

Combinación de análisis de XPS y análisis goniométrico para el estudio de la remoción del aceite superficial en aluminio utilizando plasma frío

XPS and goniometric analysis to study removal of superficial oil on aluminium using cold plasma

Eneas Ramos Nascimento Neto, Carlos Salles Lambert, Edison Bittencourt, Zaida Aguila Jova*

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Estatal de Campinas
Ciudad Universitaria Zeferino Vaz, Cx. 6066 – CEP: 13083-970, Campinas, SP,
Brasil.

(Recibido el 9 de noviembre de 2006. Aceptado el 12 de abril de 2007)

Resumen

La creciente preocupación por el desarrollo sustentable unido al aumento de la concienciación relacionada con la preservación del medio ambiente han impulsado investigaciones científicas en diversas áreas que utilizan tecnologías ambientalmente aceptables. Dentro de este contexto la tecnología de aplicación de plasma frío representa una alternativa eficiente, limpia y económica para la remoción de aceites en superficies metálicas. El objetivo de este trabajo consiste en medir la remoción del aceite de la superficie del aluminio utilizando el proceso de plasma frío. Para evaluar estos resultados se realizaron medidas de ángulo de contacto y XPS. Este trabajo trata sobre el tipo de modificación que se produce sobre superficies metálicas por la acción de plasmas.

----- *Palabras clave:* plasma, aluminio, limpieza, aceite, XPS.

Abstract

The increasing concern about sustainable development together with a stronger awareness regarding the preservation of the environment has stimulated research in most diverse areas using friendly environmental technologies. In this context cold

* Autor de correspondencia: teléfono: +55 +19 +325 620 38; Fax: +55+19+325 139 07, correo electrónico: eneasrnn@hotmail.com (E. Ramos).

plasma technology represents an efficient, clean and economic alternative for oil removal from metal surfaces. The objective of this work is to evaluate oil removal of an aluminum surface by cold plasma process. The evaluation of the cleanness was made by means of contact angle analysis and XPS. The type of modification that takes place on metallic surfaces by the plasma action is studied.

----- *Key words:* plasma, aluminum, Cleaning, oil, XPS.

Introducción

Con el proceso de apertura de la economía brasileña las organizaciones industriales están expuestas a la competencia internacional lo que conduce a la implantación de tecnologías innovadoras aliadas al desarrollo sustentable. Hoy en día el aumento de la productividad, así como la competitividad deben estar unidas y asociadas a la utilización sustentable de los recursos naturales. Se trata de un nuevo paradigma o una nueva ética que une la producción y la protección ambiental. Industrias de diferentes países y diversas áreas han realizado grandes inversiones en investigaciones científicas relacionadas con la utilización correcta de tecnologías ambientales obteniendo resultados excelentes, tanto en lo que se refiere al aumento de la productividad como a la sustitución de procesos tóxicos y contaminantes. Dentro de estas tecnologías ecológicamente correctas está la tecnología de plasma.

Los metales se usan ampliamente en la industria de microelectrónica, aeroespacial, automotriz, etc. La susceptibilidad de los metales a la oxidación (corrosión) es uno de los problemas que acarrea su utilización. Con el objetivo de disminuir el proceso de corrosión sufrido por los metales, estos se recubren con una capa protectora. La protección a la corrosión depende, entre otros factores, de la adhesión entre la superficie metálica y la capa protectora depositada, esto constituye uno de los requisitos fundamentales para lograr que exista una buena protección a la corrosión. A su vez, para que esto ocurra es necesario que la superficie metálica este limpia. El proceso de limpieza constituye una fase preliminar en cualquier tratamiento superficial. La efectividad de cualquier adhesivo va en detrimento cuando se utiliza en superficies que no están debidamente limpias.

De forma general las industrias reciben láminas metálicas recubiertas por contaminantes orgánicos (aceites, lubricantes y protectores) los cuales deben ser removidos para lograr una buena adhesión y la correcta incorporación de nuevos recubrimientos tales como protectores decorativos entre otros [1, 2, 3, 4, 5, 6].

La efectividad de la adhesión entre la superficie metálica y los recubrimientos está directamente influenciada por la energía libre superficial de los metales, o sea, superficies con alta energía libre superficial presentan excelente adhesión. El grado de limpieza del metal influenciará directamente la obtención del aumento de la energía libre por lo que la remoción completa del aceite es uno de los requisitos para lograr una buena y correcta adhesión [2, 3, 7, 8, 9]. La limpieza de la superficie o remoción del aceite lubricante y protector se realiza comúnmente por medio de procesos químicos tóxicos y contaminantes. Como consecuencia de la creciente preocupación por los impactos ecológicos causados por procesos de limpiezas que contaminan agresivamente el medio ambiente, los investigadores se han preocupado por el estudio de tecnologías avanzadas como es la utilización de limpieza por plasma que tiene como característica importante la ausencia de solventes que dejan consecuentemente contaminación ambiental residual [10]. Además del aspecto ambiental, el uso de la tecnología de limpieza por plasma ofrece ventajas económicas considerables al compararlo con los procesos químicos tradicionales de limpieza superficial, ya que en este caso no se generan efluentes que deben ser tratados posteriormente. En este caso se utilizan gases no contaminantes de fácil manipulación, disponibles en el mercado y de bajo costo [11].

Este trabajo tiene como objetivo demostrar la viabilidad de remoción de contaminantes orgánicos de la superficie del aluminio aplicando la tecnología de plasma frío sin agresividad al medio ambiente.

Materiales y Métodos

La figura 1 representa el sistema de tratamiento por plasma utilizado en este trabajo. La cámara utilizada en el proceso fue adquirida en la empresa Diener Electronic – Plasma Surface Technology, Alemanha, Serie Pico. Posee formato cilíndrico con capacidad de 5 l. Las paredes son de acero inoxidable y la puerta de aluminio.

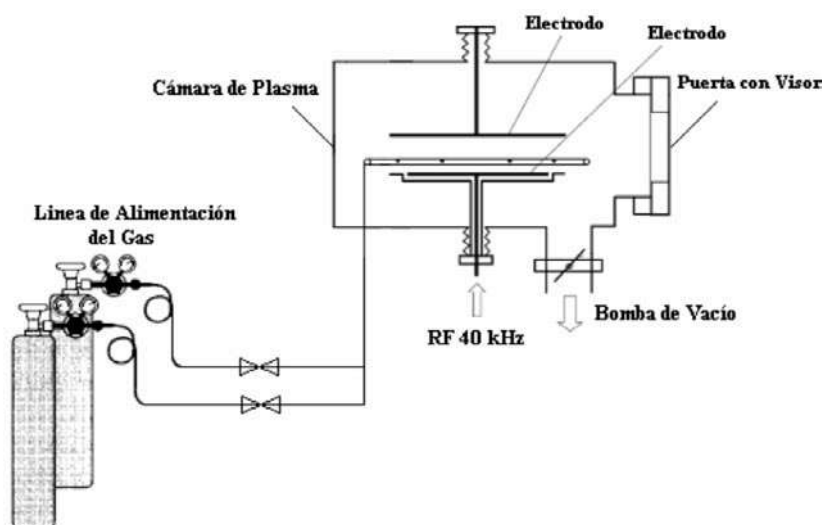


Figura 1 Esquema general del equipo experimental usado

El generador trabaja con señal de radiofrecuencia de 40 kHz y potencia máxima de 200 W. Se utilizó una bomba de vacío marca Ilmvac, con gasto de 1,8 m³/h y presión de 3×10^{-2} mbar.

Procedimientos de remoción del aceite lubricante y protector

El material utilizado como cuerpo de prueba para la limpieza consistió de placas de aluminio recubiertas con aceite lubricante y protector, estas placas tienen una geometría rectangular con longitud de 60 mm y ancho de 30 mm. Este material fue suministrado por la Industria Sabó. El aluminio se emplea ampliamente en la industria

automotriz y de autopiezas. El procedimiento experimental se basó en el planeamiento factorial 2⁴ (tablas 1 y 2) con dos puntos centrales y réplica. Primeramente se colocaron las muestras de aluminio en la cámara de plasma, se produjo vacío hasta alcanzar una presión residual de 0,1 mbar, enseguida se introdujo oxígeno (99% de pureza). La descarga se hizo después de la estabilización del sistema de plasma siguiendo el diseño experimental. Una vez terminado el tratamiento se introdujo argón en el reactor de plasma con el objetivo de proteger la superficie del aluminio una vez tratada. La muestra de aluminio tratada se transfiere a un desecador y posteriormente le mide el ángulo de contacto.

Tabla 1 Factores del método factorial

Factores	-1	0	1
Presión (mbar)	0,30	0,55	0,80
Potencia (% W)	10,00	17,50	25,00
Tiempo (minutos)	2,00	6,00	10,00
Gas	Ar/H ₂		O ₂

Tabla 2 Diseño experimental utilizando el método factorial

<i>Ensayo</i>	<i>Presión</i>	<i>Potencia</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Gas</i>
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
17	0	0	0	Ar/H ₂
18	0	0	0	O ₂

Con el objetivo de determinar la actividad superficial del aluminio tratado en función del tiempo de almacenamiento, las muestras se analizaron mediante ensayos de ángulo de contacto con agua de-ionizada y con etilenglicol, para la realización del cálculo de la energía libre de superficie, las fuerzas dispersivas (γ_s^d) y polares (γ_s^p) en función del tiempo de envejecimiento a temperaturas que entre 35 y 37 °C. Para determinar la temperatura de envejecimiento de las muestras se utilizó una estufa previamente regulada y monitoreada. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente inmediatamente después de retirar el material del ambiente

de envejecimiento. El análisis de XPS se realizó en el Instituto de Física de la Universidad de Campinas.

Resultados y discusión

Técnica utilizada en la medición del ángulo de contacto

Una técnica muy utilizada para analizar la remoción de los contaminantes en la superficie metálica es a través de la medida del ángulo de contacto definido como el ángulo entre una gota y la superficie como se muestra en la figura 2.

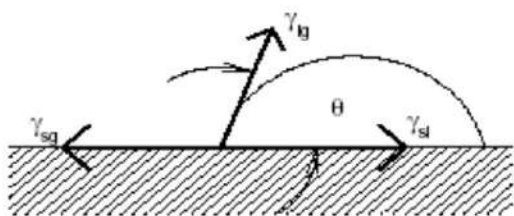


Figura 2 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto entre una gota de líquido con una tensión superficial conocida y una superficie sólida depende de la relación entre las fuerzas adhesivas que son las responsables de la deposición de gotas sobre la superficie y las fuerzas cohesivas del líquido que hacen contraer la gota adoptando la forma esférica, ya que ésta es la que exhibe una superficie libre mínima. El ángulo de contacto θ puede medirse de un modo sencillo y preciso determinando el ángulo de inclinación que debe darse a una lámina sumergida parcialmente en el líquido para que la superficie libre de éste sea horizontal en las proximidades de la lámina. El valor del ángulo de contacto depende de la naturaleza del líquido y de la pared.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1)$$

Donde γ , γ^d y γ^p , son respectivamente la energía libre superficial, la energía libre superficial componente dispersivo y la energía libre superficial componente polar. Cuando una gota reposa sobre una superficie homogénea perfectamente nivelada se forma un ángulo θ de contacto en equilibrio entre el líquido y la superficie sólida en cualquier punto de la línea de tres fases donde se encuentran el sólido, el líquido y la fase de vapor [12, 13].

Según la fisico-química de superficies se define la humectación de un líquido "L" sobre una superficie sólida "S" utilizando la ecuación de Young:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \pi_e \quad (2)$$

Donde γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{SL} y π_e son respectivamente las tensiones sólido/vapor, líquido/vapor, líquido/sólido y el ángulo de contacto θ y π_e el decrecimiento de la energía libre superficial debido a la adsorción de vapor en la superficie. Según la teoría desarrollada por Fowkes la energía libre interfacial de un sistema cuando actúan solamente las fuerzas de dispersión está dada por la expresión:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} \quad (3)$$

Donde γ_s^d y γ_L^d son respectivamente la energía libre superficial del componente dispersivo del sólido y del líquido.

Considerando $\pi_e = 0$, que ocurre en superficies de baja energía y utilizando la definición de γ_{SL} dada por la ecuación de Young que define el ángulo de contacto de un líquido sobre una superficie sólida, tenemos una nueva expresión para calcular el ángulo de contacto en función de las contribuciones de las fuerzas de dispersión en cada una de las fases como se muestra a continuación:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Para un caso general donde están actuando las fuerzas de dispersión y las fuerzas de contribución polar, la ecuación adecuada para definir la energía libre interfacial es:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (5)$$

donde γ_{SL} es el componente de la energía libre superficial del sólido debido a la polaridad. De esta forma utilizando la ecuación general y la ecuación de Young tenemos:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Mittal y O'Kane analizaron la limpieza de superficies metálicas a través de medidas de ángulo de contacto con agua desionizada. A

partir de la obtención de los resultados esta técnica se utiliza para detectar la presencia de contaminantes orgánicos que son generalmente de naturaleza hidrofóbica. Las adulteraciones o impurezas presentes o añadidas a los líquidos pueden modificar considerablemente el valor del ángulo de contacto y consecuentemente la formación de película líquida en la superficie del sólido. La formación de películas de líquido de forma homogénea en la superficie de sólidos es un requisito fundamental para garantizar la adherencia a superficies de pinturas a base de agua, recubrimientos y adhesivos, de lo contrario ocurre des-laminación del recubrimiento y de los

adhesivos [14, 15, 16]. Para la obtención de una buena adhesión en la realización de posteriores tratamientos, tales como deposición de películas poliméricas protectoras a la corrosión, la industria de metales establece como criterio un ángulo de contacto igual o menor de 10° medido entre la superficie metálica y el agua desionizada [17].

Análisis a través de medida del ángulo de contacto

En la tabla 3, se relacionan los valores de energía superficial de los líquidos utilizados para la determinación de los ángulos de contacto.

Tabla 3 Energía libre superficial, componente polar y dispersivo de: agua desionizada y etilenglicol [18]

	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)	γ_L (mN/m)
Agua desionizada	18,70	53,60	72,30
Etilenglicol	29,30	18,20	47,50

A partir de los resultados del ángulo de contacto con agua desionizada tenemos que el ensayo 15 obtuvo mejor resultado (presión 0,3 mbar, potencia de 50 W, y tiempo de 10 min).

Los resultados obtenidos a partir de los cálculos de la energía libre superficial se presentan en la tabla 4 y las figuras 3 y 4.

Tabla 4 Resultados obtenidos a partir del análisis goniométrico para el ensayo 15, después de la variación del tiempo de exposición de la superficie tratada a temperaturas entre 35 y 37 °C

Tiempo (horas)	Ángulo de contacto (grados)		Energía libre superficial (mN/m)		
	Agua desionizada	Etilenglicol	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
Pretratamiento	95,5	77,0	12,06	5,82	17,88
Postratamiento	7,6	16,8	2,46	79,30	81,76
0,80	15,8	18,5	2,91	75,39	78,30
1,60	22,5	27,0	2,30	74,03	76,33
4,77	32,0	35,5	2,06	68,50	70,56
19,57	40,0	43,3	1,76	63,00	64,76
41,00	50,3	49,8	2,48	51,32	53,80

Los resultados que aparecen en la tabla 4 se graficaron en las figuras 3 y 4 para una mejor comprensión

En las figuras 3 y 4 puede observarse la disminución del ángulo de contacto y el aumento de la energía libre superficial como resultado del tratamiento con plasma en comparación con la superficie de la muestra no tratada.

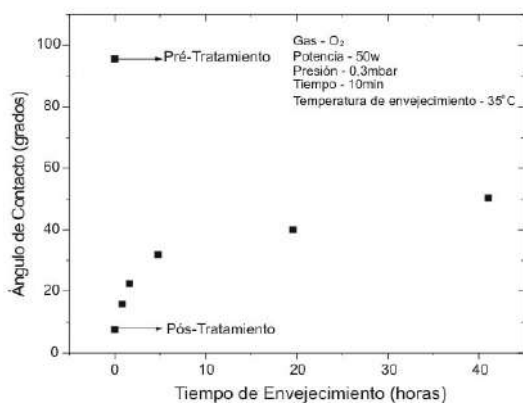


Figura 3 Variación del ángulo de contacto con agua desionizada en función del tiempo de envejecimiento para el ensayo 15

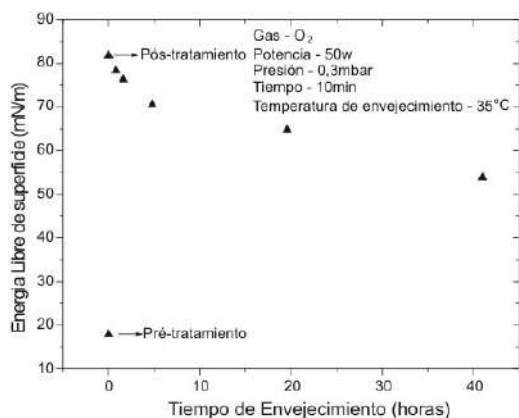


Figura 4 Variación de la energía libre superficial en función del tiempo de envejecimiento para el ensayo 15

El ángulo de contacto con agua desionizada sufrió una reducción de 95,5 para 7,6° estabilizándose

en torno de los 50,3° después de 41 horas de envejecimiento. La energía libre superficial pasó de 17,88 mN/m (en la muestra sin tratamiento) a 81,76 mN/m en la muestra tratada estabilizada alrededor de 53,80° después de 41 horas de envejecimiento. Estos efectos pueden estar asociados con la remoción del aceite lubricante y protector. El aceite presenta características hidrófobas, o sea, un elevado ángulo de contacto con agua desionizada y una baja energía libre

Estos átomos pueden reaccionar con el aceite lubricante formando sustancias volátiles como el dióxido de carbono, monóxido de carbono y vapor de agua. Estas sustancias volátiles se purgan posteriormente por fuera del reactor de plasma.

Análisis de XPS

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, es actualmente un método ampliamente usado para caracterización de superficies, se ha convertido en una técnica muy popular y de gran utilidad debido a la amplia gama de información que se obtiene, así como la variedad de muestras que pueden analizarse. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las técnicas analíticas que mide electrones. A través del análisis de XPS de una superficie obtenemos información de todos los elementos presentes de forma cualitativa y cuantitativa con excepción del H y He, así como de la morfología y la composición química superficial. Esta técnica es sensible a la superficie debido a que los electrones poseen menor habilidad para atravesar sólidos en comparación con los rayos X. Por esto, una radiación X de 1 keV puede penetrar más de 1.000 nm en un sólido, sin embargo, los electrones con esta energía sólo penetran unos 10 nm. Por tanto, los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fue desarrollada en la década del 40 y se denominó como ESCA (espectroscopia electróni-

ca para análisis químico). Para conocer la técnica XPS se ha de comprender el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión.

Cuando un fotón interacciona con un electrón de un orbital atómico y ocurre la transferencia total de energía del fotón hacia el electrón, proporciona la emisión del electrón del átomo.

En este caso la frecuencia de excitación del fotón debe ser de tal magnitud que supere la frecuencia umbral para proporcionar la emisión del electrón. Es decir, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). La energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitados, si se utilizan fotones de energía muy superior al umbral, el exceso de energía se transmite al electrón que se emite.

La energía cinética de los fotoelectrones es específica para cada tipo de átomo. Por lo que el

conocimiento de la concentración relativa de los diferentes elementos presentes en la superficie se puede conocer a través del análisis de la energía de los electrones, así como por la intensidad de la emisión de los mismos en función de su energía cinética [19, 20].

La figura 5 presenta la composición atómica de la superficie del aluminio antes del tratamiento con plasma. La superficie del metal está cubierta con aceite lubricante protector y esta misma superficie después de la realización del tratamiento por plasma de oxígeno. Los resultados permiten verificar la disminución de la concentración atómica del C_{1s} de 86,14 a 44,47%, debido a la remoción del aceite lubricante protector de la superficie del aluminio, un aumento de la concentración atómica del O_{1s} de 12,55 a 27,97% y un aumento de la concentración atómica del Al_{2p} de 1,34 a 27,55%. El aumento en la concentración del oxígeno (O_{1s}) y del aluminio (Al_{2p}) se debe a la formación de grupos oxigenados que facilitan la adhesión de las capas posteriormente [21-29].

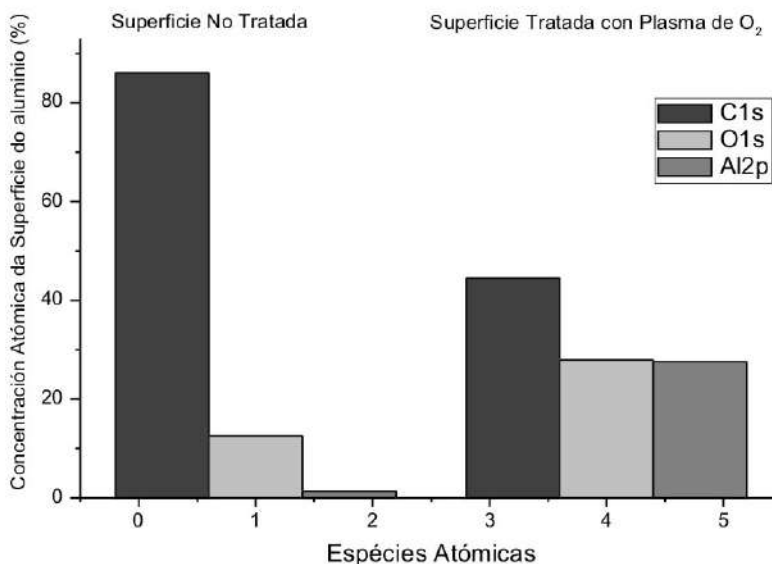


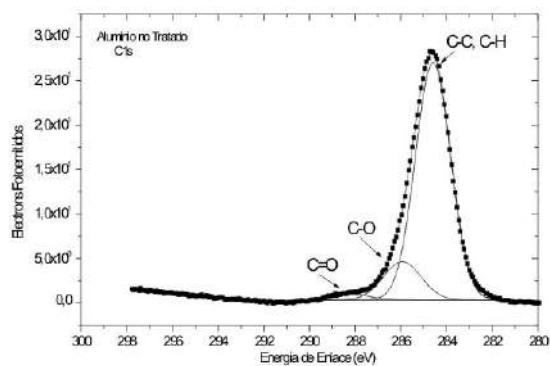
Figura 5 Resultados obtenidos de la composición superficial del aluminio mediante XPS

Análisis de los enlaces químicos de cada elemento identificado en la superficie por ensayos de XPS

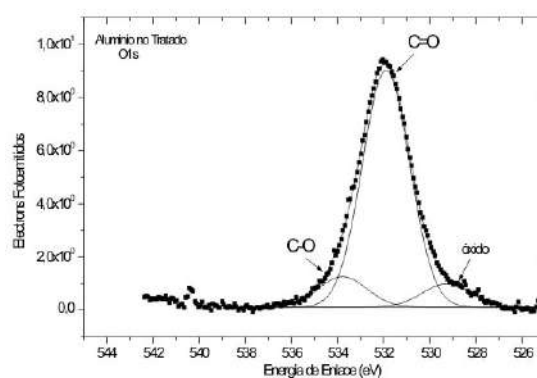
La evolución de las curvas obtenidas por XPS relativas a la región del C_{1s} , O_{1s} y Al_{2p} , permiten identificar los tipos de enlaces químicos presentes en la superficie del aluminio antes y después del tratamiento con plasma. El conjunto de espectros (a) hasta (c) representados en la figura 6 ilustran los resultados obtenidos para el aluminio no tratado por plasma. Los espectros (d) a (f) ilustran los resultados obtenidos para el aluminio tratado con plasma de oxígeno.

- A partir del estudio de los resultados presentados en la figura 5 corroborados por los

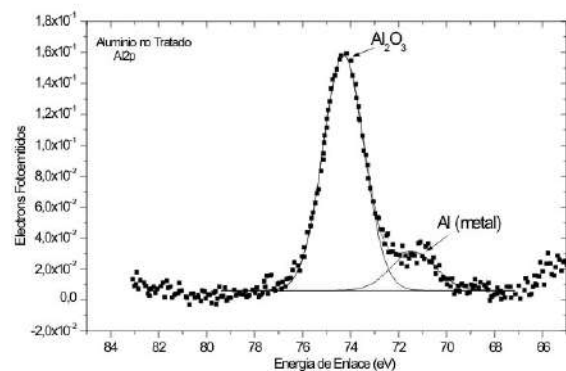
ensayos de deconvolución (figura 6) se concluye que la composición en la superficie del aluminio antes del tratamiento con plasma de oxígeno está compuesta principalmente de carbono, una pequeña cantidad de oxígeno y trazas de aluminio. El carbono presente en la superficie de las muestras sin tratamiento presenta una estructura de C-C e C-H (284,6 eV), C-O (286,0 eV) y C=O (288,1 eV). La deconvolución del pico O_{1s} muestra que el oxígeno se presenta en forma de C=O (531,8 eV), C-O (533,7 eV) y óxido de aluminio. La deconvolución del pico Al_{2p} demuestra la presencia de óxido de aluminio (74,29 eV) y aluminio (metal) (71,39 eV).



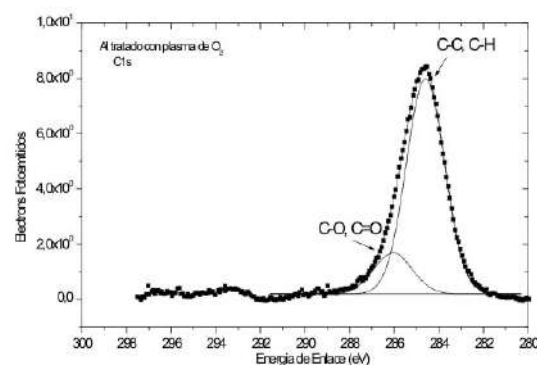
(a)



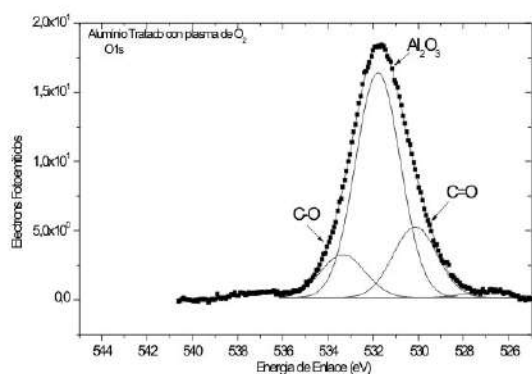
(b)



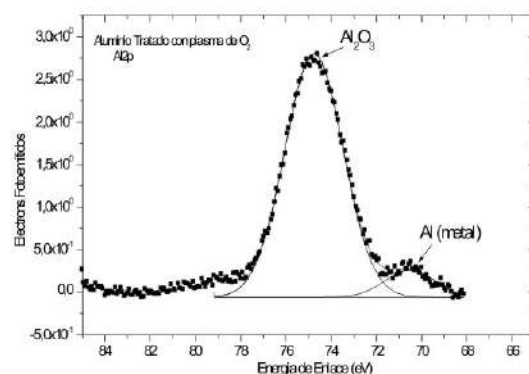
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6 Deconvolución gaussiana de los picos del C1s, O1s y Al2p obtenidos de los espectros de la superficie del aluminio antes y después de realizado el tratamiento con plasma de oxígeno

- Se observa también que la composición superficial del aluminio tratado con plasma está compuesta de carbono, oxígeno y aluminio. La deconvolución del pico de C_{1s} indica que el carbono se presenta en forma de C-C, C-H (284,6 eV) e C-O, C=O (286,0 eV). La deconvolución del pico de O_{1s} indica que el oxígeno está en forma de C=O (530,1 eV), C-O (533,3 eV) y en la forma de óxido de aluminio (531,6 eV). La deconvolución del pico Al_{2p} confirma la presencia de óxido de aluminio (74,7 eV) y aluminio (metal) (70,5 eV). Los resultados de los análisis muestran claramente la disminución de la concentración de carbono y el aumento en la concentración de oxígeno. Los resultados de los análisis XPS concuerdan con los resultados obtenidos en los ensayos de goniometría. Se observa que en las muestras que no fueron tratadas por plasma la concentración de carbono es alta (86,14%) debido a la presencia del aceite lubricante protector, lo cual confirma la obtención de un alto valor del ángulo de contacto con el agua desionizada (95,5°). En la medida que las muestras de aluminio son tratadas con plasma se observa una reducción significativa en la concentración

de carbono, debido a la remoción del aceite acompañado de un aumento en la concentración de oxígeno, lo que es muy importante por promover grupos funcionales que permiten que el aluminio tratado reciba posteriores deposiciones como el caso de protección a la corrosión. Los resultados obtenidos son satisfactorios en función de la posible aplicación práctica del método.

Conclusión

El presente trabajo muestra que es posible lograr la remoción de aceites lubricantes protectores de la superficie del aluminio utilizando tratamiento con plasma frío.

Referencias

1. C. Vautrin-UI, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina. "Plasma Polymerized Coatings Using HMDSO Precursor for Iron Protection". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 38. 2000. pp. 9-15.
2. J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira, D. B. Haddow, A. Goruppa, R. Short, D. G. Dixon. "Plasma-Polymerized Coatings Used as Pre-Treatment for Aluminum Alloys". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 154. 2002. pp. 8-13.

3. L. Domingues, C. Oliveira, J.C.S Oliveira, J.C.S. Fernandes, M.G.S Ferreira. "EIS on Plasma-Polymerized Coatings Used as Pre-Treatment for Aluminum Alloys". *Electrochimica Acta*. Vol. 47. 2002. pp. 2253-2258.
4. N. L. Rogers. "Surface Preparation of Metals for Adhesive Bonding". *Structural Adhesives Bonding - Applied Polymer Symposia*. Vol. 3. 1966. pp. 327-340.
5. T. J Lin, J. A. Antonelli, D. J Yang, H. K. Yasuda, F. T. Wang. "Plasma Treatment of Automotive Steel for Corrosion Protection – a Dry Energetic Process for Coatings". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 31. 1997. pp. 351-361.
6. H. K. Yasuda, T. F. Wang, D. L Cho, T. J Lin, J. A Antonelli. "Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Low Temperature Plasma Interface Engineering II. Effects of Oxides on Corrosion Performance of E-Coated Steels". *Progress in Organic Coatings*. Vol. 30. 1997. pp. 31-38.
7. J. S. Kim, Y. K Kim, K. H. Lee. "Effects of Atmospheric Plasma Treatment on Identical Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate/Polyurethane Composites". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 27. 2004. pp. 187-191.
8. S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld. "A New Sputter Cleaning System for Metallic Substrates". *Thin Solid Films*. Vol. 33. 1976. pp. 331-339.
9. S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld, K. Gehm. "Pre-treatment of Metallic Substrates With The Plasmatron". *Thin Solid Films*. Vol. 51. 1978. pp. 189-196.
10. H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban. "An In Situ XPS Study of Oxygen Plasma Cleaning of aluminum Surfaces". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 92. 1997. pp. 171-177.
11. A. Belkind, S. Zarrabian, F. Engle. "Plasma Cleaning of Metals: Lubricant Oil Removal". *Metal Finishing*. Vol. 94. 1996. pp. 19-22.
12. A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley and Sons. New York. 1967. pp. 332-369.
13. L. Carrino, W. Polini, L. Sorrentino. "Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 153-154. 2004. pp. 519-525.
14. D. K. Owens, R. C. Wendt. "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers". *Journal of Appl. Polymer Science*. Vol. 13. 1969. pp. 1741-1747.
15. S. R. Ferreira. "Modificação da Superfície de Fibras de Carbono por Processo de Descarga Corona e Estudo das Características de Adesão". *Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas*. 2002. pp. 31-49.
16. K. L. Mittal, D. F O' Kane. "Plasma Cleaning of Metal Surfaces". *J. of Vac. Sci. Tech*. Vol. 11. 1974. pp. 567-569.
17. B. R Strohmeier. "The effects of O₂ Plasma Treatments on The Surface Composition and Wettability of Cold Rolled Aluminum Foil". *J. of Vac. Sci. Tech. A* Vol. 7. 1989. pp. 3238-3245.
18. Y. S. Lin, C. H Chang, T. J. Huang. "Enhanced Corrosion Protection of Cold Rolled Steel by Low Temperature Plasma Cleaning and Plasma Polymerization". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 20. 2006. pp. 4929-4938.
19. B. Kasemo, J. Lausmaa. "Biomaterial and Implant Surfaces: A Surface Science Approach". *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*. Vol. 3. 1988. pp. 247-259.
20. P. A. P., Nascente. "Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. Vol. 17. 1998. pp. 15-22,
21. R. P. Wool. "Adhesion at polymer-Polymer Interfaces a Rigidity Percolation Approach". *C. R Chimie*. Vol. 9. 2006. pp. 25-44.
22. F. Abbas, H. Mirzadeh. "Adhesion Between Modified and Unmodified Poly(dimethylsiloxane) Layers for a Biomedical Application". *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol. 24. 2004. pp. 247-257.
23. M. D. R. Sanchez, M. M. P. Blas, J. M. M. Martínez. "Adhesion Improvement of SBR Rubber by Treatment with Trichloroisocyanuric Acid Solutions in Different Esters". *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol. 21. 2001. pp. 325-337.
24. N. Medard, J. C. Soutif, F. P. Epaillass. "Characterization of CO₂ Plasma Treated Polyethylene Surface Bearing Carboxylic Groups". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 160. 2002. pp. 197-205.
25. H. S. Choi, Y. S. Kim, Y. Zang, S. Tang, S. W. Myung, B. C. Shin. "Plasma Induced Graft Co-Polymerization of Acrylic Acid onto the Polyurethane Surface". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 182. 2004. pp. 55-64.
26. C. Y. Huang, W.L. Lu, Y. C. Feng. "Effect of Plasma Treatment on the AAC Grafting Percentage of High Density Polyethylene". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 167. 2003. pp. 1-10.
27. M. C. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, K. Z. Tan. "Surface Modification of Aluminum Foil and PTFE Film by Graft Polymerization for Adhesion Enhancement". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 176. 2001. pp. 139-150.
28. J. Kurd, H. Ardelean, P. Marcus, P. Jonnard, F. A. Khonsari. "Adhesion Properties of Aluminium Metallized/Ammonia Plasma Treated Polypropylene Spectroscopic Analysis (XPS, EXES) of the Aluminium/Polypropylene Interface". *Applied Surface Science*. Vol. 189. 2002. pp. 119-128.
29. I. Kim, P. S. Kang, C. S. Ha. "Efficient Graft From Functionalization of Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) Dissolved in Hexane". *Reactive & Functional Polymers*. Vol. 64. 2005. pp. 151-156.