essas reações podem causar quebra de ligações químicas que modificam a composição da superfície, podendo formar ligações cruzadas entre as cadeias ou inserir grupos polares tais como carbonilas (C=O), ácidos carboxílicos (HOC=O), éster (C-O-C=O), hidroxilas (C-OH), peróxido (C-O-O) e carbonatos (OC(O)O) dependendo das condições utilizadas no plasma e do polímero tratado [9,10,11,12,13]. Os grupos polares são incorporados via mecanismo de oxidação superficial, que aumenta a polaridade da superfície do polímero (aumenta a energia livre de superfície) aumentando a molhabilidade da mesma [14, 10, 15].

A reatividade do plasma depende da pressão do gás de trabalho, visto que a taxa de formação de espécies reativas e o tempo de vida dessas espécies é fortemente dependente dessa pressão. Essa dependência advém do fato de que tanto a taxa de formação como a taxa de destruição dessas espécies ativas são função da probabilidade de choques entre elétrons, íons, átomos e moléculas no volume do plasma [16]. Como a probabilidade dessas colisões depende da densidade do meio, a pressão torna-se uma variável fundamental no controle da reatividade do plasma. As espécies quimicamente ativas são criadas principalmente na região de maior intensidade do plasma, ou seja, no volume interno ao cilindro delimitado pela bobina de indução eletromagnética (para o caso de plasma RF indutivo). A região luminescente do plasma também se espalha para regiões externas ao volume delimitado pela bobina, porém com menor intensidade devido à menor indução do campo eletromagnético nessa região. O tratamento do polímero nessa região do reator possibilita manter o polímero em menor temperatura e numa condição mais branda de reatividade entre o plasma e a superfície. Plasmas de N₂/O₂, apresentam diferentes espécies ativas, dentre as quais destacam-se: NO⁺ (íon com longo tempo de vida), os íons com menos tempo de vida N⁺, O⁺, N₂⁺, O₂⁺, além dos metaestáveis NO, N, e O. Essas são as espécies dominantes na região externa à bobina de indução de um plasma N₂/O₂ [17]. A taxa de produção dessas espécies pode ser menor em plasma gerado com baixa pressão do gás de trabalho, porém, nessa condição, as espécies tem maior tempo de vida, pois a probabilidade de colisões e recombinação com outras partículas é menor. Portanto o processo de produção e aniquilação das espécies ativas é competitivo com relação à pressão do gás de trabalho, sendo necessário a determinação de valores de pressão adequados para o tratamento de materiais por plasma, na região da pós-descarga.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da pressão do gás de trabalho na texturização da superfície de filmes de PEAD. As amostras foram caracterizadas através de medidas de ângulo de contato e topografia de superfície, antes e após o tratamento em plasma RF de N₂/O₂, em diferentes valores de pressão do gás de trabalho (0,01 Torr, 0,1 Torr e 0,5 Torr).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero utilizado foi o polietileno de alta densidade (PEAD) HC7260LS-L (r Mn 23000/ Mw 68500 e densidade 0,959 g/cm³). As amostras foram preparadas na forma de filme, através da moldagem por compressão em prensa hidráulica. Os parâmetros utilizados para a prensagem foram de 160 °C, durante 5 min

com pressão de 16 MPa, e o resfriamento por circulação de água por 2 min. Após esse processo, amostras quadradas com lado de 10,0mm e espessura de 2,0mm foram submetidas a um pré-tratamento de limpeza em um banho de álcool isopropílico (99,5%) imerso em ultrassom, por 10 min. Na sequência foram submetidas à limpeza com água deionizada, em ultrassom, por 10 min, repetindo essa etapa duas vezes.

O tratamento de superfície das amostras de PEAD foi realizado num reator do tipo tubular (28 mm diâmetro externo, 21 mm diâmetro interno e 500 mm de comprimento) de quartzo com bobina de cobre helicoidal exterior e conectada em fonte de rádio frequência (RF) caracterizando o modo ICP (Inductively Coupled Plasma) conforme desenho esquemático da Figura 1. A fonte RF opera em 13,56 MHz e fornece potência de saída ajustável entre 0 e 600W. Foi utilizado um casador de impedância na saída da fonte para maximizar a energia fornecida ao plasma. A amostra foi posicionada a uma distância de 5 cm da extremidade da bobina, porém ainda imersa na região luminescente do plasma. A câmara de descargas foi previamente evacuada até a pressão de 1×10^{-3} Torr. Os gases utilizados foram o nitrogênio e o oxigênio, cujos fluxos foram controlados através de fluxímetros massivos (8 sccm para O_2 e 2,4 sccm para N_2). Para medir a temperatura das amostras, durante o tratamento, foi utilizado um termopar tipo K, com diâmetro de 1,5mm, acoplado à superfície da amostra. As condições operacionais e parâmetros de tratamento são apresentados na Tabela 1.

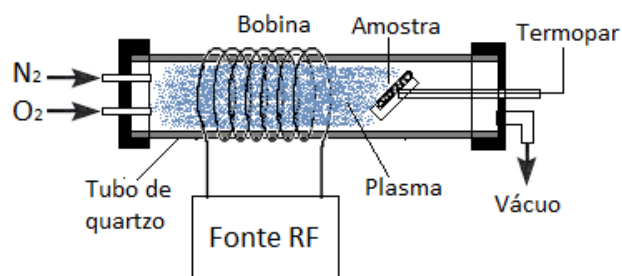


Figura 1: Desenho esquemático da câmara de descargas, usada neste trabalho, para o tratamento de polímeros em pós-descarga de plasma RF.

As amostras foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: medidas de ângulo de contato com um Goniômetro/Tensiômetro rané-hart Modelo 590 série F4 e software DROPimage Advanced v2.6; análise superficial através de microscopia de força atômica obtidas com o aparelho Nanosurf, modelo Nanite B, operando no modo estático com uma ponta não magnética de Si com raio de ~ 20 nm; microscopia eletrônica de varredura com efeito campo (MEV-FEG), realizada com microscópio FEG JEOL, modelo JSM-6710F; Espectroscopia no Infravermelho FTIR, em equipamento Perkin Elmer Spectrum, sendo que para cada amostra realizou-se 32 varreduras em uma faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , no modo refletância total atenuada (ATR- *attenuated total reflectance*).

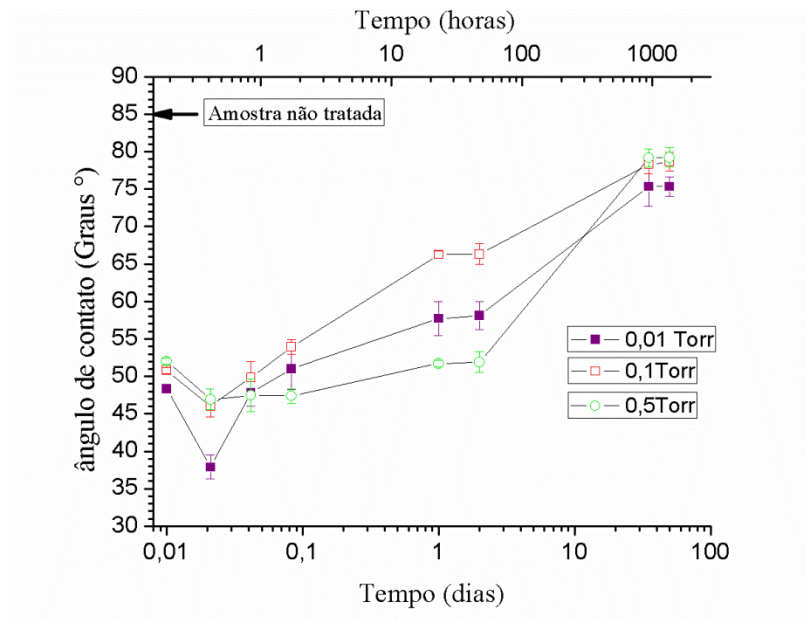
As medidas de ângulo de contato foram realizadas em gotas de água deionizada (vol. $1,0\mu L$), depositadas automaticamente em três locais aleatórios de cada amostra e, após, realizada a média aritmética de 30 valores calculados pelo software Drop Image.

Tabela 1: Parâmetros de operação para o tratamentos de filmes de PEAD por plasma.

Potência da descarga	20W
Gases	N ₂ -O ₂
Fluxo de gás	8,0 sccm O ₂ 2,4 sccm N ₂
Tempo de tratamento	5 min
Pressão de tratamento	0,01 Torr 0,1 Torr 0,5 Torr
Temperatura das amostras durante o tratamento	10°C a 32°C

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tratamento por plasma produz mudanças físico-químicas na superfície do polímero, as quais podem alterar a rugosidade que, por sua vez, pode mudar a molhabilidade da superfície [18, 19]. Também, o plasma pode gerar grupos funcionais que deixam a superfície polimérica mais hidrofílica. Porém, há uma tendência de reversibilidade temporal dessa hidrofília polimérica, ou seja, ocorrem uma recuperação hidrofóbica [20, 21]. A Figura 2 mostra que o ângulo de contato de uma gota líquida (água deionizada, 1,0μl) diminuiu para todas as amostras, após o tratamento, reduzindo de 85° para 50±5°. Também observa-se que a recuperação hidrofóbica é lenta, em função do tempo (em escala logarítmica) demorando dezenas de dias para se aproximar dos valores de ângulo de contato medidos em amostras sem tratamento (~85°).


Figura 2: Ângulo de contato de uma gota líquida (água deionizada 1,0μL) em função do tempo de recuperação hidrofóbica.

Verifica-se que entre 0h e 0,5h (0,021dias) após o tratamento (Figura 5) houve um decréscimo no valor do ângulo de contato para todas as amostras tratadas. A partir desse período, começou a recuperação hi-

drofóbica a qual somente se estabilizou após 35 dias, sendo que o ângulo de contato correspondente à recuperação hidrofóbica final se estabilizou em $75^{\circ}\pm 3$, $78^{\circ}\pm 4$ e $79^{\circ}\pm 3$ para amostras tratadas nas pressões de 0,01Torr, 0,1Torr e 0,5Torr, respectivamente. Conforme outros trabalhos [22-26], esse comportamento de maior hidrofiliidade após tratamento por plasma pode ser explicado pelo fato das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio geradas no plasma (i.e. O^+ , N , N^+ , O , O^- , OH^+ , O_3 , etc) interagirem fisicamente e quimicamente com superfície polimérica podendo quebrar ligações químicas de sua estrutura (i.e. C-H, C-C, etc) e formando radicais livres que, por recombinação com as espécies reativas, levam à formação de grupos polares que possuem características hidrofílicas (i.e. C-O, C=O, COOH, CN, NO, etc). A recuperação hidrofóbica de filmes de PEAD, tratados por plasma, segundo os trabalhos de MORENT et al.[27] e DE GEYTER et al.[28], está relacionada com a mobilidade das moléculas poliméricas, que permitem que os grupos polares formados na superfície se re-orientem dentro de suas estruturas, no sentido de minimizar a energia livre de superfície.

A Figura 3 mostra a evolução da formação dessas espécies polares, no espectro de FTIR, em função da pressão do gás de trabalho no plasma. Estes grupos polares consistem principalmente de grupamentos carboxilas, carbonilas, hidroxilas. A presença de grupos carboxilas é confirmado pela presença de um pico na região de $1650-1560\text{cm}^{-1}$, o qual corresponde a deformação assimétrica do grupo COO^- e um pico mais fraco na região de $1400-1310\text{cm}^{-1}$ correspondente a deformação simétrica destes grupos. Além disso, a presença de um pico na região de $680-580\text{cm}^{-1}$ e $3700-3600\text{cm}^{-1}$ pode ser um indicativo da presença de grupos hidroxilas [29]. Também pode-se observar um pico característico na região de 1060cm^{-1} podendo ser atribuídos a ligação C-N de aminas alifáticas. GERENSER [30] e FOERCH et al [31] observaram formação de ligação C-N e C-O em plasma de nitrogênio e oxigênio respectivamente. Observa-se também que não há alteração significativa das bandas de absorção associadas aos três modos de vibração da ligação C-H ($2960-2850\text{cm}^{-1}$, $1470-1430\text{cm}^{-1}$ e $730-675\text{cm}^{-1}$), característicos do polietileno [32-34]

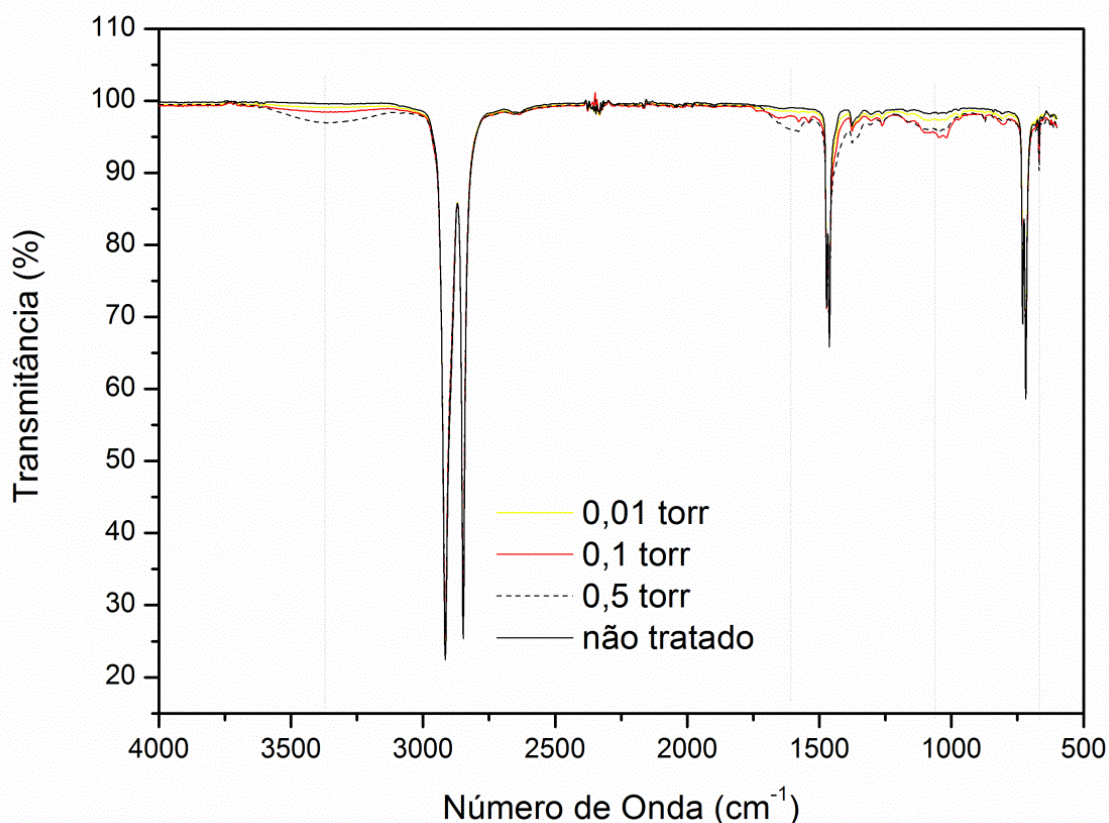


Figura 3: Espectro de FTIR dos filmes PEAD tratados e não-tratado na faixa de 4000 a 500cm^{-1} .

A Figura 4 apresenta as micrografias (obtidas por MEV) da topografia de superfície das amostras tratadas (Fig 4A-C), em comparação com uma amostra não tratada (Fig 4D). Não se observa alteração significativa na rugosidade aparente das amostras, embora as imagens indiquem que houve erosão (*etching*) nas superfícies tratadas por plasma. Além disso, as imagens revelam pequenas regiões contendo grupos oxidados (regiões mais claras em destaque nas figuras, principalmente nas amostras tratadas com 0,1Torr e 0,5Torr), corroborando com os resultados de FTIR. A densidade de grupos oxidados formados na superfície aumenta com a pressão do gás de trabalho, como pode-se observar nas Figura 4-A, 4-B e 4-C. Dois fatores podem contribuir para a maior oxidação em pressões mais elevadas: 1- maior taxa de formação de espécies oxidantes no plasma, em pressão mais alta; 2- maior aquecimento da superfície por interação com moléculas excitadas vibracionalmente no plasma.

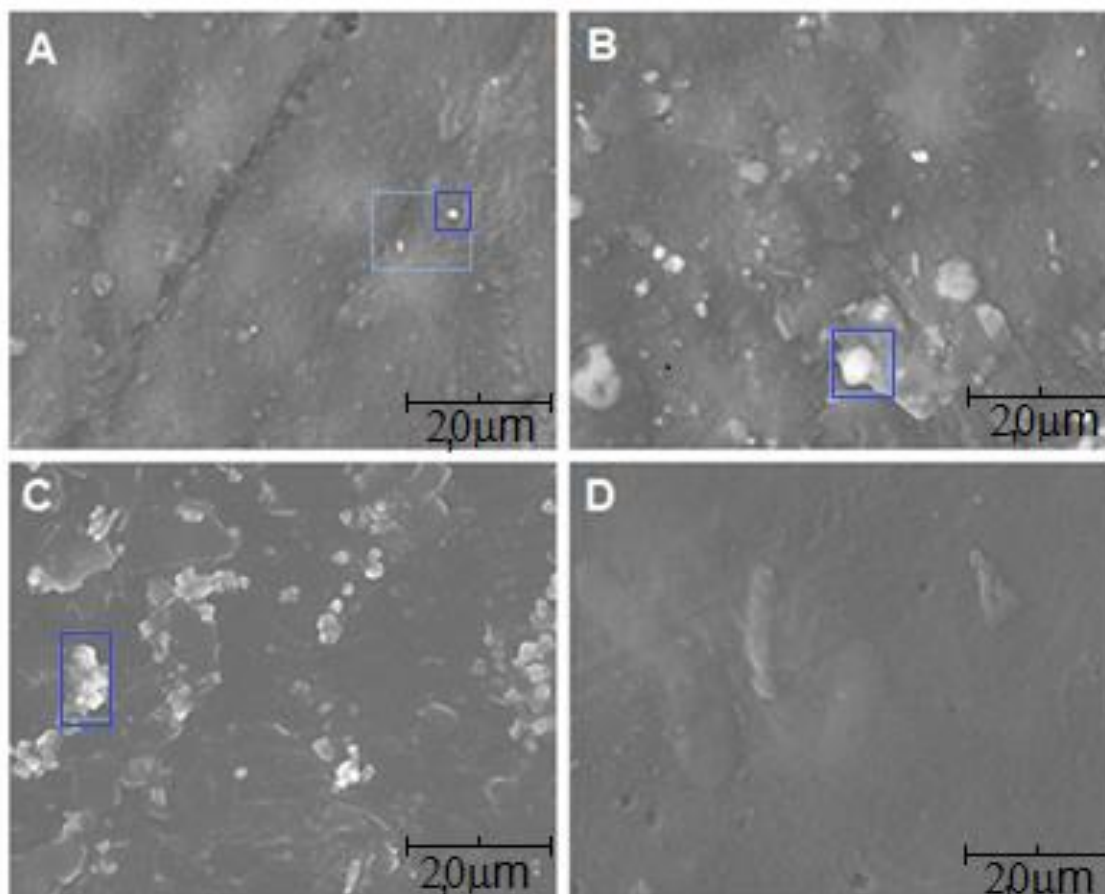


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV/FEG da superfície de amostras de PEAD tratadas em plasma, nas pressões 0,01 Torr (3A); 0,1 Torr (3B); 0,5 Torr (3C) e PEAD não tratado (3D). Os retângulos nas micrografias A, B, C destacam partículas de óxidos geradas pelo tratamento em plasma N_2/O_2 .

A Figura 5 mostra imagens da superfície, em 3D, obtidas por AFM ($10\mu m \times 10\mu m$ de área), em modo contato, das amostras dos filmes PEAD, antes (Fig 4D) e após o tratamento por plasma (Fig. 5A-C). Nessas imagens pode-se observar o efeito do plasma na superfície do polímero PEAD, em dimensão nanométrica. É possível observar as mudanças na topografia de superfície em todas as condições de tratamento, ou seja, nas pressões 0,01 Torr (A), 0,1 Torr (B) e 0,5 Torr (C). Estes resultados são similares ao de CASTRO [35], que atribui essas alterações topográficas ao fato do plasma causar erosão/corrosão (*etching*) e formar material oxidado de baixo peso molecular, conforme observado qualitativamente na análise de FTIR, alterando a nano-rugosidade do polietileno. Observa-se que a amostra tratada em mais baixa pressão (0,01Torr, Figura 5-A) teve mudança superficial mais homogênea, em escala nanométrica. Conforme a pressão é aumentada observa-se um aumento na rugosidade e uma diminuição na densidade de picos nanométricos homogêneos. Essas imagens mostram a influência direta da pressão do gás de trabalho (do plasma) na gravação da textura em uma superfície polimérica.

A Tabela 2 apresenta os valores da rugosidade, Ra (nm) e Rq (nm), obtidos a partir das medidas de microscopia de força atômica AFM. A quarta coluna da tabela 2 mostra as relações entre as rugosidades superficiais de amostras tratadas e uma amostra sem tratamento. Observa-se que a amostra tratada em baixa pressão (0,01Torr) tem um fator de aumento de rugosidade de apenas 1,1 (10%), restrita à escala nanométrica. Para as pressões de tratamento mais alta, o fator de aumento na rugosidade é de 2,9 e 3,3 para as pressões de 0,1Torr e 0,5Torr respectivamente, ou seja, da ordem de 200%. Além do processo de erosão, esse aumento de rugosidade também é devido à formação de ilhas de óxidos que crescem na superfície do polímero, como pode ser visto nas micrografias obtidas por MEV, nas figuras 4-B e 4-C.

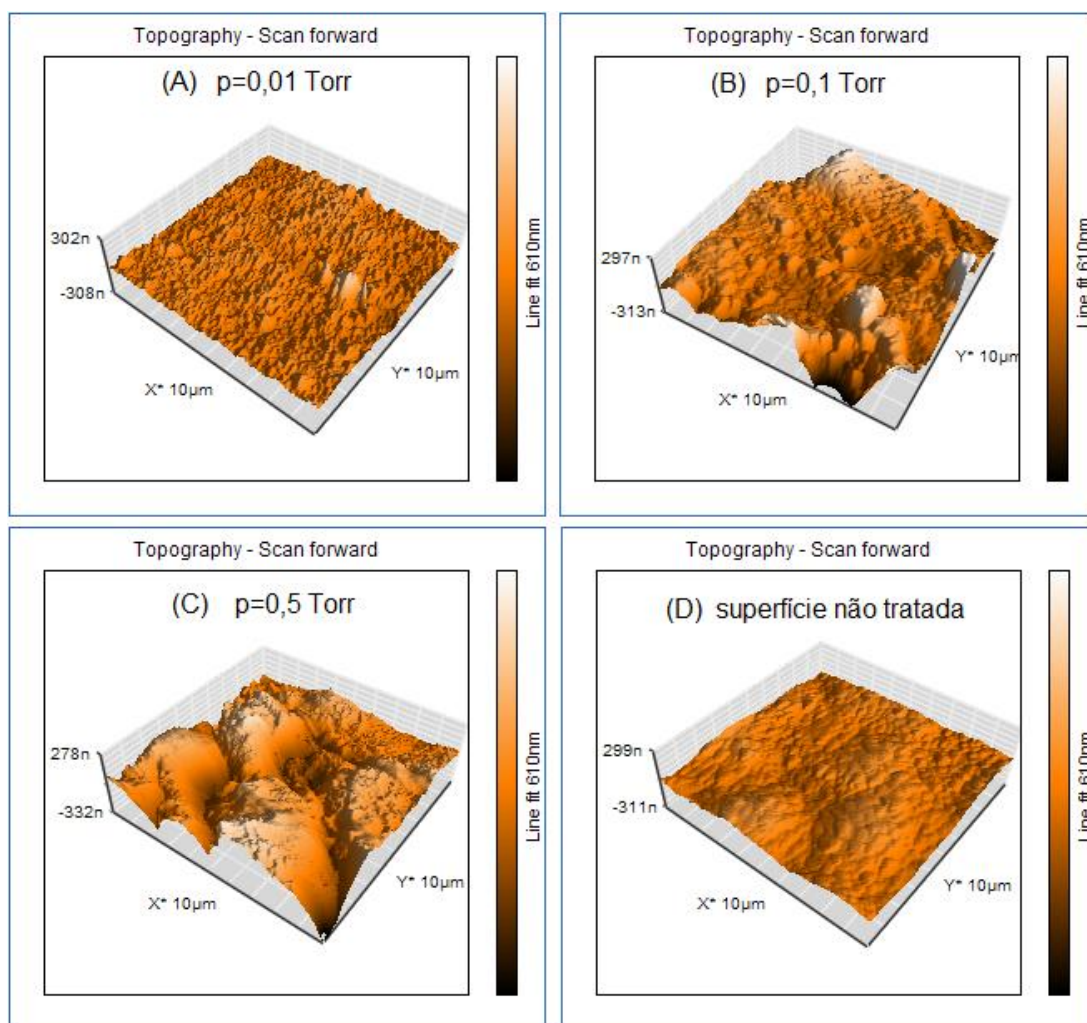


Figura 5: Imagens obtidas por AFM, em modo 3D, realizadas em modo contato. Amostras de PEAD tratadas em plasma RF de N₂-O₂ durante 5,0 min, nas pressões de: (A) 0,01 Torr; (B) 0,1 Torr; (C) 0,5 Torr; (D) sem tratamento.

A alteração na rugosidade e na topografia superficial do polímero, que ocorre principalmente por erosão química da superfície (“etching”), causada por espécies reativas provenientes do plasma, também contribui para a hidrofiliçidade da superfície. Portanto, no tratamento de filmes PEAD em plasma RF indutivo (na região externa da bobina de indução) a hidrofiliçidade é afetada por ambos os processos: físico (micro/nanorugosidade) e químico (funcionalização da superfície por espécies ativas provenientes do plasma).

Tabela 2: Medidas de rugosidade em superfícies de amostras do polímero PEAD tratadas por plasma RF (em pós-descarga) em comparação com amostra não tratada.

Pressão de tratamento	Ra(nm)	Rq(nm)	Relação entre rugosidades Ra(p _i)/Ra(st)
p ₁ =0,01 Torr	22,3	29,8	1,1 (10%)
p ₂ =0,1 Torr	57,9	87,4	2,9 (190%)
p ₃ =0,5 Torr	65,2	82,9	3,3 (230%)
Sem tratamento (st)	20,1	24,2	-

4. CONCLUSÕES

A pressão do gás de trabalho é um parâmetro do plasma que permite controlar a taxa de oxidação e erosão superficial de um polímero, especificamente o PEAD, por ação de espécies ativas formadas no plasma. Os efeitos de um plasma N₂/O₂, excitado por rádio-frequência (RF), sobre um polímero PEAD mostram que a atividade erosiva do plasma sobre a superfície polimérica produz um aumento na rugosidade de aproximadamente 10% quando a pressão do gás de trabalho é baixa (0,01Torr), para um tempo de 5min de tratamento. Nessa pressão, as mudanças na rugosidade são somente em escala nanométrica. Por outro lado a rugosidade tem aumento de mais de 200% quando a superfície do polímero fica exposta a um plasma produzido em pressão mais alta (0,5Torr). A ação do plasma N₂/O₂ sobre a superfície do polímero PEAD se dá principalmente por reações de espécies quimicamente ativas do plasma com as moléculas do polímero. Também ocorre a formação de grupos hidroxilas e ligações C-N e C-O, que aumentam a polaridade na superfície. Isso provoca um significativo aumento na molhabilidade da superfície, resultando em uma diminuição do ângulo de contato de uma gota de água deionizada de, aproximadamente, 85° para 50°.

Por fim, pode-se afirmar que um plasma RF de N₂/O₂ em baixa pressão, pode produzir mudanças de ordem físico-químicas sem alterar a topografia da superfície do polímero PEAD na escala micrométrica. As mudanças de topografia ficam restritas à escala nanométrica quando a pressão do gás de trabalho é suficientemente baixa.

5. AGRADECIMENTOS

FAPESC; CAPES pelo apoio financeiro e bolsas de estudos

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] LAI, J., *Non-linear Time-dependent Deformation Behaviour of High Density Polyethylene*, The Netherlands, Delft University of Technology, 1995.
- [2] COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C., “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações”, *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 1, pp. 1-13, 2003.
- [3] SARTI, J., *Avaliação do efeito de diferentes fontes luminosas na degradação do polipropileno isotático e do polietileno de baixa e de alta densidade*, Tese de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

- [4] VILANI, C., *Modificação superficial por plasma de poliuretano para pervaporação de misturas METANOL/MTBE*, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [5] KONDYURIN, A., BILEK, M., *Ion beam treatment of polymers*, Oxford: Elsevier, 2008.
- [6] BRAITHWAITE, N., CHABERT, P., *Physics of radio-frequency plasmas*, New York: Cambridge University Press, 2011.
- [7] ELIASSON, B., KOGELSCHATZ, U., “Nonequilibrium volume plasma chemical processing”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 19, n. 6, pp. 1063-1077, 1991.
- [8] NITSCHKE, M., MEICHSNER, J., “Low-pressure plasma polymer modification from the FTIR point of view”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, pp. 381–390, 1997.
- [9] FREITAS, D., FERREIRA, T.R., COSTA, T.H.C., *et al.*, “Tratamento em plasma de tecido 100% aramida para análise de molhabilidade”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 4, pp. 215-218, 2006.
- [10] OWENS, D. K., “Mechanism of corona induced self-adhesion of polyethylene film”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 19, pp. 265-271, 1975.
- [11] RÁHEL, J., SIMOR, M., CERNÁK, M., *et al.*, “Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge”, *Surface and Coatings Technology*, v.169-170, n. 2, pp. 604-608, 2003.
- [12] SHENTON, M. J., LOVELL-HOARE, M. C., STEVENS, G. C., “Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment”, *Journal Physics D: applied Physics*, v.34, pp. 1754–2760, 2001.
- [13] SPRANG, N., THEIRICH, D., ENGEMANN, J., “Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene”, *Surface and Coatings Technology*, v. 74-75, n. Part 2, p. 689-695, 1995.
- [14] BRIGGS, D., RANCE, D.G., KENDALL, C.R., *et al.*, “Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment”, *Polymer*, n. issue 8, pp. 895-900, 1980.
- [15] VIDAURRE CASTRO, E.F., ACHETE, C.A., GALLO, F., “Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment”, *Mat. Res.*, São Carlos, v. 5, n. 1, p. 37-41, 2002.
- [16] KUTASI, K., SAOUDI, B., PINTASSILGO, C. D., *et al.*, “Modelling the Low-Pressure N₂–O₂ Plasma Afterglow to Determine the Kinetic Mechanisms Controlling the UV Emission Intensity and Its Spatial Distribution for Achieving an Efficient Sterilization Process, Plasma Process”, *Polym.* v.5, pp.840–852, 2008.
- [17] GUERRA, V., LOUREIRO, J., “Kinetic model of a low-pressure microwave discharge in O₂-H₂ including the effects of O-ions on the characteristics for plasma maintenance”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, v.8, n.1,1999.
- [18] FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ, J. P., D. FELL, E. B., CAMPO, A. D., “Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 357, pp. 234-238, 2011.
- [19] LOMMATZSCH, U., NOESKE, M., DEGENHARDT, J., *et al.*, “Pretreatment and surface modification of polymers via atmospheric-pressure plasma jet treatment”, In: MITTAL, K. L., *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Leiden-Boston: VSP, v. 4, pp. 25-32, 2007.
- [20] MORTAZAVI, M., NOSONOVSKY, M., “A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers”, *Applied Surface Science*, n. 258, pp. 6876–6883, 2012.
- [21] PASCUAL, M., BALART, R., SANCHEZ, L., *et al.*, “Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface”, *Journal of Materials*, n. 43, pp. 4901–4909, 2008.
- [22] ALVES, P., PINTO, S., SOUSA, H., *et al.*, “Surface Modification of a Thermoplastic Polyurethane by Low-Pressure Plasma Treatment to Improve Hydrophilicity”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, pp. 2302–2308, 2011.
- [23] DRNOVSKÁ, H., LAPČÍKJ, L., BURŠÍKOVÁ, V., *et al.*, “Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment”, *Colloid Polym Sci*, n. 281, pp. 1025–1033, 2003.
- [24] FEI, X., KURODA, S., MORI, T., *et al.*, “High-density polyethylene (hdpe) surface treatment using an rf capacitive atmospheric pressure cold ar plasma jet”, *Plasma Science and Technology*, v. 15, n. 6, 2013.
- [25] MEEMUSAW, M., MAGARAPHAN, R., “Surface and bulk properties improvement of HDPE by a batch plasma treatment”, *J. APPL. POLYM. SCI.*, n. 133, 43011, 2016.

- [26] SANTOS, A. L. R. D., *Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica*, Tese de M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.
- [27] MORENT, R., DE GEYTER, N., LEYS, C., *et al.*, “Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, pp. 7847-7854, 2007.
- [28] GEYTER, N., MORENT, R., LEYS, C., “Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma treated PET surface”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, v. 266, n. 12-13, pp. 3086-3090, 2008.
- [29] SANCHIS, M.R., BLANES, V., BLANES, M., *et al.*, “Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment”, *European Polymer Journal*, v.42, pp.1558–1568, 2006.
- [30] GERENSER, L.J. “X-Ray photoemission study of plasma modified polyethylene surfaces”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, v.1, n.1, pp.303-318, 1987.
- [31] FOERCH, R. , IZAWA, J., SPEARS, G. “A comparative study of the effects of remote nitrogen plasma, remote oxygen plasma, and corona discharge treatments on the surface properties of polyethylene”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, v.5, n.7, pp.549-564, 1991.
- [32] HAN, S. O., LEE, D. W., HAN, O. H., “Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, Coréia, v. 63, pp. 237-243, 1998.
- [33] KRIMM, S., LIANG, C. Y., SUTHERLAND, G.B.B.M., “Infrared Spectra of High Polymers”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 25, n. 3, 1956.
- [34] SILVERSTEIN, R., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., “Identificação espectrométrica de compostos orgânicos”, *Rio de Janeiro: LTC*, v. 7, 2007.
- [35] CASTRO, A. H. R., *Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica*, Tese de M.Sc., Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2013.