

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

LUÍZA MELCHERT BOZZO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS VIA FEIXE DE ELÉTRONS E
PLASMA**

SÃO CARLOS

2024

LUÍZA MELCHERT BOZZO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS VIA FEIXE DE ELÉTRONS E
PLASMA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de São
Carlos, para a obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Gustavo
Petrucelli Homem

Coorientadora: Prof. Dra. Sandra Andrea
Cruz

SÃO CARLOS

2024

LUÍZA MELCHERT BOZZO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS VIA FEIXE DE ELÉTRONS E
PLASMA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de São
Carlos, para a obtenção do título de
Bacharel em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem

Universidade Federal de São Carlos

Departamento de Química

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta

Universidade Federal de São Carlos

Departamento de Química

MSc. Adevania Justino da Silva

Universidade Federal de São Carlos

Departamento de Química

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 27/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****LUIZA MELCHERT BOZZO****MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS VIA FEIXE DE ELÉTRONS E PLASMA****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 04 de setembro de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
Membro da Banca 2	Msc. Adevania Justino da Silva



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 05/09/2024, às 08:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1571369** e o código CRC **90ADA2C4**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1571369

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

À minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a minha família, em especial aos meus pais e meu irmão, por sempre me apoiarem e por terem dedicado esforços e me auxiliarem ao longo desses anos, tornando possível o meu objetivo de se formar na Universidade Federal de São Carlos. Quero agradecer em especial meus orientadores, o professor Manoel G. P. Homem e a professora Sandra Andrea Cruz, pela oportunidade, orientação e confiança nas minhas ideias. Agradeço ao meu companheiro, Mateus, por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos dessa trajetória.

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de São Carlos e o Departamento de Química pelo espaço e por todo o conhecimento que adquiri durante o curso. Aos meus professores e colegas do Laboratório de Polímeros e do Laboratório de Química Teórica. À equipe de pesquisa e desenvolvimento e serviço técnico da Henkel pela oportunidade de trabalharmos juntos e me auxiliar no desenvolvimento profissional que me ajudou a ter uma melhor visão de mercado, produção e aplicação de materiais.

Aos meus colegas de turma do Bacharelado em Química Tecnológica da Universidade Federal de São Carlos e à banca examinadora pela disponibilidade e tempo dedicado à participação e contribuições.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém pensou sobre aquilo que todo mundo vê” [tradução]
- Arthur Schopenhauer (1851)

RESUMO

Os polímeros conquistaram espaço no mercado de tecnologias devido às suas vantagens em relação a outros materiais, como aço, alumínio e vidro, especialmente no que diz respeito ao peso e ao custo. Além disso, apresentam alta versatilidade por conta de características como elevada resistência mecânica e química, fácil manuseio devido à sua flexibilidade, possibilidade de aditivação e reciclabilidade. Nesse contexto, a modificação superficial exerce um papel crucial na diversificação desse material e no desenvolvimento de novas tecnologias, pois permite conferir novas propriedades aos polímeros sem alterar suas propriedades de bulk. Ou seja, é possível modificar a superfície polimérica sem a necessidade de desenvolver um material inteiramente novo. Dessa forma, técnicas de modificação superficial podem atuar em propriedades como energia superficial, molhabilidade e adesão de um polímero, ampliando, assim, as possibilidades de aplicação industrial. Entre as técnicas de modificação superficial, destacam-se os métodos baseados em plasma e a irradiação com feixe de partículas carregadas, especialmente elétrons. O primeiro método apresenta vantagens como facilidade operacional e baixo custo, com destaque para o uso de plasma a frio. Por outro lado, a irradiação com feixe de partículas, embora mais complexa, proporciona maior controle sobre os mecanismos de reação envolvidos, especialmente com o emprego de feixes de baixa energia ($E < 20-30$ eV), permitindo modificar apenas a superfície do material.

Palavras-chave: polímeros; modificação superficial; feixe de elétrons; plasma; baixa energia.

ABSTRACT

Polymers have gained a significant foothold in the technology market due to their advantages over other materials such as steel, aluminum, and glass, particularly in terms of weight and cost. Additionally, they offer high versatility thanks to characteristics such as high mechanical and chemical resistance, ease of handling due to their flexibility, the possibility of adding additives, and recyclability. In this context, surface modification plays a crucial role in expanding the versatility of these materials and in the development of new technologies, as it allows new properties to be conferred to polymers without altering their bulk properties. In other words, it is possible to modify the polymer surface without the need to develop an entirely new material. In this way, surface modification techniques can enhance properties such as surface energy, wettability, and adhesion, thereby expanding the range of industrial applications. Among the surface modification techniques, plasma-based methods and irradiation with charged particle beams, particularly electrons, stand out. The first method offers advantages such as operational simplicity and low cost, with particular emphasis on the use of cold plasma. On the other hand, charged particle beam irradiation, although more complex, provides greater control over the reaction mechanisms involved, particularly when using low-energy beams ($E < 20\text{-}30\text{ eV}$), allowing modification of only the material's surface.

Keywords: polymers; surface modification; electron beam; plasma; low-energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Força em função da deformação de uma borracha vulcanizada e não vulcanizada.	15
Figura 2. Figura ilustrativa de classificação e divisão das classes de polímeros.....	18
Figura 3. Esquema representativo do processo de permeação de gases em uma superfície polimérica.	21
Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de difusão de moléculas e suas variáveis	24
Figura 5. Esquema ilustrativo de adesão e coesão que ocorre em uma embalagem flexível bilaminada com dois filmes plásticos.	26
Figura 6. Energia superficial do (A) Polietileno de baixa densidade (LDPE,) (B) Polipropileno extrusado(CPP), (C) Poliéster (PETP) e de filmes metalizados com e sem tratamento Corona.	27
Figura 7. Esquema ilustrativo das forças de atração que atuam nas partículas de um líquido.	29
Figura 8. Esquema ilustrativo das variáveis que compõem o cálculo de tensão superficial.	30
Figura 9. Ângulo de contato da água para um substrato qualquer extraído pelo <i>Software</i> KRÜSS ADVANCE do equipamento KRÜSS ADVANCE 1.13.1.31401....	32
Figura 10. Ilustração de um <i>Stand Up Pouch</i> trilaminado com especificações das camadas poliméricas.	34
Figura 11. Esquema ilustrativo de elementos que compõem o plasma.	38
Figura 12. Esquema ilustrativo do comprimento de Debye.	40
Figura 13. Ilustração do equipamento de injeção de plasma, utilizando ar atmosférico, em (A) equipamento e canhão de plasma e (B) canhão de plasma modificando uma caixa de papel para melhoramento de colagem.	42
Figura 14. Temperatura eletrônica (K) em função da densidade eletrônica (m^{-3}) evidenciando tipos de plasma.	43
Figura 15. Gráfico de variação da temperatura do gás (T_g) e a temperatura dos elétrons (T_e) com a pressão.	46
Figura 16. Exemplos ilustrativos de reações entre constituintes do plasma.	48
Figura 17. Esquema ilustrativo das principais estruturas que compõem um tubo de televisão e um acelerador de elétrons.	51

Figura 18. Esquema ilustrativo de desenvolvimento do sensor de gás a partir de modificações superficiais.	56
Figura 19. Molhabilidade do PTFE (A) com a superfície modificada por irradiação de elétrons e (B) com a superfície original.	58
Figura 20. Decomposição térmica do Kapton TM irradiado com UL-EB.	59
Figura 21. Rendimentos quânticos medidos, por elétron incidente, para a indução de quebra das fitas duplas (DSBs) (A), quebra das fitas simples (SSBs) (B) e perda da forma de DNA (C), em sólidos de DNA por radiação de elétrons de baixa energia em função do elétron incidente energia.	60
Figura 22. Esquema ilustrativo de dispositivos de plasma frio à pressão atmosférica.	63
Figura 23. Imagem do cartucho utilizado no estudo de aplicação de plasma à frio para melhoramento da adesão de colagem.	65
Figura 24. Resultados qualitativos da aplicação de plasma a frio.	65
Figura 25. Resultados de desfibramento em análises de força de adesão.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de Energia Superficial (equipamento DSA, método OWRK)...66	66
Tabela 2. Resultados de desempenho de Colagem.66	66

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
OWRK	Faixa Cinética de Via Única (<i>One Way Range Kinetic</i>)
UV	Ultravioleta
SR	Radiação Síncrotron (<i>Synchrotron Radiation</i>)
DC	Corrente Direta (<i>Direct current</i>)
MW	Micro-ondas (<i>Microwave</i>)
RF	Radiofrequência (<i>Radio frequency</i>)
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
SI	Sistema Internacional de Unidades
DEA	Captura Eletrônica Dissociativa (<i>Dissociative electron attachment</i>)
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
PTFE	Politetrafluoretileno
UL-EB	Feixe de Elétrons de Energia Ultrabaixa (<i>Ultra-Low Energy Electron Beam</i>)
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (<i>Deoxyribonucleic Acid</i>)
LEE	Elétrons de Baixa Energia (<i>Low Energy Electrons</i>)
<i>UHV</i>	Alto Vácuo (<i>Ultra High Vacuum</i>)
<i>BOPP</i>	Polipropileno Biorientado
CC	Corrente Contínua
CA	Corrente Alternada
CAPP	Plasma Frio à Pressão Atmosférica (<i>Cold Atmospheric Pressure Plasma</i>)
APPJ	Jato de Plasma à Pressão Atmosférica (<i>Atmospheric pressure plasma jet</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Aspectos históricos dos polímeros na ciência.....	13
1.2 Características físico-químicas.....	17
1.2.1 Permeabilidade a gases e líquidos.....	20
1.2.2 Força de adesão.....	26
1.3 Utilização de polímeros na indústria alimentícia e médica.....	33
2. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS.....	36
2.1 Métodos de modificação superficial.....	37
2.2 Modificação superficial via plasma.....	38
2.3 Irradiação via feixe de elétrons.....	50
3. ESTUDO DE CASO 1: Irradiação com feixe de partículas carregadas.....	55
4. ESTUDO DE CASO 2: Modificação de superfícies via plasma a frio.....	61
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

A modificação de polímeros é fundamental para atingir propriedades desejadas, possibilitando a diversificação destes materiais e contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento de novas tecnologias. Nesse sentido, tem-se destaque a modificação de superfícies, cuja principal vantagem é manter as propriedades de *bulk* e conferir características adicionais à superfície de um determinado produto.

Desta maneira, as técnicas de modificação superficial, mais especificamente, via plasma e irradiação de elétrons, apresentam certas particularidades possibilitando diferentes mecanismos de alterações superficiais que serão descritas neste trabalho. Observa-se que, enquanto a modificação via plasma a frio é difundida e amplamente utilizada em embalagens nos setores de alimentos e de saúde, a irradiação de elétrons de baixa energia ainda encontra-se em aplicações mais específicas e pouco exploradas na temática de embalagens plásticas, indicando portanto, um grande potencial de estudo.

Essas modificações superficiais quando utilizadas em polímeros possibilitam o uso em aplicações nos diversos setores industriais, permitindo a utilização de um mesmo material para distintas aplicações, sem a necessidade de desenvolver novas estruturas poliméricas. Para isso, é necessário o aprofundamento da compreensão da ciência dos polímeros, principalmente de suas características físico-químicas e dos mecanismos de reações provindos de modificações superficiais.

1.1 Aspectos históricos dos polímeros na ciência

A palavra polímeros tem origem grega da união dos vocábulos *polys*, que significa muitos e *meros* com significado de partes ou segmentos. Este termo foi inicialmente utilizado pelo químico alemão Jons Jacob Berzelius em 1832, na tentativa de diferenciar moléculas orgânicas similares.¹ Entretanto, a expressão polímero só foi utilizada da maneira como é conhecida no ano de 1922, para a classificação de moléculas orgânicas que apresentassem um grande número de

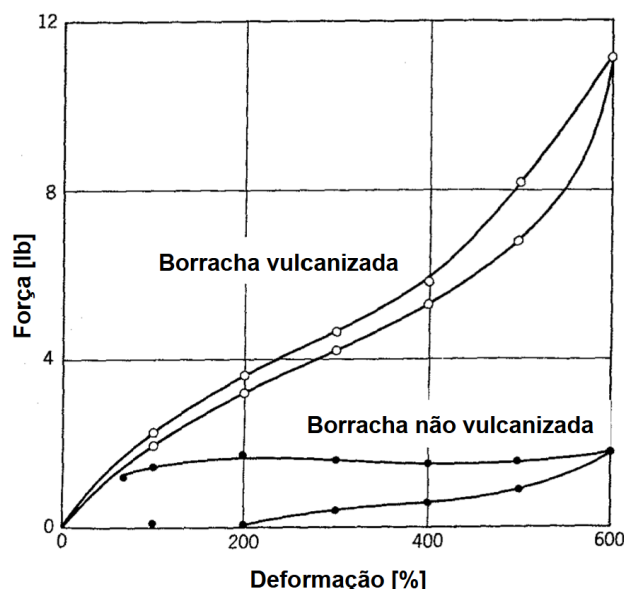
unidades moleculares repetidas, apesar do conceito de macromoléculas ter se estabelecido no meio científico apenas em meados do século XX.²

No entanto, a empregabilidade dessas macromoléculas conhecidas hoje como polímeros, é difundida desde a Antiguidade, existindo registros extremamente remotos e rústicos acerca de técnicas que utilizavam esses materiais para o aperfeiçoamento de características de utensílios cotidianos. Estudos de Kartz³ evidenciaram a transformação de polímeros na China no século VII a.C. com a utilização da resina Âmbar, e em regiões do Oriente Médio no século II com fibras de celulose e goma laca. Destaca-se que a segunda, demonstrou-se mais leve e resistente em relação aos demais materiais existentes naquele período da história, e posteriormente essa técnica ficou conhecida na França como *papier mâché* (papel machê).⁴

Contudo, com o avanço industrial, surgiu a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para compor os insumos naturais em meio ao crescimento manufatureiro. Neste caso, a modificação de materiais naturais teve como objetivo alterar as propriedades dos produtos existentes, tornando-os cada vez melhores.⁴

Um exemplo a ser mencionado é a descoberta do processo de vulcanização da borracha por Charles Goodyear em 1839, seguido da invenção do pneu por John Dunlop em 1888.⁵ Enquanto Goodyear proporcionou essa tecnologia através do mecanismo de reação com enxofre para tornar esse material mais forte, resistente e com propriedades de elasticidade mais eficientes, Dunlop utilizou desta vantagem para sua invenção. Essa alteração das propriedades da borracha natural foi fundamental para a utilidade do pneu, uma vez que esta é um elastômero estruturalmente fraco, com muita elasticidade e baixa resistência mecânica, conforme representado na Figura 1.^{1,2}

Figura 1. Força em função da deformação de uma borracha vulcanizada e não vulcanizada.



Fonte: Adaptado. BILLMEYER, Fred W. **Textbook of polymer science**. John Wiley & Sons, 1984.

Outro avanço importante na ciência dos polímeros foi a descrição destes materiais a partir do conceito de macromoléculas, proposto pelo químico Hermann Staudinger em 1920, em seu artigo *Über Polymerisation (On Polymerization)*. Neste trabalho o cientista preconiza a estrutura molecular da borracha, retratando-a justamente por uma cadeia de unidades químicas repetitivas, ou seja estruturas idênticas às macromoléculas. O conhecimento estrutural dos polímeros, como as macromoléculas que os compõem, é importante para a compreensão de seu comportamento e dos processos químicos. Sendo assim, o aprimoramento de métodos de caracterização química faz-se fundamental para a ampliação do conhecimento acerca da estrutura molecular dos polímeros.⁶

Dentre as técnicas de caracterização química, pode-se destacar as análises de difração de raios X e de elétrons, utilizadas principalmente para a compreensão desta classe de moléculas. A utilização destas análises permitiu conclusões significativas sobre as atribuições de estruturas cristalinas em polímeros, que foram evidenciadas pelo cientista húngaro-britânico Michael Polanyi. Este conceito foi essencial para o desenvolvimento desses materiais, afinal, as propriedades de cristalinidade influenciam diretamente no seu comportamento físico-químico e suas aplicações industriais.⁶

A partir destas colocações, a busca por respostas sobre esses materiais cresceu de forma a despertar o interesse de toda a comunidade científica da época, assim como de grandes empresas dispostas a investir, o que impulsionou ainda mais novas descobertas. Nesse contexto, tem-se o surgimento acentuado de polímeros sintéticos, como a classe das poliamidas, conhecida popularmente como *nylons*. Este polímero foi descoberto pelo cientista Wallace H. Carothers juntamente com a DuPont Company em 1928, no intuito da busca por novos materiais que apresentassem alta massa molar, o qual demonstrou ótimas propriedades mecânicas após processo de fusão.²

O desenvolvimento científico acerca dos polímeros permitiu uma maior diversidade de produtos e materiais disponíveis e também, devido ao impulsionamento industrial, processos produtivos em maiores escalas e mais rápidos.² Fica evidente que o impacto dessa diversificação foi atrativo, justamente pela possibilidade de combinações das características-chaves para o desenvolvimento de novos produtos. Destacam-se, dentre essas características: baixo custo de produção, baixa toxicidade, variação de formas e cores, fácil processamento, resistência mecânica e estabilidade térmica, até então não encontradas em um material singular.^{6,7}

Desta forma, observou-se uma revolução em volume e portfólio na produção em larga escala de polímeros sintéticos, com vantagens quando comparados com materiais oriundos de polímeros naturais. Este amadurecimento industrial foi significativo nas décadas de 1930 e 1940, que refletiu em produções em larga escala de embalagens, fibras artificiais e filmes plásticos com polietileno, polipropileno, poliamidas, neoprene e poliestireno. Tais materiais substituíram madeira, vidro, tecido e papel na confecção de materiais manufaturados de uso pessoal e doméstico.⁶

Por fim, é válido ressaltar que as mudanças provindas do uso de plásticos em larga escala, também levantaram algumas problemáticas globais em relação ao grande aumento de resíduos sólidos, isso porque proporcionam um alto volume de produtos de curta vida útil, com uso e descarte rápido. Diante disso, salienta-se que, a maior parte desses resíduos urbanos e industriais são basicamente constituídos de plásticos, provenientes de embalagens e contenção.⁷ O contexto de modificações

superficiais poliméricas, pode trazer idealizações e propostas promissoras no intermédio desse problema, uma vez que envolvem também proposições de maximizar processos de reciclagem.⁴

1.2 Características físico-químicas

A contextualização histórica dos polímeros evidenciou o desenvolvimento de uma nova classe de materiais sintéticos e o aprimoramento de produtos e tecnologias através da compreensão de suas características físico-químicas, de sua estrutura e modificação para melhorar propriedades.

Nesse sentido, pode-se conceituar as macromoléculas provenientes dos polímeros como compostos orgânicos formados a partir de ligações covalentes de unidades menores que se repetem ao longo da cadeia polimérica. Na definição de polímeros considera-se também graus de emaranhamentos das cadeias, os quais referem-se aos características de entrelaçar e formar uma estrutura tridimensional do polímero, assim como influenciar nas propriedades físico-químicas. Em sua grande maioria, são quimicamente compostas por carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos.⁹ Sendo assim, as estruturas de repetição que formam um polímero são reagentes denominados monômeros e são moléculas de baixa massa molar, as quais podem sofrer reações de polimerização e reagirem de diversas maneiras, dependendo dos grupos funcionais envolvidos e das condições especificadas.¹⁰

Os polímeros podem ser agrupados em diversas classificações de acordo com diferentes critérios, como nos exemplos indicados pela Figura 2. Cada critério ressalta uma característica ou aspecto de processamento. Uma divisão importante entre este material é a de sua origem, a qual gera duas grandes classes: os naturais e os sintéticos, sendo que estes últimos podem ainda ser agrupados entre plásticos, elastômeros (borrachas) e fibras.¹¹

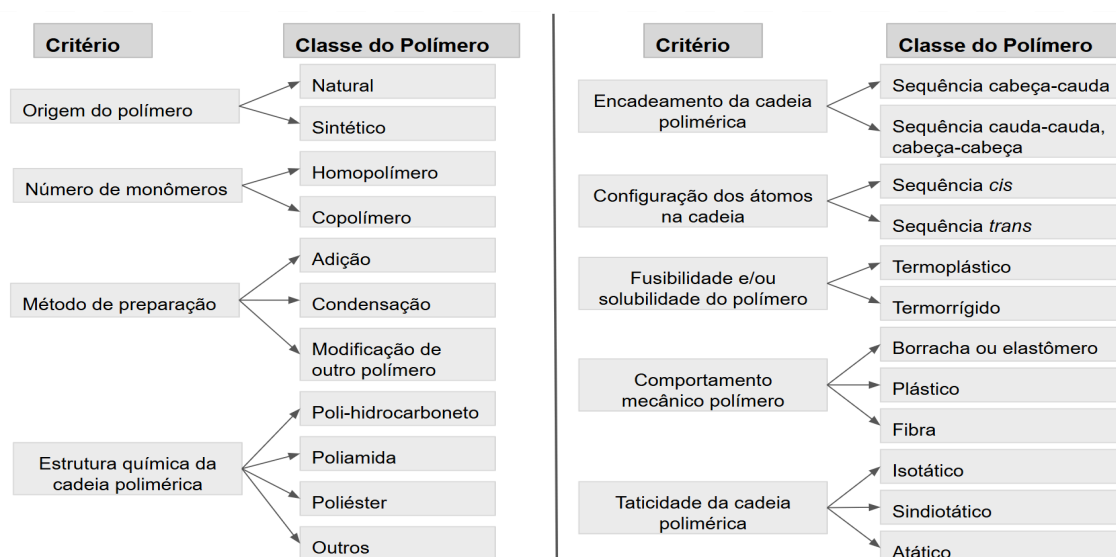
A polimerização, por exemplo, pode se diferenciar pelo tipo de reação e pelo mecanismo em que ela ocorre, associando-se a reações de adição ou condensação. De acordo com o cientista Carothers, a reação por adição tem como princípio a polimerização por meio de uma ligação dupla entre carbonos para que

ocorra a formação de um polímero a partir de um único monômero, no qual tem-se a quebra da ligação π e a geração de duas novas ligações simples. Por outro lado, na reação de condensação, têm-se a formação de dois monômeros diferentes, advindos da eliminação de uma molécula, denominada de subproduto^{12,13}.

É válido ressaltar que os mecanismos das reações de polimerização podem se apresentar também de acordo com a classificação de Flory, por etapas ou em cadeia. O mecanismo por etapas, como o próprio nome refere, é descrito por reações bem definidas e sem a formação de um sítio ativo, advindo de conceitos muito similares que a polimerização por condensação. Por outro lado, os mecanismos em cadeia, envolvem uma sequência de etapas e dependem da estrutura do polímero para defini-las. Logo, para este último mecanismo, têm-se a iniciação da reação a partir da formação de um sítio ativo de molécula denominada iniciadora e de um monômero, seguido pela propagação da reação, a partir dos centros ativos, e sendo finalizada pela terminação da reação.¹²

As demais classificações de polímeros são intituladas de acordo com os grupos de características comuns, que facilitam a compreensão e o estudo desses materiais. Nota-se que a variedade de classificações é necessária em vista da diversidade e do constante surgimento de novos materiais provenientes de pesquisas e tecnologias.¹³

Figura 2. Figura ilustrativa de classificação e divisão das classes de polímeros.



Fonte: Adaptado. MANO, Eloisa Biasotto. Introdução a polímeros. (No Title), Ed. Bluncher 1999.

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, pouco rígidos e podem sofrer processos de fusão, por aquecimento, e solidificação, por resfriamento, voltando à sua estrutura original. Esse processo permite que sejam fundidos e remodelados diversas vezes, uma vez que não apresentam ligações cruzadas.^{11,13} Outro quesito que pode ser destacado, está na maleabilidade destes materiais, fazendo com que sejam muito utilizados para produção de filmes, fibras e embalagens, uma vez que as características citadas acima permitem maior facilidade de reprocessamento e reciclagem. Pode-se salientar alguns polímeros dessa classe como: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinila) (PVC).^{13,14}

Quando se refere à polímeros termofixos ou termorrígidos, o aquecimento ou tratamento ocasionam rearranjos moleculares, formando estruturas tridimensionais, reticuladas e com ligações cruzadas. Essas alterações tornam o material insolúvel e infusível e, após o resfriamento, e endurecimento não é possível voltar ao formato original. Como consequência, qualquer aquecimento posterior a esse rearranjo degrada o polímero, em virtude das ligações intramoleculares formadas, as quais são covalentes e tornam a transformação química irreversível. Dessa forma, esses polímeros demonstram ser rígidos e duráveis, constituindo exemplos como poliuretanos, poliéster, resinas epóxi e de fenol.^{11,13}

Deste modo, a vasta classificação dos materiais poliméricos é resultado de sua grande quantidade de diferentes características estruturais, de reações e de comportamentos físico-químicos. Por consequência, tem-se uma ampla gama de propriedades químicas que podem estar presentes em um produto oriundo do plástico, assim como a quantidade de diferentes aplicações levando em consideração essa percepção. Assim, um conjunto de propriedades específicas de cada polímero distinguiu sua performance e suas aplicações tecnológicas.^{15,16}

Evidencia-se que propriedades físico-químicas como molhabilidade, capacidade de barreira e adesão influenciam diretamente na interação superficial dos polímeros de forma intermolecular e com outros materiais, sendo determinantes para os efeitos de modificações de superfícies.¹⁵ A seguir serão descritos propriedades fundamentais que relacionam características de polímeros e a modificação superficial.

1.2.1 Permeabilidade a gases e líquidos

A permeabilidade é uma característica de extrema importância em polímeros, pois o controle das trocas gasosas e de líquidos entre o material e o meio em que este está inserido pode definir a qualidade do produto e sua adequação em uma determinada finalidade, como para seu uso em embalagens ou membranas, por exemplo. Portanto, fatores como a passagem de oxigênio, vapor d'água, gás carbônico e nitrogênio presentes na atmosfera, podem penetrar através do plástico e interagir com o produto no interior de uma embalagem alterando seu tempo de prateleira.¹³

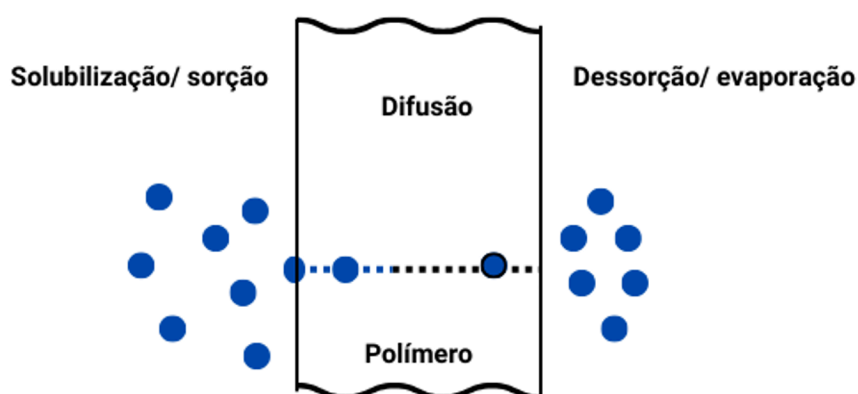
O espaçamento entre as macromoléculas de um polímero confere vantagens de baixa densidade e, por isso, são essenciais para a leveza do material, entretanto essa porosidade aumenta a difusão de gases através dos plásticos. Fica evidente que a alta porosidade desses materiais aumenta a permeabilidade a gases, o que pode ser um aspecto limitante para utilização de polímeros no desenvolvimento de embalagens. A título de exemplo, tem-se os reduzidos prazos de validade de bebidas acondicionadas em garrafas PET, as quais após esse período podem ter seu efeito gaseificante comprometido devido às trocas gasosas com o meio. Por outro lado, essa característica pode trazer vantagens para outras aplicações, a qual se mostra relevante para a prática de membranas poliméricas, quando trata-se da remoção de sal na água do mar.¹³

As propriedades de barreira e permeabilidade estão intrinsecamente relacionadas. O conceito de barreira pode ser entendido como a capacidade de um material limitar a troca gasosa, de vapores e líquidos orgânicos, entre suas fronteiras. Enquanto, a permeabilidade do polímero indica a facilidade de passagem de um fluido através de um material. Portanto, um polímero ou camada de barreira possui uma maior resistência de permeabilidade.¹⁷

Evidencia-se que, para aplicações como de embalagens e membranas de gases industriais, essa propriedade é necessária para a redução da troca gasosa. O contato de um material com a atmosfera externa propicia processos de oxidação e perda de propriedades mecânicas dos polímeros, principalmente tratando-se do seu contato com umidade e oxigênio. Por isso, a troca gasosa influencia nos parâmetros de tempo de prateleira de um produto, como citado anteriormente.¹⁸

Para que o controle dessas características em um polímero seja viável, é necessária a avaliação de fatores de solubilidade de gás, vapor e taxa de difusão. Nota-se que esses quesitos são decorrentes do transporte de gases e vapores através da matriz polimérica. Esta, por sua vez, é determinada pela relação da molécula permeada e do polímero, pelo tamanho das moléculas de gás ou vapor, além da configuração estrutural de sua superfície, a qual vai formar a barreira necessária. Resumidamente, o processo de permeação é compreendido pela sorção e solubilização do gás na superfície do polímero, seguido da difusão das moléculas permeadas até as camadas interiores dessa superfície, devido ao gradiente de concentração, e, por fim, a dessorção e evaporação do gás para o exterior do sistema conforme a Figura 3.^{17,18}

Figura 3. Esquema representativo do processo de permeação de gases em uma superfície polimérica.



Fonte: Adaptado. PAVANI, Gilberto João. Desenvolvimento de um equipamento para realizar medidas de permeabilidade gasosa em polímeros e nanocompósitos poliméricos. 2023, pg. 28.

No que se refere à permeabilidade de um material, existem quatro fatores principais de características que correlacionam e influenciam a interação do composto permeado e do polímero. Esses fatores são as propriedades estruturais do material, seu processamento, a natureza da molécula transportada e condições externas de temperatura, pressão e umidade.¹⁷

Entende-se por propriedades estruturais o tamanho da cadeia do polímero e sua orientação. Nesse sentido, quanto maior a orientação molecular, menor a

permeabilidade, pois esta organização de cadeias dificulta a passagem de moléculas para dentro da estrutura.¹⁷ A permeabilidade relaciona-se ainda com as propriedades estruturais dos materiais quando destaca-se a sua cristalinidade e espaços livres. Dessa maneira, quanto maior o grau de cristalinidade, mais impermeável é a molécula e maior seu potencial de barreira. Por este motivo, compostos gasosos ou de vapor buscam por regiões amorfas, já que possuem baixo grau de cristalinidade e são capazes de penetrar mais facilmente no polímero.¹⁹

É importante salientar que, apesar dos polímeros apresentarem baixa densidade em comparação com a outros materiais (intervalo de 0,9 - 2,3 g.cm⁻³).¹³ Este ainda é um fator que influi na permeabilidade, pois quanto menor a densidade, mais facilmente o permeado consegue penetrar através de sua superfície.¹⁹

Moléculas pequenas são mais facilmente transportadas através de poros na estrutura polimérica em relação à moléculas grandes e apresentam melhores propriedades de difusão. Isso ocorre porque a capacidade de uma molécula se mover em um material é inversamente associada ao seu tamanho e peso molecular, sendo que, essa última propriedade será descrita de forma equacional neste trabalho.²⁰

A polaridade de um material também é uma propriedade intrinsecamente relacionada com sua estrutura, pois os grupos funcionais presentes principalmente em sua superfície vão reger interações de atração e repulsão com outros compostos. Visto isso, um polímero com cadeias majoritariamente polares é mais sensível a um gás polar, logo será mais permeável, portanto, quando a diferença de polaridade entre o material e o solvente é grande, a barreira para trocas gasosas é mais acentuada.¹⁸

Acerca do processamento do material, enquadram-se tanto processos de fabricação, quanto suas aplicações de destino final e a utilização de aditivos, visto que esses fatores também podem alterar as características físico-químicas da superfície de um polímero. Um plastificante, por exemplo, pode aumentar a permeabilidade do material, uma vez que adiciona grupos funcionais ao material de forma a tornar as interações moleculares mais favoráveis a permeação, como ligações de hidrogênio, interações iônicas ou forças de Van der Waals.²⁰

As condições externas, por fim, podem afetar o sistema de permeabilidade, na qual a influência desses fatores pode ser evidenciada por equações que explicam o mecanismo de difusão. Primeiramente, é importante ressaltar que o coeficiente de difusão (D) se relaciona com a temperatura (em kelvin) através da Equação 1, derivada da equação de Arrhenius:¹⁸

$$D = D_0 e^{-A/RT}, \quad (1)$$

em que:

D : coeficiente de difusão ou difusibilidade;

D_0 : difusibilidade à temperatura de referência;

A : constante de ativação que indica a energia requerida para o gás ou líquido passar através das moléculas da barreira;

R : constante universal dos gases;

T : temperatura absoluta.

O coeficiente de difusão (D) se relaciona com o coeficiente de permeabilidade (P) e de solubilidade (S) por:¹⁷

$$P = DS. \quad (2)$$

Para a permeabilidade, nota-se que há uma dependência com o coeficiente de difusão do material de barreira, com a diferença de concentração do produto em difusão através da barreira e com a sua espessura. Para uma situação de equilíbrio de concentração em ambos lados da barreira, aplica-se a Primeira Lei da Difusibilidade de Fick, indicada na Equação 3:¹⁸

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3)$$

em que:

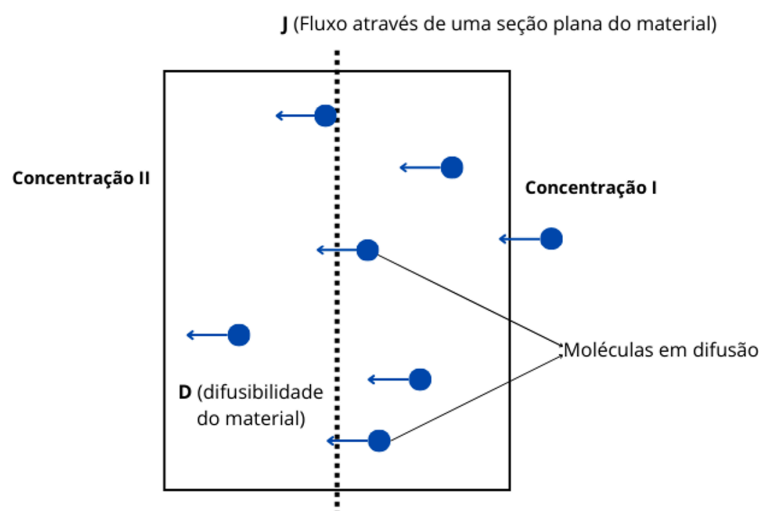
J : fluxo de gás ou líquido através do material de barreira;

D : coeficiente de difusão do polímero;

$\frac{\partial c}{\partial x}$: gradiente da concentração c do gás ou líquido.

A equação acima é ilustrada na Figura 4, na qual tem-se a formação de um material de barreira destacando as contrações de solvente na face interna e externa do polímero, bem como o fluxo de troca gasosa.¹⁸

Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de difusão de moléculas e suas variáveis.



Fonte: Adaptado. PAVANI, Gilberto João. Desenvolvimento de um equipamento para realizar medidas de permeabilidade gasosa em polímeros e nanocompósitos poliméricos. 2023, pg. 37.

Em um cenário sem equilíbrio de concentração de moléculas, utiliza-se a Segunda Lei da Difusibilidade de Fick, aplicada quando a permeabilidade varia em função do tempo, através da Equação 4:^{17,21}

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (4)$$

em que:

c : concentração do gás ou líquido;

t : tempo de permeação;

D : coeficiente de difusão;

Portanto, as equações definidas acima relacionam fatores de temperatura e pressão com a permeabilidade, onde o aumento da temperatura ocasiona no aumento da permeabilidade.²¹ Assim, essas definições físicas e matemáticas permitem uma comparação quantitativa das propriedades de barreira e a quantificação da passagem de gás ou líquido através de uma determinada espessura de barreira polimérica (desde que o polímero, o tempo e a concentração do solvente sejam conhecidas). Evidencia-se que o aumento da temperatura torna o polímero mais flexível e, conseqüentemente, permite que o sistema permaneça mais aberto para as trocas gasosas.¹⁸ Portanto, essas equações apontam a capacidade média do permeado se deslocar nas cadeias poliméricas após entrar em contato com a superfície externa do material, através do coeficiente de difusão, definido a partir da Primeira Lei de Fick e se relacionando com o fluxo de permeação (J).¹⁷

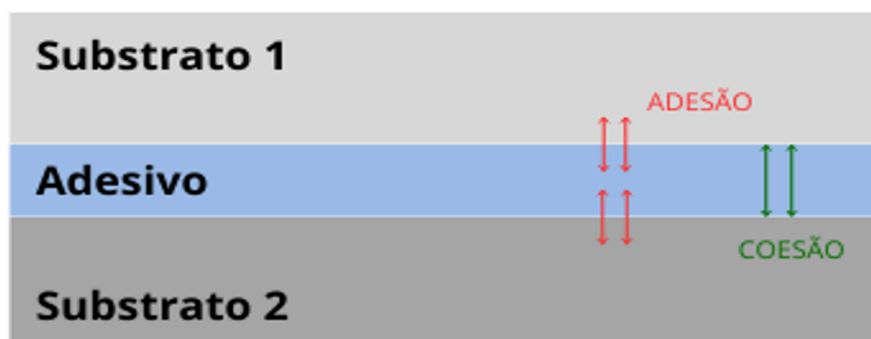
A umidade pode impactar as propriedades de permeabilidade do material, uma vez que a água pode atuar como plastificante em alguns polímeros. Como resultado, esses plásticos podem perder suas propriedades de barreira quando expostos a altas taxas de absorção de água. Nesse sentido, a difusão do vapor d'água está relacionada à umidade relativa diferencial.¹⁷

1.2.2 Força de adesão

A adaptação de polímeros para aplicações industriais requer o controle de suas especificações e características para garantir o alto desempenho dos produtos finais. Por esse ângulo, a adesão é um fator que pode sofrer grande influência de performance com a variações das propriedades superficiais. Nessa perspectiva, a baixa energia superficial de certos polímeros, na ausência de tratamentos prévios, limita sua utilidade devido à dificuldade de adesão²². Diante disso, a modificação superficial de polímeros é amplamente empregada para contornar essa problemática.

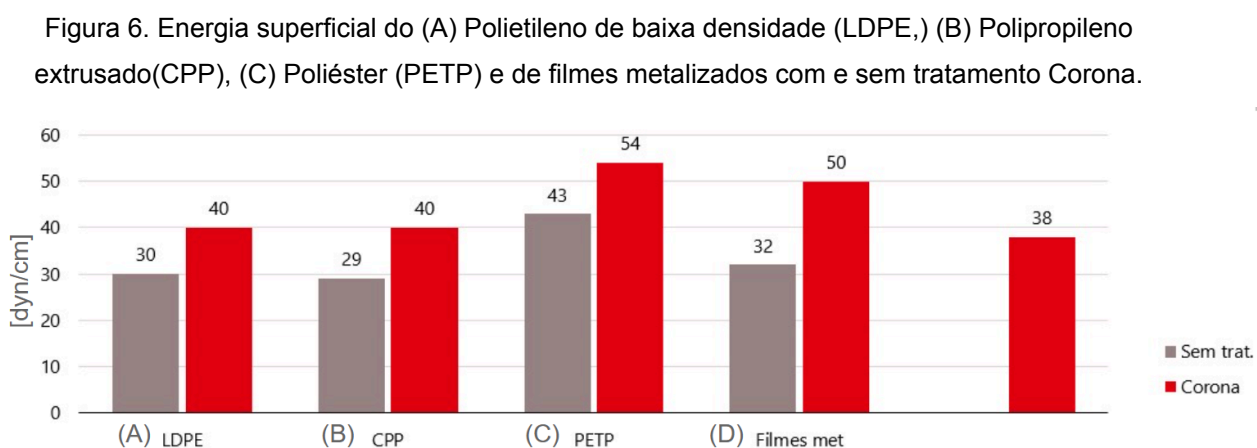
A energia superficial refere-se à interação das moléculas que estão na superfície de um material quando expostas a um meio ou outro material. Quando trata-se da interação entre diferentes materiais, tem-se o fenômeno de adesão e, quando as moléculas estão dentro da estrutura do mesmo material, a interação ocorre apenas entre seus próprios pares, caracterizando o fenômeno denominado de coesão. A Figura 5, ilustra a diferença entre estes conceitos em uma laminação de embalagem flexível, na qual tem-se como exemplo, dois filmes poliméricos e um adesivo entre eles. Nesse exemplo, observa-se que as interações químicas entre o adesivo e os respectivos substratos são de adesão, enquanto as forças moleculares internas em cada um deles são de coesão.²³

Figura 5. Esquema ilustrativo de adesão e coesão que ocorre em uma embalagem flexível bilaminada com dois filmes plásticos.



Fonte: Adaptado. CORTEZ, Raphaela Wanderley de Macêdo. Estudo da influência da energia superficial de substratos automotivos na adesão de colas e adesivos. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Nesse contexto, alguns polímeros podem englobar propriedades químicas que são consideradas desvantagens para aplicações industriais, como no caso das poliolefinas que têm suas superfícies relativamente inertes. Por esse motivo, quando utilizadas para o desenvolvimento de embalagens apresentam problemas de adesão com tintas e adesivos, danificando o processo de impressão e laminação. A pouca ou nenhuma aderência de um filme plástico na produção de embalagens flexíveis danifica a fabricação do produto final e, como forma de melhorar propriedades de adesão, o material polimérico deve receber um tratamento superficial antes desses processos. Na Figura 6, tem-se alguns exemplos de filmes poliméricos bastante empregados na produção de embalagens flexíveis, com e sem tratamento superficial corona.²⁴



Fonte: Adaptado de Henkel Partner's Academy, 2020.

Características de molhabilidade e polaridade se relacionam com a energia total de um composto, uma vez que são orientadas pelos grupos funcionais presentes na superfície e pela disposição estrutural da cadeia. A molhabilidade é um conceito atribuído para descrever o espalhamento de líquidos da superfície de um material, de forma a favorecer o contato de macromoléculas e mecanismos de difusão e adsorção dos materiais.²² Dessa forma, a molhabilidade é significativa para a adsorção, pois auxilia no processo de composição de interações moleculares, como interações de Van der Waals, ácido-base e ligações de hidrogênio interfaciais. Além disso, nota-se que para um bom espalhamento do líquido em um polímero e, conseqüentemente, uma boa adesão entre eles, é necessário que a superfície de

ambos tenham polaridades similares, de forma a ocasionar em atrações moleculares. Portanto, para que se tenha uma boa performance de laminação adesiva, é necessário considerar dois fatores primordiais: a energia superficial dos filmes poliméricos e a molhabilidade do adesivo. Isso porque, a somatória de um bom espalhamento adesivo no substrato e a interação atrativa de grupos funcionais, resulta em uma alta força de adesão entre esses materiais.²⁴

Como ressaltado anteriormente, a molhabilidade de um polímero está relacionada com as intensidades das interações moleculares, portanto, uma maneira de aumentar sua energia superficial e, conseqüentemente, sua adesão com outros materiais é alcançado a partir de uma incorporação de grupos polares na camada externa da estrutura polimérica.²⁵

Além disso, a adesão química é baseada principalmente na formação de ligações covalentes, pois estão entre os tipos de ligações mais fortes, proporcionando assim alta resistência e durabilidade. Isso porque, a distância de interação dos átomos (0,15 a 0,24 nm) para esse tipo de ligação estabelece um contato substancial entre os materiais, ou seja, uma boa molhabilidade.²³

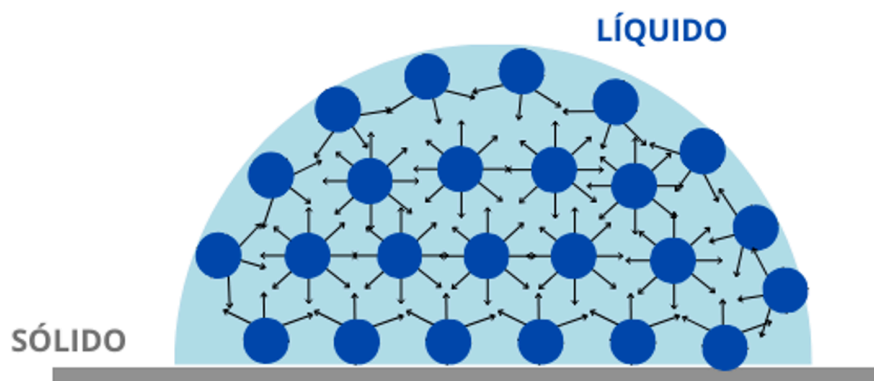
Isto posto, a energia superficial e a molhabilidade se correlacionam matematicamente através da tensão superficial líquida. Esta, por sua vez, é definida pela tendência em formar gotas esféricas, já que se refere à força que atua sobre a superfície do líquido e, portanto, tende a reduzir a área superficial ao mínimo. Sendo assim, a tensão superficial (γ) é o trabalho (W) necessário para aumentar o tamanho de uma interface em uma unidade de área (A), como indicado na Equação 5, em um processo isotérmico e reversível que é usualmente expressado em mN/m: ^{23,25}

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A}. \quad (5)$$

Observa-se que, no interior de um líquido, as forças de uma molécula atuam em todas as direções e sentidos, obtendo uma resultante nula, enquanto em sua superfície, a resultante está orientada para o interior da solução, como ilustrado na Figura 7. Dessa maneira, a tensão superficial pode ser compreendida também como

a diferença entre as forças do interior do líquido e das forças de alta capacidade de atração como de Van der Waals nas superfícies do outro material.²⁶

Figura 7. Esquema ilustrativo das forças de atração que atuam nas partículas de um líquido.



Fonte: Adaptado. YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact angle and wetting properties. In: **Surface science techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 3-34.

Nesse contexto, quando uma superfície é majoritariamente polar, compreende-se que sua energia total também é elevada, pois a distribuição assimétrica de carga elétrica nesse tipo de interação atrai fortemente outras moléculas e, por conseguinte, os líquidos molham mais as superfícies.²³

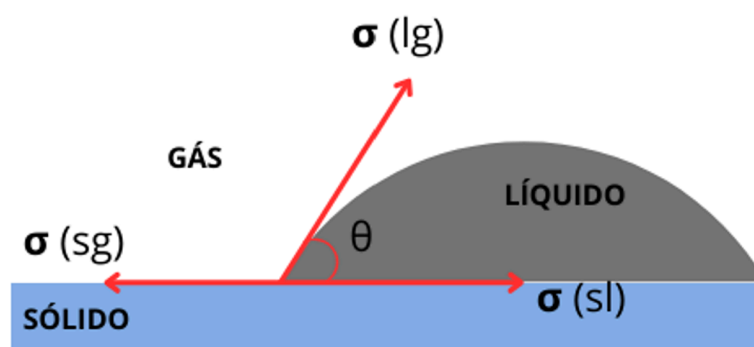
A tensão superficial é calculada através de diversos métodos divididos entre estáticos e dinâmicos. Entre o primeiro predomina-se a ascensão capilar, gota pendente ou cadente ou gota séssil. Para as análises dinâmicas tem-se a placa de *Wilhelmy*, o instrumento do “anel” ou, ainda, a partir de oscilações superficiais. Dentre as técnicas citadas acima, a gota pendente e séssil, ascensão capilar e anel são mais difundidas devido a suas simplicidades e fácil obtenção de medidas.²⁷

A técnica da gota séssil é usualmente utilizada e refere-se à deposição de uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida. Para o cálculo de tensão superficial a partir desta análise é aplicado o método matemático OWRK (Faixa cinética de via única - *One Way Range Kinetic*), baseando-se no comportamento da gota. Utiliza-se equipamentos denominados Goniômetro de Ângulo de Contato para obter esses resultados, no qual mede-se interações do substrato que deseja-se obter o valor de tensão superficial com o meio através das relações sólido/líquido, líquido/vapor e sólido/vapor. Vale destacar que, nessa relação, o sólido é o substrato

avaliado, o líquido (a gota) é o solvente com características de polaridade conhecida e vapor é o meio em que a medição foi realizada. Dessa forma, os valores adquiridos são os Ângulos de Contato (θ) entre essas superfícies e, a partir da equação de Young (Equação 6). Nessa equação obtém-se uma relação entre esses ângulos, a tensão superficial do líquido depositado no polímero (σ_l), a tensão interfacial sólido-líquido (σ_{sl}) e a energia superficial do sólido (σ_s), como indicado na Figura 8:²³

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta. \quad (6)$$

Figura 8. Esquema ilustrativo das variáveis que compõem o cálculo de tensão superficial.



Fonte: Adaptado. CORTEZ, Raphaela Wanderley de Macêdo. Estudo da influência da energia superficial de substratos automotivos na adesão de colas e adesivos. 2019, p. 6.

Diante disso, setores industriais têm a necessidade de tratamentos superficiais de polímeros, de forma a adequar a sua energia superficial e outras propriedades do material para um processo específico, como a produção de embalagens.

O modelo descrito acima de obtenção da tensão superficial define características hidrofóbicas e hidrofílicas do material a partir de componentes polares e dispersivos, uma vez que Owen Wendt descreve a energia superficial do sólido como a média geométrica destas componentes (Equação 7):^{23,28}

$$\gamma^S = \gamma_S^D + \gamma_S^P. \quad (7)$$

Nesse cenário, a equação desenvolvida por Fowkes/Dupré (Equação 8) relaciona o trabalho de adesão (ω_{SL}) entre um sólido e um líquido com a influência das interações polares (γ^P) e dispersivas (γ^D):²⁸

$$\omega_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}. \quad (8)$$

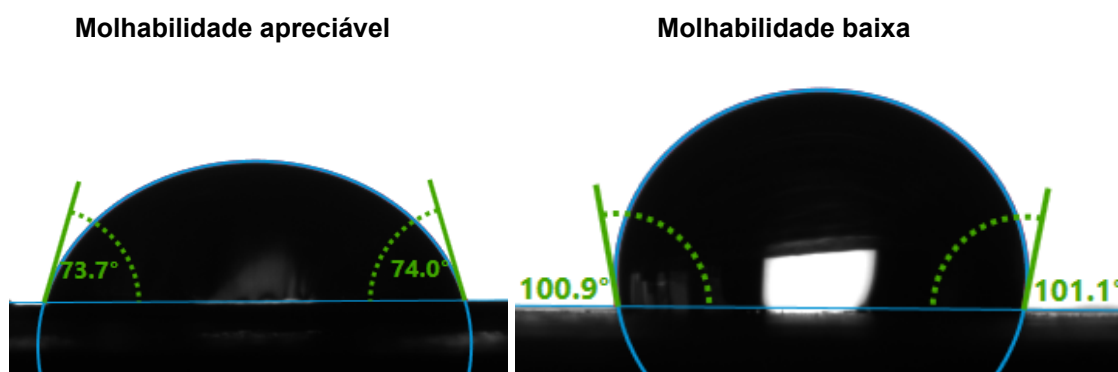
Assim, tem-se também a equação de Young-Dupré, com a relação abaixo (Equação 9):²⁸

$$\omega_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta). \quad (9)$$

As equações 8 e 9 fornecem dados conhecidos na literatura e outros mensuráveis pelo Ângulo de Contato do líquido sobre o sólido, bem como variáveis ainda não conhecidas. Entretanto, as relações matemáticas descritas acima viabilizam a aferição do valor final de tensão superficial. Além disso, é válido enfatizar que as medições de ângulos no goniômetro são usualmente realizadas com os líquidos água como substância polar e diiodometano como líquido apolar e dispersivo.²³

Nessa conjuntura, a molhabilidade de um polímero também pode ser extraída a partir do Ângulo de Contato da água (ou outro solvente de interesse). Para isso, classifica-se o ângulo resultante das interações entre o material de interesse e o líquido. Quando o Ângulo de Contato resulta é menor de 90°, o descreve-se uma alta molhabilidade, no caso da avaliação com água, tem-se uma superfície mais hidrofílica. Entretanto, para um ângulo de contato maior de 90°, tem-se um material hidrofóbico, já que está repelindo a água e, conseqüentemente, molha menos a superfície.²³

Figura 9. Ângulo de contato da água para um substrato qualquer extraído pelo *Software* KRÜSS ADVANCE do equipamento KRÜSS ADVANCE 1.13.1.31401.



Fonte: Dados da autora (laboratório Henkel, 2024).

Em geral, o aprofundamento dos mecanismos de modificação superficial é crucial para o desenvolvimento de novas aplicações de um polímero, pois sua superfície é o ponto de contato primário com o ambiente externo e das interações iniciais com outros materiais. Dessa forma, pode-se influenciar significativamente as propriedades químicas e mecânicas do produto final.²³

Visto isso, para viabilizar a modificação superficial, é essencial um profundo entendimento das propriedades específicas dos materiais envolvidos, como a hidrofobicidade, rugosidade, adesão, resistência térmica e mecânica, biocompatibilidade, energia superficial, porosidade e microestrutura. Esses aspectos são críticos na orientação das modificações quando tem-se um objetivo específico, como no caso do desenvolvimento de tecnologias e produtos industriais.¹⁶

Na atualidade, os estudos que envolvem modificações superficiais consolidam uma ampla gama de técnicas e mecanismos que podem atender diferentes necessidades e resultados. As principais e mais aplicadas técnicas englobam descarga de corona, tratamento via plasma (quente e frio), tratamento com chama ou químico, através de feixe de elétrons e radiação ultravioleta (UV).¹⁶

1.3 Utilização de polímeros na indústria alimentícia e médica

A expansão da utilização dos polímeros sintéticos e de novas tecnologias têm sido de grande interesse global e, por isso, as técnicas modificação e melhoramento desses produtos necessita acompanhar esse crescimento, uma vez que, são cruciais para ampliar a versatilidade dos materiais com a capacidade de alterar apenas as propriedades superficiais.^{1,6}

Um aspecto crucial a ser destacado é a integração de tecnologias para o melhoramento de materiais. Os setores industriais de embalagens atualmente trazem essa relação nos processos de laminação, visto que é um mercado de alto volume de produção desde o início do século XX e em contínua ascensão. As áreas de alimentos e médicas incluem-se nesse setor e utilizam das modificações superficiais para agregarem propriedades desejáveis, como baixa permeabilidade entre uma embalagem e o meio, resistência ao rasgo e térmica, alta força de adesão de laminação e boa interação com tintas para processos de impressão no *design* do produto.¹⁰

A indústria de alimentos, mais especificamente, requer filmes plásticos com diversas propriedades de barreira, espessuras e diferentes gramaturas de adesivo, a depender do tipo de alimento envasado. Embalagens são projetadas considerando também propriedades de selagem e as temperaturas de fusão de cada camada, conforme ilustrado na Figura 5, de forma a não prejudicar a estrutura dos filmes poliméricos e o processo de impressão na camada externa e ainda obter uma alta performance.

Figura 10. Ilustração de um *Stand Up Pouch* trilaminado com especificações das camadas poliméricas.



Fonte: Dado adaptado da autora (Henkel Partner's Academy, 2020).

Diante disso, observa-se que embalagens para alimentos mais quimicamente agressivos, como molho de tomate e maionese, requer um processo de laminação polimérica bastante diferente do utilizado para o envase de arroz ou castanhas, por exemplo. Portanto, um molho de tomate, líquido e ácido, requer propriedades de barreira mais robustas para proteger o alimento em comparação com um saco de arroz. Alimentos secos e não perecíveis geralmente exigem apenas uma bi laminação de filmes de polietileno. Nesse processo, há uma camada destinada à impressão da mercadoria enquanto a outra, que está em contato direto com o alimento, precisa garantir alta resistência química, mecânica e térmica, além de um excelente desempenho de selagem e rigidez na embalagem. Para garantir todas essas propriedades que uma embalagem de alimentos exige é essencial que a adesão entre os filmes seja eficiente, logo, o tratamento superficial desses polímeros assegura uma interação eficaz entre os materiais e entre o adesivo.

Os processos de aditivação dos filmes plásticos nos exemplos acima também são importantes para adicionar propriedades às embalagens. O aditivo erucamida, por exemplo, altera características superficiais de fricção e impacta na facilidade de processamento dos filmes durante a fabricação e na estabilidade do empilhamento dos produtos finais, tanto nas fábricas quanto nos mercados.

Nesse mesmo cenário, a evolução de dispositivos da indústria médica também acompanhou o avanço e o desenvolvimento dos plásticos. A ciência possibilitou a melhoria e a adaptação das propriedades químicas desses materiais,

resultando na substituição de dispositivos como frascos intravenosos de vidro, tubos e instrumentos metálicos por polímeros com características aprimoradas.²⁹ Além disso, outros materiais como os biopolímeros, que incluem polímeros derivados de organismos vivos, foram incorporados na vivência desse setor de forma significativa devido à sua degradabilidade e reciclabilidade. Destacam-se entre estes materiais os poliésteres biodegradáveis que, devido sua alta biocompatibilidade e capacidade de modificação, ampliaram suas aplicações em dispositivos médicos.³⁰

Diante disso, as modificações estruturais ou superficiais são cruciais na medicina para contornar desafios de hidrofobicidade e a baixa adesão celular neste campo específico.³⁰

A importância de cada polímero é enfatizada pela sua aplicação direta em contato com alimentos ou equipamentos médicos, exigindo propriedades cuidadosamente direcionadas para garantir armazenamento seguro, prevenir contaminação e assegurar a segurança do consumidor final.^{31,32}

Logo, vê-se a importância de órgãos de vigilância, uma vez que tantas especificações de materiais e de produtos destinados ao consumo humano exigem alto grau de prudência e responsabilidade. Visto isso, as regulamentações de segurança sanitária, adotadas no Brasil, são responsabilidades da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Esta, por sua vez, estabelece legislações que controlam as conformidades e especificações do uso de plásticos para essas indústrias. Para materiais em contato com alimentos, tem-se em vigência a legislação – RDC n°91 do Ministério da Saúde, de forma a englobar requisitos que restringem a migração de substâncias dos materiais da embalagem para o alimento.³¹ A área de saúde também exige regimentos regulados pela ANVISA para garantir a segurança e qualidade dos produtos. A título de exemplo, tem-se a regulamentação RDC n°56/2012, que garante as Boas Práticas de Fabricação (BPF) para dispositivos médicos, incluindo as embalagens utilizadas nos materiais. Outra regulamentação é a RDC n°59/2000, que controla o registro, rotulagem e comercialização de produtos para diagnósticas in vitro que, em sua maioria, utilizam embalagens plásticas. Por fim, tem-se as legislações RDC n°16/2013 e RDC n°4/2007, regulando, respectivamente, a Gestão de Qualidade para produtos da

área da saúde e diretrizes de avaliação de segurança toxicológica para produtos em contato com alimentos e, analogamente, a materiais de embalagem médica.³²

2. TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

O histórico da utilização de polímeros no mundo evidencia seu crescimento significativo e seus aspectos como facilidade de processo, boas propriedades e relativo baixo custo, fatores estes apontados neste trabalho como as principais vantagens da sua elevada empregabilidade. Dessa maneira, para muitas aplicações existe a necessidade de alterar as propriedades físico-químicas de superfície, modulando a sua hidrofobicidade/hidrofilicidade por meio da incorporação de novos grupos funcionais, visando assim a melhoria do material. Adicionalmente, pode-se alterar significativamente a nanorugosidade superficial.³³⁻³⁵

Diante disso, a modificação superficial de polímeros se encontra como principal método desse propósito, uma vez que o objetivo do tratamento de superfície é remodelar a camada mais externa do polímero mantendo, ao mesmo tempo, as propriedades estruturais internas e de *bulk* do material. Esse processo é realizado alterando ou inserindo grupos funcionais em sua superfície, de forma a buscar modificar alguma característica específica do material para adequá-lo a diferentes aplicações. Vale destacar que essas alterações incluem modificações e melhorias das propriedades de barreira, molhabilidade, selabilidade, resistência térmica ou química, aumentando ou diminuindo as interações com o meio, seja este biológico ou sintético.³⁶

A modificação superficial de polímeros surge como uma alternativa viável, pois proporciona a conjunção de mais propriedades de interesse para aplicações industriais e que ainda oferecem compatibilidade durante o processo de desenvolvimento de um produto. Um exemplo disso é a própria disponibilidade atual dos polímeros: materiais naturais oferecem alta biocompatibilidade, mas frequentemente carecem de adequadas propriedades mecânicas. Por outro lado, os polímeros biodegradáveis sintéticos possuem excelentes propriedades mecânicas e são facilmente produzidos em larga escala, porém sua alta hidrofobicidade limita a formação de ligações com células.^{16,37}

2.1 Métodos de modificação superficial

Esse trabalho evidencia como processos de modificação superficial adequam propriedades específicas de um polímero para um determinado produto final ou processo, por isso promovem grandes vantagens na indústria. Inclui-se também o fato de englobar técnicas que permitem alterações apenas na superfície do material, mantendo as estruturas do *bulk* e, portanto, tem suas características internas térmicas, físicas e mecânicas da estrutura interna preservadas. Por fim, constatou-se que esses atributos da modificação superficial desvendaram a demanda de uma substituição de material com o objetivo de atribuir novas propriedades.³⁸

Nesse sentido, as técnicas de modificação de polímeros exigem ressalvas para que o objetivo de cada alteração seja alcançado. Por isso, tem-se variados métodos que oferecem diferentes mecanismos de acordo com o material de interesse e as condições atribuídas ao processo. Outro ponto importante é que, para que o tratamento tenha maior durabilidade e eficácia, a preferência por ligações covalentes asseguram mais estabilidade da superfície. Além disso, o controle da fina espessura do tratamento garante que as propriedades mecânicas do interior do material não sejam alteradas.³⁸

Em contrapartida, existem muitas limitações acerca do controle de parâmetros como homogeneidade, velocidade, reprodutibilidade e precisão dos grupos funcionais enxertados para sua funcionalização.³⁸ Nesse contexto, é válido ressaltar que, para que as alterações desejadas sejam efetivas e factuais, é necessário levar em consideração que a superfície de um material consiste no primeiro contato com outros meios e, por isso, a interação inicial do polímero com outras espécies é tão crucial quanto sua camada externa propriamente dita. Sendo assim, cada método de modificação possui vantagens e limitações próprias dentro do objetivo do tratamento.¹⁶

As principais técnicas estudadas e utilizadas atualmente englobam modificações físico-químicas via implantação iônica, irradiação de elétrons, chama, plasma, corona, ultravioleta e ultravioleta de vácuo, ou ainda, alterações através de polimerização radicalar por transferência atômica, reação *click* e enxertia.¹⁵

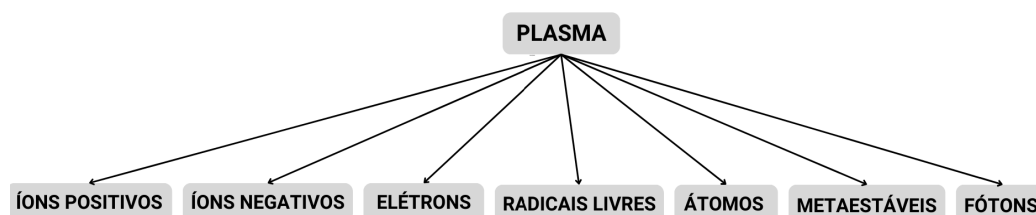
Os diferentes métodos de modificação possuem determinadas limitações e, por isso, a escolha da técnica adequada para cada aplicação influencia diretamente nas propriedades finais do produto, impactando também o uso industrial no processamento do material e os custos de produção.³⁸ Todavia, outros métodos de tratamento para suas superfícies acabam por utilizar solventes, soluções ácidas ou básicas, abrasão mecânica e ativação química. Estes processos podem gerar efluentes industriais, degradação excessiva do material, propriedades superficiais subjacentes indesejáveis e altos custos de produção, enquanto a modificação via plasma, por exemplo, apresenta-se como inofensiva para o sistema ambiental e de simples aplicação.²²

Tratamentos como plasma, corona e ataque químico, com chama e deposição metálica são amplamente utilizados e possuem vantagens de praticidade e/ou econômica. Entretanto, essas formas de alteração de superfícies apresentam menor controle com precisão da química superficial resultante. Portanto, um método pouco estudado em comparação com os demais, porém que apresenta vantagens de maior controle das modificações superficiais é a irradiação de baixa energia.³⁸

2.2 Modificação superficial via plasma

O plasma é uma mistura gasosa composta por espécies químicas carregadas e neutras, incluindo elétrons, radicais, átomos, moléculas, íons positivos e negativos, além de fótons e espécies excitadas (Figura 11).^{15,16,39} Essa composição resulta em uma carga total aproximadamente neutra quando considerada em escala macroscópica, o que reflete a tendência média do plasma para a neutralidade.⁴⁰

Figura 11. Esquema ilustrativo de elementos que compõem o plasma.



Fonte: Adaptado. NEHRA, Vijay; KUMAR, Ashok; DWIVEDI, H. K. Atmospheric non-thermal plasma sources. **International Journal of Engineering**, v. 2, n. 1, p. 53-68, 2008.

Nesse contexto, o grau de ionização de um plasma é um fator importante, pois a condição química que define seu estado, é de um gás parcialmente ionizado. Desta forma, sua determinação é regida pela razão da densidade das espécies carregadas, variando tipicamente de 10^{-7} a 10^{-4} em comparação com um gás neutro⁴¹. Existem três critérios principais para que um meio seja classificado como plasma: precisa ser macroscopicamente neutro, apresentar comportamento coletivo e comprimento com dimensão maior que o comprimento de *Debye*. Fatores estes que serão descritos a seguir.⁴²

Primeiramente, para o plasma adquirir neutralidade em escala macroscópica, deve-se existir uma quantidade próxima de cargas positivas e negativas,⁴² de acordo com a Equação 10

$$n_e + \sum_i n_i = 0 , \quad (10)$$

em que:

n_e : densidade de elétrons;

n_i : densidade de íons positivos.

Além disso, o comportamento coletivo de um plasma envolve um número significativamente elevado de átomos carregados, nos quais as interações eletrostáticas predominam.⁴² Isso ocorre porque o plasma exibe uma frequência intrínseca gerada pelos movimentos das partículas (Equação 11). Estes, por sua vez, são induzidos pelos campos elétricos das espécies carregadas quando perturbadas. A partir desses movimentos, o plasma tende a restauração da neutralidade e, para isso ocorrer, as colisões entre elétrons e partículas neutras não podem afetar essa característica neutra do plasma, ou seja, precisam ser menores que a frequência do plasma⁴⁰ (Equação 12)

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2} , \quad (11)$$

em que:

ω_p : frequência do plasma (hertz);

n : densidade de elétrons no plasma;

e : carga elementar do elétron;

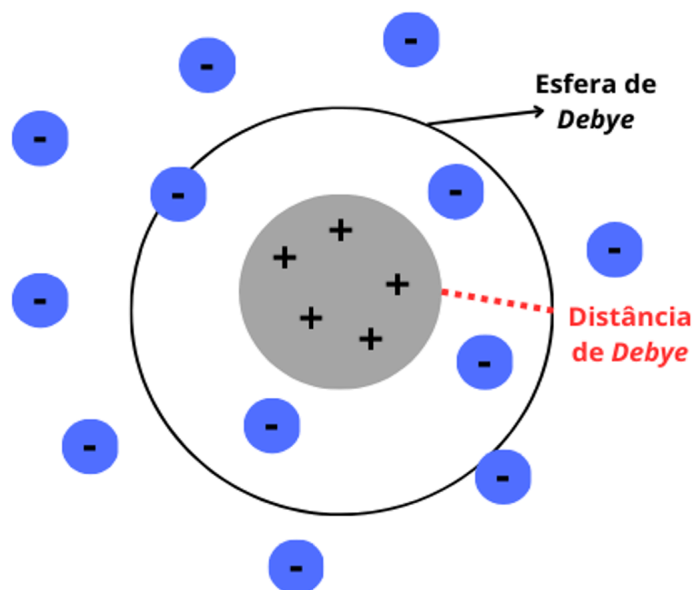
m : massa do elétron;

ϵ_0 : constante de permissividade elétrica do vácuo.

$$\frac{\omega_p}{2\pi} = f_{plasma} > f_{colisões} . \quad (12)$$

Para o último critério, é necessário a compreensão da esfera de *Debye*, que consiste na distância limite que um campo elétrico gerado por uma partícula é sentido por outra, como esquematizado pela Figura 12.

Figura 12. Esquema ilustrativo do comprimento de Debye.



Fonte: Adaptado. NISHIME, Thalita Mayumi Castaldelli. Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização. 2015.

Esse efeito gera uma região de interação entre cargas e, quando isso ocorre, tem-se uma blindagem no campo elétrico com uma dimensão da ordem da distância de *Debye* (Equação 13):⁴⁰

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 \kappa_B T}{n e^2} \right)^{1/2}, \quad (13)$$

em que:

λ_D : distância de *Debye*;

ϵ_0 : constante de permissividade elétrica do vácuo;

κ_B : constante de Boltzmann;

T : temperatura eletrônica do plasma;

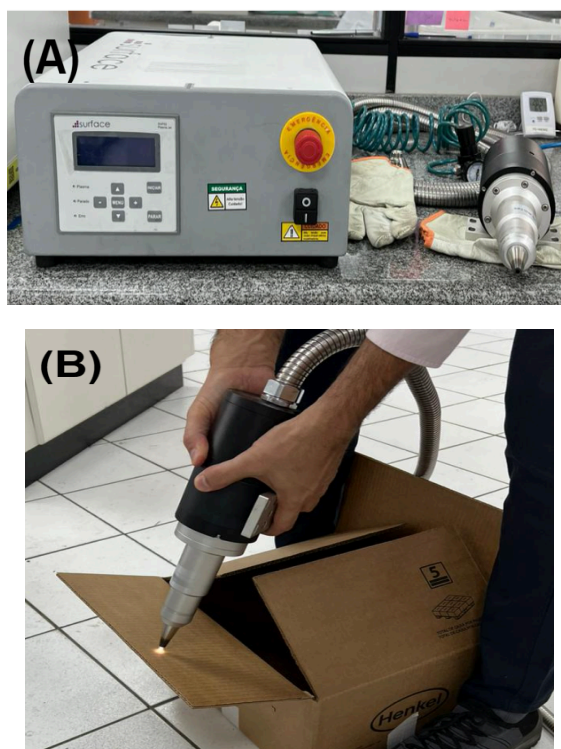
n : densidade de elétrons no plasma;

e : carga elementar do elétron.

Nesse sentido, o tratamento de plasma em polímeros fundamenta-se na disposição de partículas ionizadas que, ao entrarem em contato com a superfície do material, possibilitam a formação de radicais. Observa-se que esses radicais podem constituir-se de grupos ativos a serem enxertados e, quando expostos a gases ou monômeros, facilitam a formação de ligações covalentes. Estas, por sua vez, tornam o tratamento mais estável.³⁶ Dessa maneira, obtém-se desse processo, sítios reativos, reticulação ou alterações de peso molecular, todavia, sem alterar as propriedades do *bulk*.⁴³

Vale destacar que os sistemas de aplicação artificiais de plasma utilizam de calor e alta tensão, ou ainda, de injeção de ondas eletromagnéticas em um gás para sua geração.⁴⁴ A Figura 13 exemplifica a utilização de um injetor de ar atmosférico com temperaturas controladas e um iniciador elétrico para a geração de plasma. O intuito da aplicação abaixo é promover uma modificação superficial na região interna de uma caixa de papel para melhorar sua performance de fechamento e colagem.

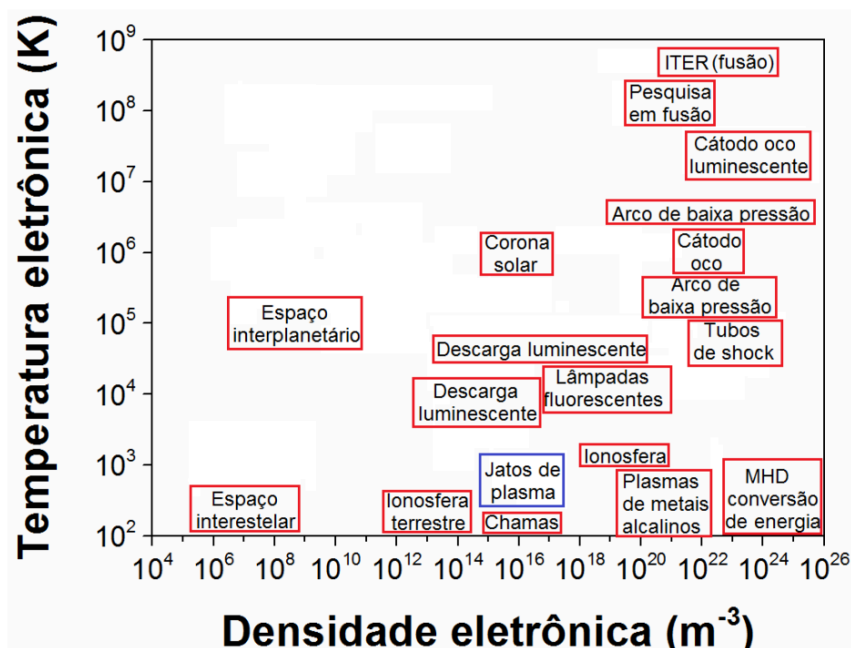
Figura 13. Ilustração do equipamento de injeção de plasma, utilizando ar atmosférico, em (A) equipamento e canhão de plasma e (B) canhão de plasma modificando uma caixa de papel para melhoramento de colagem.



Fonte: Dados da autora (laboratório Henkel, 2024).

O plasma propriamente dito pode ser especificado de acordo com as características de densidade eletrônica e temperatura, sendo que essas propriedades estão relacionadas com o grau de ionização do plasma. A Figura 14 exemplifica alguns tipos de plasma em função de suas respectivas densidades eletrônicas e temperatura.⁴⁵

Figura 14. Temperatura eletrônica (K) em função da densidade eletrônica (m^{-3}) evidenciando tipos de plasma.



Fonte: NISHIME, Thalita Mayumi Castaldelli. Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização. 2015.

Dessa forma, o plasma pode ser classificado como de altas temperaturas (quente) ou baixas temperaturas (frio). O plasma a quente pode atingir temperaturas de 1500 a 3500°C com ionização próxima de total (gases 100% ionizados). É importante destacar que, nesse caso, tem-se um equilíbrio termodinâmico entre as partículas encontradas no meio, devido a grande quantidade de energia aplicada ao gás e que resulta no aquecimento das espécies neutras. Por outro lado, plasmas a frio possuem temperaturas inferiores a 100°C, resultando em um baixo grau de ionização. Sendo assim, são subdivididos respectivamente em plasma térmico e não térmico.^{16,45-47}

Plasmas térmicos são considerados em um estado de quase equilíbrio termodinâmico e a troca de energia do meio é resultante de colisões entre as espécies químicas para que as reações e transições ocorram. Dessa forma, elétrons, íons e espécies neutras apresentam temperaturas próximas ou iguais entre si. Assim, para esse sistema, tem-se o tempo de difusão de uma partícula é muito similar ou ligeiramente maior que o tempo para essa mesma partícula atingir o equilíbrio. De outra maneira, os plasmas não térmicos não se encontram em

equilíbrio termodinâmico. Neste caso, os elétrons apresentam movimentos mais rápidos em comparação com as partículas pesadas presentes no meio e, por isso, as transições químicas são caracterizadas por colisões majoritariamente de elétrons.^{22,48}

Para a classificação de plasmas, a pressão do sistema também influencia nos tipos de transições eletrônicas predominantes. Isso porque, uma troca eficiente de energia em sistemas de alta pressão do gás resultam em um maior número de colisões entre as partículas. Por consequência, essas condições proporcionam um sistema de temperaturas homogêneas. Porém, em sistemas de plasma com baixa pressão de gás, ocorrem menos colisões entre as espécies, levando a diferenças de temperatura dentro do mesmo sistema, pois a transferência de energia se torna menos eficaz. Todavia, métodos de modificação através de plasma usando barreiras dielétricas e descargas luminescentes à pressão atmosférica são exceções a essa regra.^{22,48}

Em um contexto de aplicações tecnológicas, plasmas em altas temperaturas dedicaram-se inicialmente ao setor aeronáutico e só depois de alguns anos foram amplamente industrializadas. Enquanto isso, aquelas com plasma em baixas temperaturas tiveram seu uso em microeletrônica, com expansões limitadas devido ao alto custo de equipamentos a vácuo. Ambos os métodos de modificação via plasma são utilizados no desenvolvimento de embalagens.⁴⁵

Assim, é possível determinar as relações de temperatura dos elétrons (T_e), temperatura dos íons (T_i) e temperatura das partículas pesadas ou do gás (T_g). Assim, o plasma é conceituado pelo seu comportamento de energia, temperatura e grau de ionização pelas equações a seguir.^{40,42}

$$\eta = \frac{n_e}{n_{ti} + n_a}, \quad (14)$$

em que:

η : grau de ionização;

n_e : densidade dos elétrons;

n_{ti} : densidade de todos os íons;

n_a : densidade da espécie atômica.

Na Equação 14, relaciona-se com as densidades do sistema de plasma, bem como com a energia cinética das partículas do plasma e com a pressão gerada. Isso posto, a energia cinética está associada com a temperatura do plasma, de modo que a pressão gerada também influencia a temperatura das partículas do plasma. A equação 15 evidencia essas relações para um gás ideal monoatômico.⁴²

$$E_{CM} = \frac{3}{4} \kappa T_g, \quad (15)$$

em que:

E_{CM} : energia cinética média;

κ : constante de Boltzmann;

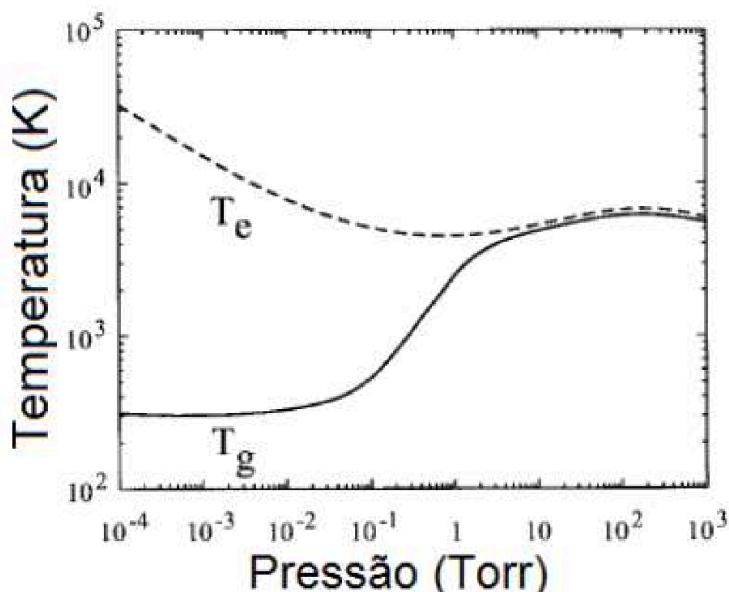
T_g : temperatura do gás.

Nota-se que um plasma de alta temperatura apresenta um elevado grau de ionização, devido à grande quantidade de energia exposta ao gás. Por sua vez, essa energia aquece as espécies neutras e, como consequência, todas as partículas do sistema, incluindo aquelas carregadas, como elétrons e íons, alcançam o equilíbrio térmico.⁴²

Um exemplo dessas relações é o comportamento de um gás de trabalho conforme tem-se uma descarga de corrente contínua aplicada em uma mistura de vapor, mercúrio e um gás nobre, como na Figura 15. Nesse caso, é evidenciado o comportamento de temperatura dos elétrons e do gás em função da pressão e temperatura. Dessa forma, quando ocorre o aumento da pressão, a frequência de

colisões entre as espécies químicas presentes também aumenta, resultando assim no equilíbrio térmico.⁴²

Figura 15. Gráfico de variação da temperatura do gás (T_g) e a temperatura dos elétrons (T_e) com a pressão.



Fonte: LEAL, Bruno Henrique da Silva. Aplicação de jatos de plasma frio no formato de funil no tratamento superficial de amostras poliméricas. 2022, p.24.

Diante dessa conjuntura, a natureza das mudanças obtidas por técnicas via plasma depende de parâmetros específicos e controlados, como pressão, tempo de tratamento, frequência e potência da fonte e, principalmente, a composição do meio gasoso trabalhado.^{15,22} Além disso, as principais interações do plasma com polímeros são constituídas por reações de polimerização, reações na superfície e *Etching*. Para o primeiro tipo de mecanismo de modificação via plasma, como o próprio nome sugere, ocorre a polimerização de monômeros orgânicos e resulta na composição de uma camada fina de filme na superfície do polímero, incluindo reações de espécies gasosas. Em reações na superfície, tem-se a formação de novos grupos funcionais e reticulações no polímero através das reações entre as espécies gasosas e da região mais externa do material. Para esse tratamento é comumente utilizado plasmas de Ar, NH_3 , O_2 , N_2 e água. Por fim, mecanismos de *Etching* tratam-se da formação de produtos voláteis através de reações químicas na

superfície com o intuito de remover espécies, seguido de desgaste físico dessa mesma região. Esse processo também é conhecido como limpeza e desbaste e utiliza-se plasma de oxigênio e flúor para essa técnica.¹⁵

A produção do plasma para o tratamento de polímeros possui fontes de energia variáveis, entretanto, todas possuem o mesmo princípio: “ionizar um gás a partir do provimento de energia”.⁴² Dentre as fontes energéticas mais utilizadas, pode-se citar a corrente direta (DC), micro-ondas (MW), radio frequência (RF), descarga de barreira dielétrica (DBD), jatos de plasma e nuclear⁴⁷. Tratamentos com plasma em temperaturas ambiente e com pressão atmosférica ou baixa (\leq mbar) são muito utilizados devido à facilidade das condições de aplicação. Nesse caso, o gás trabalhado pode ser inerte ou mistura de Ar e He reativo, O₂, N₂ e NH₃.^{15,43}

As análises de tensão superficial e molhabilidade são comumente utilizadas para dimensionar modificações superficiais via plasma, demonstrando sua importância para determinação de características físico-químicas na superfície de polímeros. Nesse sentido, Jun-Bo H. *et al.* (2006) utilizaram análises de Ângulo de Contato para evidenciar um aumento da hidrofobicidade da superfície de filmes de TiO₂ após o tratamento por plasma de Ar, O₂ e N₂, o que sugere melhoria das propriedades nas camadas externas. Outro exemplo desta prática, foram os estudos de Deshmukh R. Rajendra *et al.* (2017), que verificaram melhorias de adesão e impressão em filmes de PET tratados com plasma de ar, por meio de avaliações de energia superficial.^{22,43,49}

Identifica-se que a interação do plasma com o polímero ocorre a partir de processos de reações químicas do gás com a superfície, bem como das interações físicas de absorção.⁵⁰ Estas interações aumentam a reatividade superficial, resultando em reações primárias e secundárias que formam novas espécies na superfície sólida, através do cruzamento de ligações ou alteração do peso molecular. Algumas destas possíveis reações encontram-se na Figura 16.⁴²

Figura 16. Exemplos ilustrativos de reações entre constituintes do plasma.

Tipo de reação	Mecanismo	Tipo de reação	Mecanismo
Ionização	$e + A \rightarrow 2e + A^+$	Rearranjo	$AB + CD \rightarrow AC + BD$
Dissociação	$e + AB \rightarrow e + A + B$	Recombinação	$A + BM \rightarrow AB + C$
Ionização dissociativa	$e + AB \rightarrow 2e + A + B^+$	Transferência de energia	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
Fixação dissociativa	$e + AB \rightarrow A^- + B$	Relaxação	$A^* + B \rightarrow A + B$
Excitação eletrônica	$e + A \rightarrow e + A^*$	Neutralização	$A^- + B^+ \rightarrow A + B$
Transferência de momento	$e + A \rightarrow e + A$	Destacamento associativo	$A^- + BB \rightarrow AB + e$
Dissociação (neutra)	$AB + M \rightarrow A + B + M$	Transferência de carga	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Ionização <i>Penning</i>	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$	Transf. carga dissociativa	$A^+ + BC \rightarrow A + B + C$
Transferência atômica	$A + BC \rightarrow AB + C$		

Fonte: Adaptado. SHISHOO, Roshan (Ed.). **Plasma technologies for textiles**. Elsevier, 2007.

As interações químicas se devem às espécies reativas do plasma, dentre elas os fótons, espécies neutras ou partículas carregadas.⁵⁰ Estas espécies são fracamente ligadas ao polímero por forças de Van der Waals e, dessa forma, as interatividades físicas das reações primárias e secundárias estão relacionadas com a energia de ligação. Nesse sentido, o plasma apresenta moléculas fragmentadas e energéticas, as quais tem capacidade de modular a superfície através de quebra de ligações, ionização, excitação, ruptura de cadeias e ligações. Durante esse processo, contaminantes e regiões de ligações fracas da superfície podem sofrer dissociações em produtos voláteis e serem expelidos para fora do polímero.⁴²

Os fótons interagem com a superfície sólida e a intensidade de suas reações depende da sua energia. Assim, pode adquirir tanto baixas interações com o efeito de aquecimento do reator do plasma na região do infravermelho, quanto energias mais altas na zona do ultravioleta (UV), procedendo portanto ionizações e quebras de ligações moleculares. Na gama UV, esses fótons são capazes de modificar o estado molecular da superfície através de processos de dissociação, rompimento de cadeia, formação de ramificações e cruzamento de ligações. As espécies neutras, por sua vez, interagem fortemente com o polímero, tendo como principais átomos reativos o Hidrogênio, Oxigênio, Flúor e o Cloro. Enquanto, as partículas carregadas

fomentam fortes ligações químicas e, comumente, produzem íons moleculares, como OH^- .⁴²

Outro ponto importante consiste no fato de que as reações químicas entre o plasma e os polímeros podem desencadear um processo chamado de regressão hidrofóbica. Esse processo ocorre a partir da reorientação dos arranjos moleculares e da rotação de grupos funcionais superficiais.⁵¹ Visto isso, a hidrofobicidade do material é alterada com a interação do plasma, podendo se estabilizar ou recuperar a conformação anterior no decorrer do tempo após a exposição ao plasma. A estabilidade do tratamento depende de fatores como temperatura do ambiente, umidade e densidade do polímero. Dessa maneira, a recuperação hidrofóbica é atribuída a uma variedade de condições do plasma e do polímero e fatores como mobilidade das cadeias durante o tratamento e as reações de oxidações e de degradação ativas na superfície do material acabam por influenciar neste processo. Vale ressaltar que a temperatura de transição vítrea também pode influenciar esse fenômeno, uma vez que está fortemente relacionada com o grau de cristalinidade de um polímero e, por consequência, com a taxa de relaxamento de suas cadeias. Finalmente, cadeias poliméricas mais ou menos abertas alteram a hidrofobicidade do material, já que influencia na capacidade de penetração do material e, por isso, quanto maior a temperatura de transição vítrea, menor é a regressão do ângulo de contato.^{42,52}

Em relação aos processos químicos industriais, o emprego do plasma ganhou foco nas investigações atuais sobre o tema. Isso porque, o plasma mostrou-se eficiente na capacidade de estimular reações químicas de forma acentuada com pouca ou nenhuma degradação do material, considerando outros métodos de modificações químicas. Por isso, o interesse de estudos nas áreas médicas e biológicas com plasma ganhou um espaço significativo, com utilidades em eletrocirurgia, engenharia de tecidos, modificação de superfície de materiais biocompatíveis e esterilização de materiais e instrumentos sensíveis ao calor.⁵⁰

Tendo em vista todo o processo de modificação superficial via plasma, nota-se a importância do método na melhoria das propriedades, principalmente de adesão, seletividade e barreira em filmes flexíveis. Essas características, por sua vez, são avaliadas através de análises de tensão superficial e molhabilidade, além

de caracterizações químicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para compreensão dos grupos funcionais presentes, bem como da estabilidade do processo, o que pode ser comprovado com medições no decorrer do tempo após o tratamento.

2.3 Irradiação via feixe de elétrons

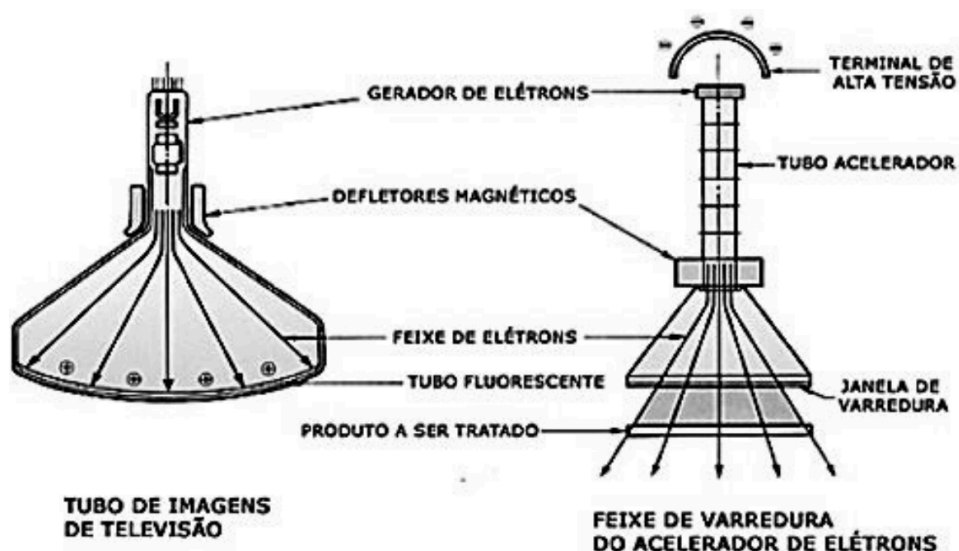
A irradiação via feixe de elétrons na superfície de materiais consiste em um fluxo de elétrons acelerados que induzem mudanças químicas e estruturais através de colisões com moléculas do meio. Assim, quando direcionado para uma superfície, essas partículas podem penetrar no material e interagir em suas camadas superficiais. Nesse sentido, essa técnica pode ser eficaz tratando-se em induzir modificações como alternativa ao uso de radiação eletromagnética ou processamentos por plasma. Além disso, é válido ressaltar que a técnica de irradiação por feixe de elétrons de alta energia já é empregada em processos industriais, proveniente de aceleradores para irradiar grandes superfícies com pequenas espessuras.⁵³ Entretanto, o uso de altas energias no feixe possui maior capacidade de penetração no bulk, enquanto feixe de energia abaixo de 20-30 eV, proporcionam um controle mais preciso dos mecanismos de reação e proporcionam alterações apenas restritas à superfície do material.⁵⁴

Outras técnicas como radiação ionizante na região do ultravioleta são utilizadas para tratamentos superficiais em polímeros para modular propriedades da camada externa do material sem alterar características do *bulk*.^{35,55-61} Entretanto, esta não permite o controle adequado das alterações químicas e morfológicas, apresentando alta complexidade das reações induzidas que, por sua vez, prejudicam a compreensão dos mecanismos de reação envolvidos na interação da irradiação com o sólido.⁵⁵ O baixo controle dos mecanismos de reação transcorre de uma grande quantidade de elétrons secundários são gerados a partir da interação da radiação ionizante com o material ($\sim 10^4$ elétrons por MeV de energia depositada no meio).⁶² Essas partículas possuem uma ampla gama de energia, porém com predominância em elétrons de baixa energia.⁶³

Nesse contexto, entende-se que a energia é transportada pelos elétrons e dissipada, resultando na formação de radicais, fragmentos neutros ou carregados que interagem entre si. Portanto, tem-se que, a energia que produz novas espécies químicas na superfície podem ser advindas de radiação primária ou pelos elétrons secundários.^{62,63} Fica evidente que, o papel dos elétrons secundários pode trazer complexidade ao sistema de interação elétron-molécula, porém também apresenta grande relevância, sendo estes responsáveis pela degradação macromolecular, especificamente em um meio polimérico, gerando mecanismos de cisão e/ou reticulação de cadeias, fragmentação molecular, oxidação, geração de insaturações e produção de radicais livres.⁶⁴

A técnica de irradiação por feixe de elétrons é baseada na utilização de eletricidade para gerar um agrupamento de elétrons em um feixe (electron beam), que é acelerado em um ambiente de vácuo por meio de uma diferença de potencial.⁵³ Sendo assim, o feixe de elétrons é gerado em dispositivos similares àqueles encontrados nos antigos tubos de televisores (Figura 17).⁵³

Figura 17. Esquema ilustrativo das principais estruturas que compõem um tubo de televisão e um acelerador de elétrons.

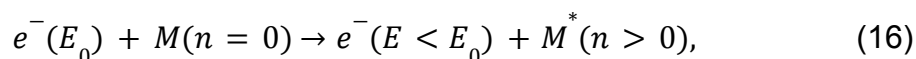


Fonte: TSAI, David. Aplicação da radiação por feixe de elétrons como agente esterilizante de microrganismos em substrato turfoso. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006, p. 34.

A seleção da energia, determinada pela energia de aceleração dos elétrons do feixe, é um fator crucial, pois determina a capacidade de penetração da radiação no material, influenciando o mecanismo e a intensidade das reações.⁶⁵

Estabelece-se que a interação elétron-molécula impõe mudanças químicas e estruturais no material através de diversos processos de indução. Os principais mecanismos são de excitação por impacto de elétrons, ionização por impacto de elétrons e captura eletrônica. Um fator de grande importância para a definição destes mecanismos é a energia do elétron incidente, pois o evento de colisão pode ocasionar na transferência de energia cinética do elétron incidente para excitação de graus de liberdade vibracionais ou eletrônicos do meio material, bem como promover ionização. Acerca da diferença de ocorrência desses processos em fase gasosa ou condensada, tem-se que esta última é mais densa, decorrendo assim maiores processos de colisões múltiplas a partir dos elétrons incidentes e secundários. Isso ocorre uma vez que, durante a irradiação, o meio mais condensado permite a abertura de muitos canais de relaxação dos estados excitados, gerando fragmentos que continuam interagindo com o meio.⁶²

A excitação por impacto de elétrons pode ser descrita genericamente por:⁶⁵



em que:

E_0 : energia do elétron incidente;

n : estado quântico da molécula;

M^{*} : estado excitado;

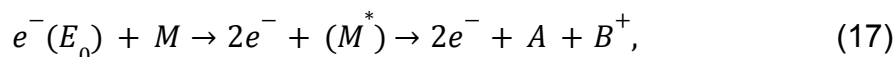
e^{-} : elétron.

Tipicamente, o limiar de excitação de estados eletrônicos está em torno de 5 a 6 eV. Um aspecto de grande relevância relacionado à excitação por impacto de elétrons é que transições entre estados com diferentes multiplicidades são permitidas. Ou seja, transições entre estados singleto e tripleto são possíveis,

diferentemente das transições induzidas por fótons, nas quais apenas transições singleto-singleto ou tripleto-tripletto são permitidas, por exemplo.

Os estados excitados pela energia transferida pelo elétron incidente podem decair por meio de processos de relaxação, que ocorrem através de diferentes mecanismos, como emissão de fótons, conversão interna e dissociação em espécies neutras ou radicais com alta reatividade química. Nesses processos, também é considerada a probabilidade de excitação da molécula, representada por sua seção de choque de interação.^{62,64}

Por outro lado, quando tem-se uma energia do elétron incidente maior que o limiar de ionização da molécula (acima de 8-10 eV), o mecanismo de ionização por impacto de elétrons têm maior potencial de ocorrer. Dessa forma, essa é a energia mínima necessária para ionizar substratos, no caso os polímeros entram neste cenário. De forma análoga à expressão anterior, o processo de ionização pode ser descrito por:^{53,65}

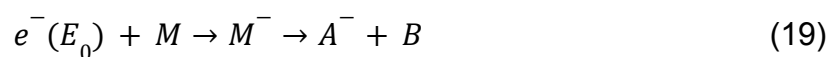


em que:

$A + B^{+}$ representa o decaimento dissociativo do estado iônico excitado (M^*).

De maneira resumida, a radiação ionizante permite a formação de espécies iônicas e radicais livres, as quais podem induzir reações de oxidação no meio irradiado. Tendo em vista que a irradiação pode ocorrer em diferentes atmosferas, os radicais livres formados no processo variam de acordo com esse meio. A título de exemplo, se a atmosfera for predominantemente rica em oxigênio, obtém-se maiores quantidades de hidroxilas e superóxidos, os quais podem gerar outras espécies reativas, como peróxidos de hidrogênio e hidroperóxidos orgânicos. Esses efeitos de radiação ionizante podem ser desacelerados através da utilização de antioxidantes durante as irradiações.⁵³

A captura eletrônica, por sua vez, predomina em regiões de baixas energias do elétron incidente, em geral abaixo do limiar de excitação eletrônica. Trata-se de um processo ressonante, no qual um elétron com uma energia específica é capturado, formando um ânion com um tempo de vida curto, como representado esquematicamente pela Equação 18. Após este passo um processo de relaxamento pode ocorrer, com a dissociação desse estado temporário, como representado pela Equação 19.^{53,66}



em que:

M^{-} : ânion temporário;

$A^{-} + B$: decaimento dissociativo.

A Equação 19 refere-se a captura eletrônica dissociativa (DEA), na qual tem-se a formação de ânions estável e instáveis. Quando o ânion formado é instável (A^{-}), pode suceder-se de outro decaimento e, por consequência, da formação de outras espécies no meio, sendo ela neutra ou radicalar.^{53,66}

O emprego de processos de irradiação por feixes de partículas carregadas apresenta assim grande foco para tecnologias industriais e ambientais. Segundo Calvo *et al.* (2012) seu uso é amplo e tem aplicações conhecidas em embalagens plásticas multicamadas, aumento nutricional dos alimentos, esterilização de tecidos humanos, produtos médicos, farmacêuticos e biológicos de forma geral, tratamento de efluentes, compatibilização de materiais, membranas medicinais ou industriais de troca iônica, cura de tintas, adesivos e revestimentos, bem como no melhoramento de propriedades físico-químicas de embalagens flexíveis.⁶⁵ Vale mencionar que o

emprego de feixes de elétrons não gera radioatividade no material irradiado, tornando-o um processo limpo, seguro e não poluente, deste modo justifica-se seu uso e o interesse dos estudos acerca desses métodos.⁵³

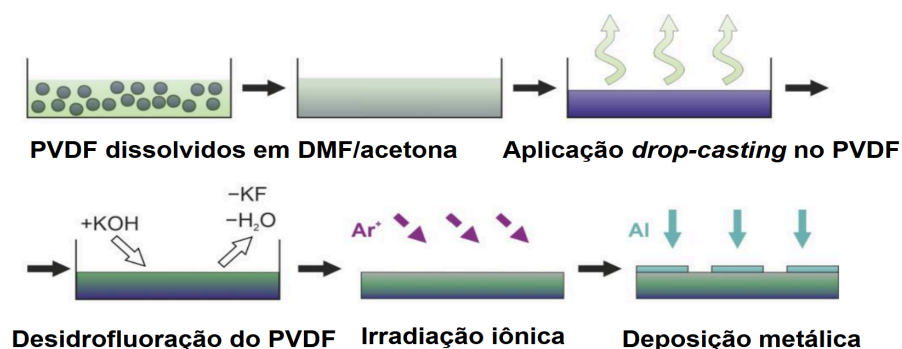
3. ESTUDO DE CASO 1: Irradiação com feixe de partículas carregadas

Essa sessão vai englobar alguns estudos e tecnologias encontradas na literatura sobre o assunto e como as mudanças de superfícies por irradiações de partículas carregadas, com ênfase em feixe de elétrons de baixa energia no final da sessão. O objetivo é demonstrar como essa tecnologia pode ser aplicada em diversas áreas e polímeros. Considera-se também as vantagens da técnica exploradas no item anterior.

Nesse contexto, pode-se destacar estudos que exploram técnicas de irradiação de íons para fabricação de sensores de gás. Neste trabalho, Ilya A. Zavidovskiy *et al.* (2023) utilizaram fibras de polímeros de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) carbonizadas e irradiadas com íons Ar^+ de baixa energia. Esses nanocompósitos têm potencial de aplicação em monitoramento de vazamentos e detecção de ignições acidentais em diversas indústrias. Além disso, podem ser empregados para o controle de qualidade e pesquisa nos setores de alimentos e fragrâncias. A investigação de uso dos polímeros para a construção desses sensores é interessante pois, compósitos a base desse material ou de polímeros modificados tem potencial de resolução dos problemas atuais dos sensores: alta temperatura de trabalho e baixa seletividade.⁶⁷

Os polímeros possuem propriedades elétricas (piezoelétricas e triboelétricas) que garantem a auto-alimentação do sensor e a sensibilidade de detecção de vários gases. O estudo utiliza fibras polímeros fluoreto de polivinilideno desidrofluorado (PVDF) com a superfície modificada por quatro etapas, sendo, uma delas, a irradiação por feixe de elétrons de baixa e média energia.⁶⁷ A sequência de transformações do material para a aplicação de sensores à gás está descrita na Figura 18.⁶⁷

Figura 18. Esquema ilustrativo de desenvolvimento do sensor de gás a partir de modificações superficiais.



Fonte: Adaptado. ZAVIDOVSKIY, Ilya A. et al. Highly selective polyene-polyyne resistive gas sensors: Response tuning by low-energy ion irradiation. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 4, p. 156, 2023.

As avaliações evidenciam que a irradiação de baixa energia no polímero levam a suavização significativa das amostras e a redução do tamanho da característica morfológica. Alterações de rearranjo estrutural induzidas por íons, grafitação e reticulação da camada externa do material, bem como, aumento na rugosidade e no agrupamento também são indicadas como efeitos da irradiação. O estudo concluiu, resumidamente, que a irradiação juntamente com as demais alterações superficiais foram capazes de manifestar as modificações necessárias para a formação de um nanocompósito à base de polieno por desidrohalogenação do fluoreto de polivinilideno. A formação deste nanocompósito permitiu mudanças de seletividade e condutividade no material.⁶⁷

Outro exemplo são os estudos de Akihiro Oshima *et al.* (2011), que sugerem a utilização de feixe de elétrons para melhorar a performance do politetrafluoretileno (PTFE) para aplicações em materiais invólucros de controle térmico. A utilização desses invólucros é principalmente em satélites artificiais e placas de circuito impresso, já que possuem características atrativas para essas áreas, com propriedades de durabilidade térmica, estabilidade química e baixa fricção.

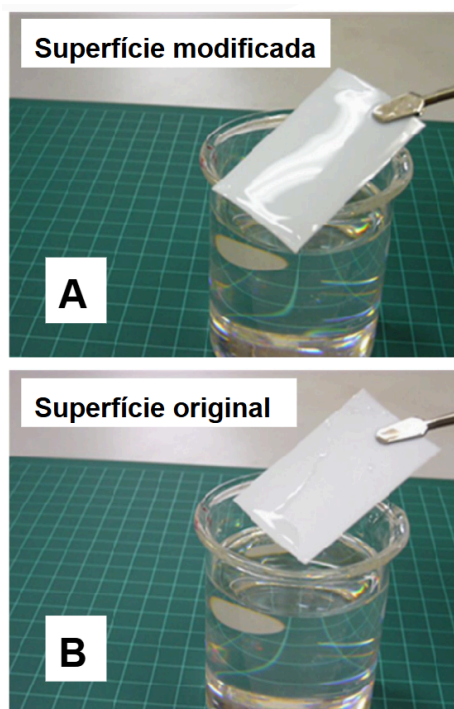
Apesar do autor denominar os aceleradores de feixe de elétrons como de energia ultrabaixa (UL-EB, *Ultra-Low Energy Electron Beam*, ou ainda, Feixe de Elétrons de Energia Ultrabaixa), nota-se intervalos de energias mais altas (50-60 kV)

para o processamento do PTFE, sob atmosfera livre de oxigênio. Apesar disso, a faixa de profundidade de penetração com esse irradiador permitiu que a modificação ocorresse nas camadas mais externas, sem degradação do material.⁶⁸

Uma vantagem dessa aplicação em comparação com o plasma é que, a irradiação por feixe de elétrons para modificação de polímeros apresenta suavidade das alterações e maior controle da espessura (inferior a 30 mm para o UL-EB). Dessa maneira, essa técnica é capaz de moldar de forma mais precisa as modificações apenas da superfície do polímero. Nesse caso, a aplicação evitou a pulverização catódica do material do substrato em comparação com o plasma, no qual ocorreria essa problemática concomitante às modificações, já que o controle das reações é menor.⁶⁸

A irradiação a partir do UL-EB iniciou a formação de radicais livres peróxidos na superfície do PTFE, os quais agregaram-se ao material dentro de uma região de aproximadamente 10 mm de espessura. Assim, a técnica consegue ultrapassar as dificuldades de modificar as propriedades de polímeros fluorados devido à alta durabilidade química e baixa resistência à radiação. Obteve-se sucesso no enxerto de monômero na sua superfície sem perder as vantagens das propriedades do material, pois o bulk não foi afetado. Constatou-se também que as superfícies de PTFE irradiadas tiveram suas molhabilidades com CCl_4 alteradas, melhorando a compatibilidade do polímero com o composto, como na Figura 19.⁶⁸

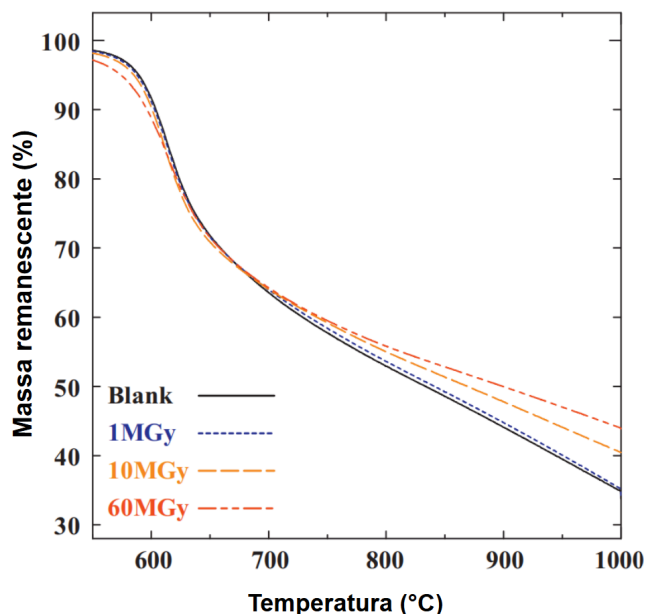
Figura 19. Molhabilidade do PTFE (A) com a superfície modificada por irradiação de elétrons e (B) com a superfície original.



Fonte: OSHIMA, Akihiro et al. Surface modification of polymeric materials using ultra low energy electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 196-200, 2011.

Além disso, o tratamento melhorou a temperatura de transição vítrea (T_g) da poliimida KaptonTM, que é um polímero aromático que também apresenta alta resistência à radiação, em 20-30 °C, com uma dose de irradiação de 40 MGy por 1 hora, como na Figura 20.⁶⁸

Figura 20. Decomposição térmica do Kapton™ irradiado com UL-EB.



Fonte: Adaptado. Fonte: OSHIMA, Akihiro et al. Surface modification of polymeric materials using ultra low energy electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 196-200, 2011.

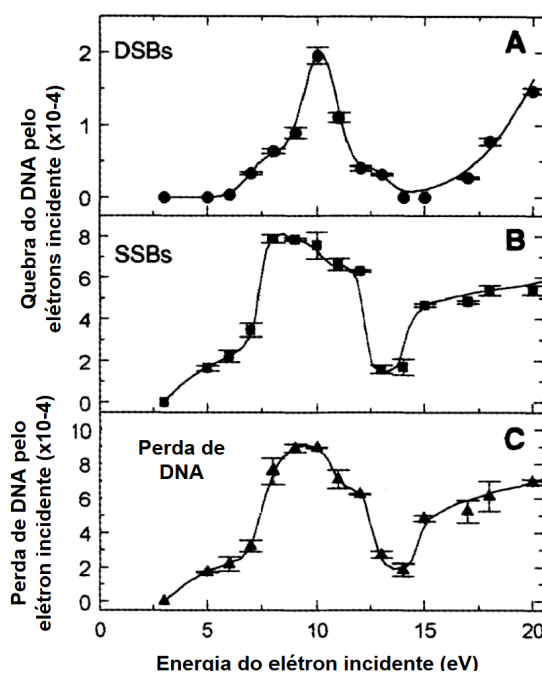
Portanto, o estudo acima conclui, de maneira geral que a técnica de irradiação UL-EB é promissora para modificações de superfícies sem a degradação do material, principalmente para quando entende-se que os polímeros fluorados utilizados são classificados como degradáveis por radiação.⁶⁸

Citando aplicações na área médica, tem-se o trabalho de Bondaifa *et al* (2000), com grande valor de descobertas em lesões de DNA, as quais são potencialmente fatais. O estudo mostra que as lesões mutagênicas, como a quebra de fita simples e dupla não são produzidas pelo impacto direto de elétrons primários de alta energia, mas pelas espécies secundárias geradas pela radiação ionizante primária. A quebra da fita de DNA é ocasionada a partir de decaimentos de ressonância de moléculas transitórias presentes no DNA e, portanto, elétrons de baixa energia (3-20 eV) promovem esse processo através da captura eletrônica dissociativa.⁶⁹

Para essa pesquisa, utilizou-se DNA plasmídico irradiado por uma fonte de elétrons de energia extremamente baixa (LEE - *Low Energy Electrons*, Elétrons de

energia extremamente baixa) monocromático, sob alto vácuo (UHV - *Ultra High Vacuum*), com uma densidade de corrente de feixe de $2,2 \times 10^{12}$ elétrons.cm⁻². Avaliou-se que, de fato, irradiações em condições bem baixas de energia induzem danos significativos, como a quebra das fitas simples e duplas de DNA. Além disso, evidenciou-se que a alta dependência da energia cinética inicial do elétron incidente para promover o dano, observado por picos mais intensos dessa atividade próximos de 10 eV e limiares de 7 e 5 eV. Além disso, as quebras das fitas é dependente também da natureza da partícula que deposita a energia incidente inicial, provando que a proporção do mecanismo para fótons é próxima de 30:1 (7-25 eV), enquanto para elétrons é cerca de 4:1 (7-20 eV), como mostrado na Figura 21.⁶⁹

Figura 21. Rendimentos quânticos medidos, por elétron incidente, para a indução de quebra das fitas duplas (DSBs) (A), quebra das fitas simples (SSBs) (B) e perda da forma de DNA (C), em sólidos de DNA por radiação de elétrons de baixa energia em função do elétron incidente energia.



Fonte: BOUDAIFFA, Badia et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, v. 287, n. 5458, p. 1658-1660, 2000.

Portanto, tem-se que os produtos de reações iônicas e formação de radicais são provenientes da abundância de elétrons secundários de uma irradiação. Por sua vez, são responsáveis pelos estágios iniciais de radiólise do DNA, produzindo danos significativos a ele antes da superfície ser estabilizada após o processo. As

interações ressonantes elétron-moléculas observadas nesse estudo abriram espaço para a compreensão das mutações genéticas à nível quântico, criando perspectivas de futuras manipulações do efeito da radiação ionizante em termo moleculares.⁶⁹

Por fim, é importante evidenciar que a literatura de irradiação de elétrons de baixa energia para modificações superficiais ainda é escassa e apresenta consideráveis campos de aplicações para serem estudados. Nota-se uma baixa exploração desse mecanismo em embalagens flexíveis, uma vez que os trabalhos nessa área ainda são focados em modificações superfícies com maiores intensidades de energia e outros métodos de modificação superficial. Um fator limitante do feixe de elétrons de baixa energia para embalagens flexíveis é que, irradiações de elétrons já são aplicadas em maiores energias nestes materiais com objetivo de esterilização das embalagens, principalmente em áreas como o setor de alimentos e médicos. A energia necessária para esse processo encontra-se na faixa de 25-30 kGy, dependendo da presença de aditivos na embalagem.^{70,71}

4. ESTUDO DE CASO 2: Modificação de superfícies via plasma a frio

A técnica de plasma de pressão atmosférica fria é muito explorada devido a sua facilidade operacional, baixo custo e apreço com o meio ambiente. O método pode utilizar diferentes gases, sendo os mais comuns ar, nitrogênio, hélio e argônio, com técnicas de descarga de corona, descarga de barreira dielétrica e jato de plasma para a modificação de superfícies. Essa discussão vai abordar o trabalho de *Mária Domonkos et al. (2021)*,⁴⁴ no qual ressalta as vantagens dessa tecnologia para aplicações em áreas relacionadas à saúde e indústria de alimentos, com foco no método de plasma a frio à pressão atmosférica e suas utilidades. Por fim, tem-se o destaque para resultados de melhoramento de adesão em cartuchos laminados com polímeros de Polipropileno Biorientado (BOPP) obtidos em laboratório pela autora.

A modificação de materiais via plasma possui um histórico de grande utilidade para eletrônicos, semicondutores e na ciência de materiais, como em deposição química de vapor e polimerização de plasma. Atualmente, está ganhando espaço nas áreas como para descontaminação de alimentos e materiais de embalagens. Neste último caso, as aplicações abrangem inúmeros setores e objetivos, como por

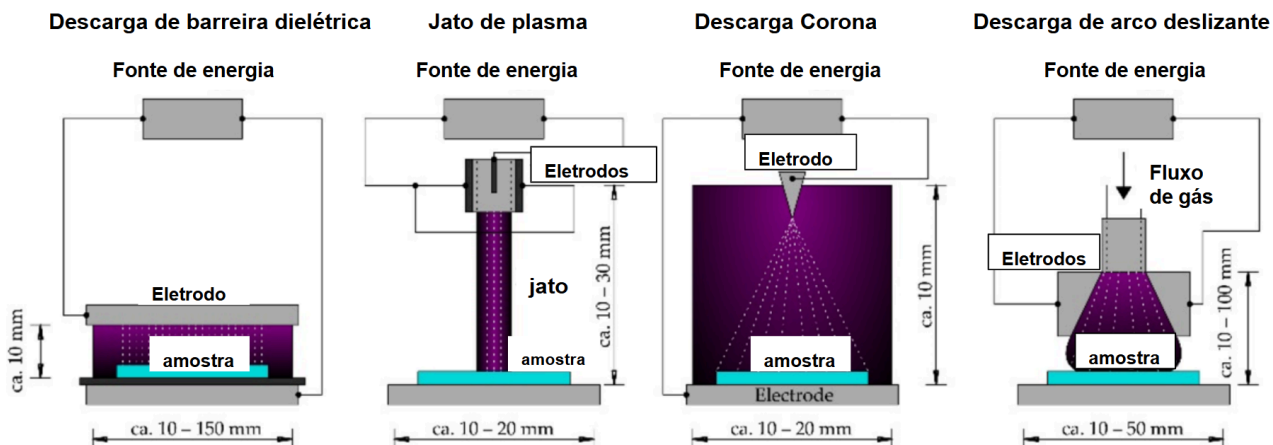
exemplo o setor da saúde, no qual utiliza-se, para esterilização de equipamentos médicos, implantes, clareamento dental, cicatrização de feridas e estudos oncológicos.⁴⁴

Primeiramente, ao explicar o funcionamento de um plasma a frio, considera-se os componentes presentes no equipamento e as diferentes técnicas de geração utilizadas. Os plasmas a frio são gases de baixa ionização gerados tanto em baixas pressões quanto à pressão atmosférica. Eles são tipicamente excitados por energia de radiofrequência (RF), micro-ondas (MW), corrente alternada (CA) ou corrente contínua (CC).⁴⁴

Nesse contexto, aplicações de plasma a frio à pressão atmosférica (CAPP - *Cold Atmospheric Pressure Plasma*, Plasma a frio à pressão atmosférica) oferecem diversas vantagens em relação ao plasma de baixa pressão, por exemplo. Isso porque, não exigem vácuo nem reatores fechados para alcançar resultados estáveis. Quando tem-se a necessidade de controle de pressão a vácuo, ocorre um aumento significativo dos custos, do tempo e do consumo de energia. Além disso, os reatores fechados requerem fornecimento contínuo de gás e energia. Adicionalmente, o método CAPP causa menores danos às amostras tratadas, uma vez que o corpo de prova e o meio permanecem em temperaturas próximas do ambiente (<50°C) com tempos de tratamento curtos (segundos a minutos). Por fim, os sistemas de CAPP são altamente aplicáveis na indústria e escaláveis, integrando-se facilmente em linhas de processos. O investimento nesses equipamentos frequentemente se mostra vantajoso em comparação a outras formas de adaptação do produto para melhorar aspectos específicos.⁴⁴

Os métodos que promovem CAPP incluem fontes de plasma a partir de (i) descarga dielétrica (DBD), (ii) jato de plasma à pressão atmosférica (APPJ), (iii) descarga corona e (iv) descarga de arco deslizante entre as mais comumente utilizadas.⁴⁴

Figura 22. Esquema ilustrativo de dispositivos de plasma frio à pressão atmosférica.



Fonte: DOMONKOS, Mária et al. Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4809, 2021.

Como indicado na Figura 22, o método DBD é operado através de uma corrente dielétrica de alta tensão (\sim kV) e de alta frequência (\sim kHz) entre dois eletrodos separados por um isolante. Para isso, utiliza-se um material dielétrico recobrendo um eletrodo e um revestimento não condutor para cessar a transição de descarga. O APPJ, por outro lado, possui uma descarga com base na emissão de luz fraca que produz um fluxo de espécies químicas reativas em alta velocidade, formado de dois eletrodos cilíndricos. Esses eletrodos ocasionam a ionização do gás de trabalho, sendo um conectado a uma fonte de energia de RF ou MW de alta frequência. O jato de plasma é interessante, pois pode apresentar-se em miniatura, conhecidos como canetas, tochas ou agulhas de plasma. A descarga corona é composta por dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo coronizador ativo, onde o processo de ionização ocorre com aplicação de alta tensão. Entretanto, é válido ressaltar que o tratamento corona é composto por descargas fracas, com densidades de elétrons e íons baixas. Por fim, métodos de arco deslizantes podem ser trabalhados sob condições de plasma quente ou frio, combinando vantagens de plasma térmicos e não térmicos em alta potência.⁴⁴

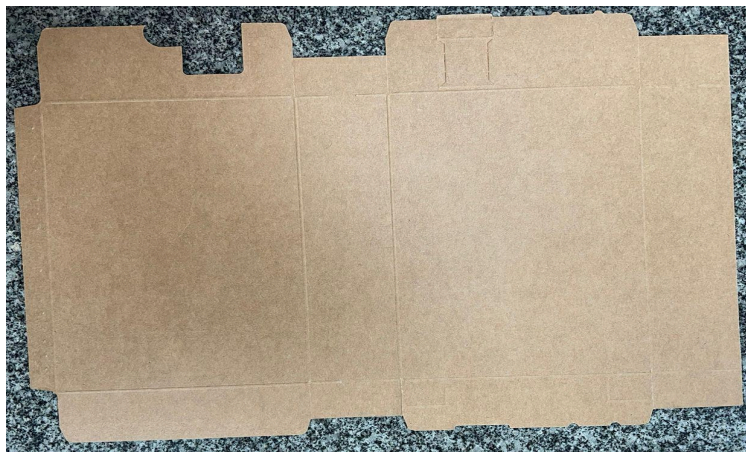
As aplicações de plasma a frio são difundidas em diversas áreas da indústria pelos motivos citados acima e, nesse sentido, são amplamente utilizados na medicina, tanto para melhoramento de utensílios e aparatos médicos, como em tratamentos. A vantagem do método CAPP como ferramenta de inativação de patogênicos em equipamentos médicos ou laboratoriais, por exemplo, se dá uma

vez que podem ser empregados em materiais lábeis ao calor ou quimicamente reativos, como polímeros e tecidos vivos. Enquanto, métodos convencionais de desinfecção e esterilização (autoclaves, irradiação, tratamento químico e luz UV) são em muitas vezes de ação lenta, inflamáveis ou instáveis, além de poderem ocasionar danos irreversíveis ao material ou regiões próximas sensíveis como o olho humano.⁴⁴

As aplicações mencionadas destacam o grande potencial do plasma a frio na medicina plasmática.⁴⁴ No entanto, essa técnica e as propriedades anti-bactericidas podem ser igualmente aplicadas em outros setores industriais, como na indústria de alimentos. Neste estudo, foram citadas também aplicações de modificações em embalagens flexíveis para aumentar a energia superficial de filmes poliméricos, visando melhorar as propriedades de adesão nos processos de laminação. A vedação correta de alimentos através das embalagens é importante para que, após o processamento dos alimentos, a contaminação pelo meio externo não ocorra.

Nesse contexto, tem-se resultados de aplicações de plasma a frio (equipamento de injeção de plasma Surface, utilizando ar atmosférico) de forma a melhorar a adesão de cartuchos de papel laminados juntamente com uma camada interna de polipropileno biorientado (BOPP) para a formação de embalagens de produtos de limpeza, como na caixa de sabão em pó na Figura 23. Dessa forma, o filme polimérico tem o papel de formar uma barreira protetiva de umidade e agentes biológicos que podem contaminar o produto, entretanto, também diminuem a capacidade de adesão da colagem dos cartuchos de papel para a montagem da caixa. Isso porque, ao inserir o BOPP internamente, o adesivo diminui o seu potencial de espalhamento e penetração no substrato em comparação com a superfície de papel, com fibras mais espaçadas e porosas. A solução para essa problemática é a modificação via plasma a frio para melhorar a molhabilidade do material e a sua adesão sem danificar o papel devido à utilização de baixas temperaturas.

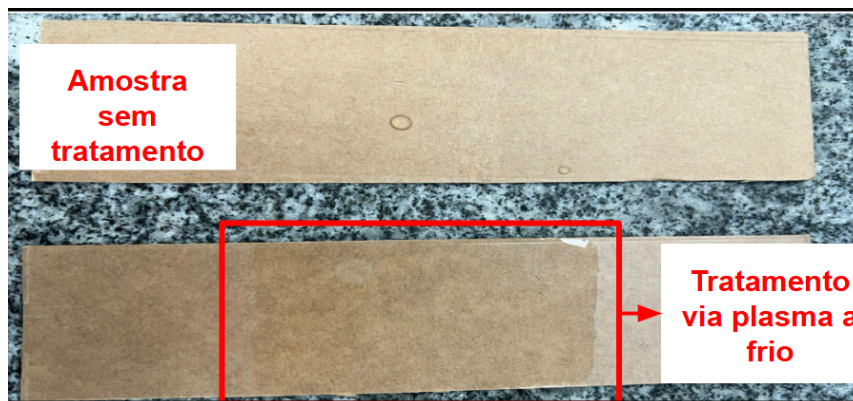
Figura 23. Imagem do cartucho utilizado no estudo de aplicação de plasma à frio para melhoramento da adesão de colagem.



Fonte: Resultados obtidos pela autora (2024).

Os resultados desta modificação indicaram que as propriedades superficiais do produto foram alteradas, proporcionando melhores interações polares e maior molhabilidade, observada pela diferença de espalhamento da água nas amostras após a aplicação do plasma a frio, como indicado na Figura 24.

Figura 24. Resultados qualitativos da aplicação de plasma a frio.



Fonte: Resultados obtidos pela autora (2024).

Além disso, os resultados quantitativos apontam aumento da energia superficial e da força de adesão, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de Energia Superficial (equipamento DSA, método OWRK).

Substrato	Energia de Superfície (dyn/cm)			Ângulo de Contato (θ)	
	Energia Total	Disperso	Polar	Água	Diiodo
Cartucho BOPP (sem plasma)	32,27 $\pm 0,69$	31,51	0,75	96,30°	54,88°
Cartucho BOPP (com plasma)	38,81 $\pm 0,97$	35,22	3,60	82,22°	48,29°

Fonte: Resultados obtidos pela autora (2024).

Nota-se que, a molhabilidade de ambos os líquidos foram aumentadas e, conseqüentemente, tem-se melhores interações polares e apolares na superfície. Dessa maneira, obteve-se maiores energias totais após o tratamento de plasma. Os resultados de adesão na Tabela 2 também evidenciaram melhora na performance de colagem do material, indicado por maiores forças e pelo modo de falha de desfibramento do papel, demonstrando que a capacidade de penetração e arranque das fibras do papel foi maior após o tratamento.

Tabela 2. Resultados de desempenho de Colagem.

Amostras/ Réplicas	Força após 24 horas de colagem		
	Força após 24h (kgf)	Modo de Falha	
Cartucho Sem plasma	1	4,62	Desplacamento
	2	4,41	50% desfibramento
	3	4,22	50% desfibramento
	Média	4,42 \pm 0,20	50% desfibramento
Cartucho Com plasma	1	5,02	100% desfibramento
	2	5,92	100% desfibramento
	3	5,90	100% desfibramento
	Média	5,61 \pm 0,51	100% desfibramento

Fonte: Resultados obtidos pela autora (2024).

A diferença de desfibramento pode ser comparada na Figura 25, na qual observa-se o deslocamento total da amostra sem tratamento, ou seja, não houve interação do adesivo com a região de BOPP, resultado em uma fácil abertura da caixa. Enquanto, para as amostras com tratamento, ocorre o desfibramento do papel no adesivo, evidenciando interações mais fortes entre eles.

Figura 25. Resultados de desfibramento em análises de força de adesão.



Fonte: Resultados obtidos pela autora (2024).

Por fim, conclui-se que o tratamento superficial via plasma a frio melhorou as condições de montagem de uma caixa para produtos de mercado, como sabão em pó. Esse resultado foi demonstrado pelo aumento das forças de adesão da colagem, consequentes das alterações de polaridade na região crítica de colagem (BOPP). A modificação aumentou as interações dos substratos com o adesivo, bem como o espalhamento de líquidos (polares e apolares) e o aumento da energia total de superfície.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou um levantamento bibliográfico a respeito das práticas de modificação superficial, focando em modificações de polímeros via irradiação de elétrons e via plasma. O texto iniciou-se com uma contextualização do uso dos polímeros no desenvolvimento industrial e tecnológico, elencando sua versatilidade de aplicações e moldagem com algumas de suas características.

Discutiu-se as principais propriedades dos polímeros e como estão intrinsecamente ligadas umas às outras, assim como a relevância delas para

aplicações industriais. Enfatizou-se as propriedades de adesão, energia superficial e molhabilidade, destacando a técnica de medição por Ângulo de Contato. Por meio da discussão apresentada, viu-se que essa forma de avaliação pode relacionar as propriedades citadas acima, indicando características físico-químicas de superfícies e possíveis alterações de comportamento dos materiais após sofrerem modificações.

Nota-se que o texto ressalta aplicações para a indústria de embalagens e da saúde, isso porque, ambas as áreas apresentam grande potencial de crescimento das tecnologias poliméricas provindas de modificações superficiais. Não obstante, são áreas nas quais existe um forte regimento de normas que asseguram a segurança pública a partir do uso de polímeros para constituir um produto. Por isso, a cautela para o desenvolvimento de técnicas de modificações de polímeros é acentuada.

Em seguida, antes de discutir casos particulares de modificações via plasma e irradiação de elétrons, o trabalho discorreu sobre o papel das modificações de polímeros alterando apenas a superfície destes materiais. Técnicas estas que permitem agregar novas propriedades em substratos de interesse, de forma a não necessitar a criação de uma nova estrutura molecular inteiramente diferente, apenas com características superficiais insólitas.

Depois disso, a base teórica das modificações via plasma e irradiações de elétrons foram desenvolvidas com objetivo de compreender todas as possíveis frentes de investigações dos métodos hoje existentes e compreendidos. Logo, os estudos de casos procuram englobar trabalhos de grande importância e interesse para as áreas discutidas anteriormente, assim como para a compreensão dos mecanismos químicos de modificação superficial encontrados na comunidade científica.

Portanto, conclui-se que modificações via plasma são amplamente empregadas hoje em polímeros para inúmeras áreas de atuação industrial, com forte impacto na indústria alimentícia. Essa técnica possui grande capacidade de aumentar a eficiência e estímulo de reações químicas que alteram as propriedades superficiais. Isso ocorre principalmente para características de adesão, energia de superfície e barreira, as quais são de extrema importância quando se trata de uma

embalagem para alimentos, por exemplo. O plasma ainda possui limitações no aspecto controle das reações na superfície e mecanismos das mesmas e, nesse contexto, a técnica de irradiação de elétrons com baixas energias, pode ser uma vantagem, pois permite um maior controle desses parâmetros. Entretanto, esta última ainda é pouco desenvolvida e empregada devido à sua maior complexidade de aplicação em escalas industriais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAGE JR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, v. 8, p. 6-9, 1998.
- [2] GORNI, Antonio Augusto. Introdução aos plásticos. **Revista plástico industrial**, v. 10, n. 09, 2003.
- [3] KATZ, Sylvia. *Plastics: common objects, classic designs; with a collector's guide. (No Title)*, 1984.
- [4] CERQUEIRA, Vicente. PANORAMA SOBRE O CENÁRIO TECNOLÓGICO DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS. 2009.
- [5] GUERREIRO, Luís. A borracha na concepção anti-sísmica. **Porto: FEUP**, 2003.
- [6] NATARELLI, Caio Vinicius Lima et al. Introdução aos Materiais Poliméricos. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. Blucher Open Access, 2022. p. 49-90.
- [7] OJOGBO, Ewomazino; OGUNSONA, Emmanuel O.; MEKONNEN, Tizazu H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials today sustainability**, v. 7, p. 100028, 2020.
- [8] CAMILO, Assunta Napolitano. Embalagens: design, materiais, processos, máquinas e sustentabilidade. **Baureri, SP: INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2011. 398 p**, 2011.
- [9] SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, v. 1, p. 267, 2002.
- [10] JUNIOR, Sebastião Vicente Canevarolo. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006.
- [11] ANDRADE, Reginaldo Domingos Souza de. **Processo de reciclagem de polímeros termoplásticos**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

- [12] AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2006.
- [13] PASSATORE, Claudio R. Química dos polímeros. **Material didático, 3º módulo**, 2013.
- [14] DA SILVA, George Amaro. A descoberta do plástico e uma imersão no PET (Politereftalato de Etileno). **Jornal Eletrônico Faculdades Integradas Vianna Júnior**, v. 2, n. 2, p. 18-18, 2010.
- [15] WANKE, Cesar Henrique. Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade. 2012.
- [16] BELMONTE, Guilherme Kretzmann. Modificação superficial de polímeros fotoinduzida por radiação UV, VUV E EUV. 2015.
- [17] SOARES, André Luiz Flores. Estudo da permeabilidade em filmes de polietileno verde. 2012.
- [18] PAVANI, Gilberto João. Desenvolvimento de um equipamento para realizar medidas de permeabilidade gasosa em polímeros e nanocompósitos poliméricos. 2023.
- [19] MCKEEN, Laurence W. **Permeability Properties of Plastics and Elastomers**. 3rd edition. Elsevier, 2012.
- [20] Bennet, G. M., & Martin, A. C. R. (1974). *Physical Chemistry of Polymers: An Introduction*. Academic Press.
- [21] CHIELLINI, Emo (Ed.). **Environmentally compatible food packaging**. Elsevier, 2008.
- [22] COSTA, Thércio Henrique de Carvalho. **Modificação superficial de filmes de poliéster usando plasma a baixa temperatura**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [23] CORTEZ, Raphaela Wanderley de Macêdo. **Estudo da influência da energia superficial de substratos automotivos na adesão de colas e adesivos**. 2019.
- [24] RODRIGUES, Luis Alberto Orellana. **Modificação superficial de materiais poliméricos com luz ultravioleta e seu efeito sobre as propriedades de adesão**. 1985. Tese de Doutorado. [sn].
- [25] ADVANCE pour Mobile Surface Analyzer - MSA. Manuel d'utilisation, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://www.kruss-scientific.com/>. Acesso em: 01/06/2024.
- [26] LEHMKUHL, Arilson et al. Desenvolvimento de um sistema automático e termostatizado para medidas de tensão superficial. 1998.

- [27] LUZ, José Aurélio Medeiros da; LIMA, Rosa Malena Fernandes. Medida da tensão superficial.
- [28] SAUVAGE, Jean-Baptiste. **Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés**. 2016. Tese de Doutorado. Université de Haute Alsace-Mulhouse.
- [29] MODJARRAD, Kayvon; EBNESAJJAD, Sina (Ed.). **Handbook of polymer applications in medicine and medical devices**. Elsevier, 2013.
- [30] DE CARVALHO, Carlos Eduardo Brantis et al. Aplicação de polímeros biorreabsorvíveis em medicina cardiovascular. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 25, n. 1, p. 166-181, 2022.
- [31] ANVISA. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br#/visualizar/26724>>. Acesso em 21/05/2024.
- [32] Consultas de Documentos ANVISA. Disponível em: <<https://consultas.anvisa.gov.br/#/>>. Acessado em 23/05/2024.
- [33] FITARONI, Lays B. et al. Polymeric nanowrinkles: surface modification of polypropylene films in the VUV energy range. **Journal of Materials Science**, v. 56, p. 9532-9543, 2021.
- [34] UL AHAD, Inam et al. Surface modification of polymers for biocompatibility via exposure to extreme ultraviolet radiation. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 102, n. 9, p. 3298-3310, 2014.
- [35] ZHAO, Zhi-Jun; LI, Xin; PARK, Sang-Hu. Generation of various wrinkle shapes on single surface by controlling thickness of weakly polymerized layer. **Materials Letters**, v. 155, p. 125-129, 2015.
- [36] FABBRI, Paola; MESSORI, Massimo. Surface modification of polymers: chemical, physical, and biological routes. In: **Modification of polymer properties**. William Andrew Publishing, 2017. p. 109-130.
- [37] ARMENTANO, Ilaria et al. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 11, p. 2126-2146, 2010. es for tissue engineering: A review. *Polym, Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 2126-2146.
- [38] TITTON, Matheus Medeiros. Melhora da adesão de filmes poliméricos modificados superficialmente por radiação uv/vuv assistida. 2015.
- [39] CHAPMAN, Brian. **Sputtering and plasma etching**. 1980. John Wiley & Sons, Inc.: Nova Iorque, 1980; 46.

- [40] ALMEIDA, Ana Carla de Paula Leite. Estudo de temperaturas rotacional e vibracional das espécies excitadas produzidas por jatos de plasma frio em pressão atmosférica para aplicações biomédicas. 2022.
- [41] FRIDMAN, Alexander. **Plasma chemistry**. Cambridge university press, 2008
- [42] LEAL, Bruno Henrique da Silva. Aplicação de jatos de plasma frio no formato de funil no tratamento superficial de amostras poliméricas. 2022.
- [43] SORRENTINO, L.; CARRINO, L.; NAPOLITANO, G. Oxygen cold plasma treatment on polypropylene: influence of process parameters on surface wettability. **Surface engineering**, v. 23, n. 4, p. 247-252, 2007.
- [44] DOMONKOS, Mária et al. Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4809, 2021.
- [45] TENDERO, Claire et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, 2006.
- [46] BOGAERTS, Annemie et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2002.
- [47] DENES, Ferencz S.; MANOLACHE, Sorin. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 8, p. 815-885, 2004.
- [48] LIEBERMAN, Michael A.; LICHTENBERG, Allan J. Principles of plasma discharges and materials processing. **MRS Bulletin**, v. 30, n. 12, p. 899-901, 1994.
- [49] DESHMUKH, Rajendra R.; BHAT, Narendra V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. **Materials Research Innovations**, v. 7, p. 283-290, 2003.
- [50] TEIXEIRA, Conceição Andrade. **Funcionalização de polímeros por plasma frio para aplicação em ortopedia**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade NOVA de Lisboa (Portugal).
- [51] KEHRER, M. et al. Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 403, p. 126389, 2020.
- [52] MORTAZAVI, Mehdi; NOSONOVSKY, Michael. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 18, p. 6876-6883, 2012.
- [53] LANDI, Tânia RL et al. Estudo do efeito da radiação ionizante com feixe de elétrons sobre terpolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno-ABS. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, v. 4, n. 4, 2003.

- [54] SCHULZE, Agnes et al. Permanent surface modification by electron-beam-induced grafting of hydrophilic polymers to PVDF membranes. **RSC advances**, v. 3, n. 44, p. 22518-22526, 2013.
- [55] LIU, Ying; GENZER, Jan; DICKEY, Michael D. "2D or not 2D": Shape-programming polymer sheets. **Progress in Polymer Science**, v. 52, p. 79-106, 2016.
- [56] SKURAT, Vladimir. Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, p. 27-34, 2003.
- [57] LI, Yabin et al. Degradation of aliphatic polyesters by vacuum ultraviolet irradiation. **Polymer journal**, v. 38, n. 4, p. 395-399, 2006..
- [58] KIM, Young-Jong et al. Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrates for photochemical activation bonding. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 6, p. 3648-3654, 2009.
- [59] ONO, Masaki et al. UPS study of VUV-photodegradation of polytetrafluoroethylene (PTFE) ultrathin film by using synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 236, n. 1-4, p. 377-382, 2005.
- [60] ZHOU, P. H.; KIZILKAYA, O.; MORIKAWA, E. Electronic structure of photo-degraded polypropylene ultrathin films. **Chemical Physics Letters**, v. 465, n. 4-6, p. 241-244, 2008..
- [61] AHAD, I. et al. Polycarbonate polymer surface modification by extreme ultraviolet (EUV) radiation. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 4, p. 924-928, 2014.
- [62] UTKE, Ivo; MOSHKALEV, Stanislav; RUSSELL, Phillip (Ed.). **Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications**. Oxford University Press, 2012.
- [63] INOKUTI, Mitio. Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules—the Bethe theory revisited. **Reviews of modern physics**, v. 43, n. 3, p. 297, 1971.
- [64] KRAUSE, Beate et al. Long-chain branching of polypropylene by electron-beam irradiation in the molten state. **Journal of applied polymer science**, v. 99, n. 1, p. 260-265, 2006.
- [65] BARDI, Marcelo Augusto Gonçalves. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo**. 2014. Tese de Doutorado. Tese. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo.

[66] JOACHAIN, Charles Jean. Quantum collision theory. **North-Holland Publishing Company**, Amsterdam, 1975.

[67] ZAVIDOVSKIY, Ilya A. et al. Highly selective polyene-polyyne resistive gas sensors: Response tuning by low-energy ion irradiation. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 4, p. 156, 2023.

[68] OSHIMA, Akihiro et al. Surface modification of polymeric materials using ultra low energy electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 196-200, 2011.

[69] BOUDAIFFA, Badia et al. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, v. 287, n. 5458, p. 1658-1660, 2000.

[70] A Sotera Health Company. Sterigenics. [The Impact of Radiation Sterilization Modalities on Flexible Sterile Barrier Packaging - Sterigenics - The Global Leader in Contract Sterilization Services](#). Acesso em: 24/06/2024.

[71] RHODES, Chad et al. Sterigenics. 20 de outubro de 2022. [Electron Beam \(E-Beam\) Sterilization | Sterigenics](#). Acesso em: 24/06/2024.