

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS FOTOINDUZIDA POR
RADIAÇÃO UV, VUV E EUV**

Guilherme Kretzmann Belmonte

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, agosto de 2015

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS FOTOINDUZIDA POR
RADIAÇÃO UV, VUV E EUV**

Guilherme Kretzmann Belmonte

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel e apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, agosto de 2015

*Dedico este trabalho aos meus avós Milida Stihl Kretzmann, Carlos Kretzmann, Iraci
Pereira Belmonte e Perciliana da Silva Belmonte*

Agradecimentos

Ao meu orientador prof. Daniel Eduardo Weibel que me apresentou a área de superfícies e que sempre esteve disponível para ajudar e contribuir com novas ideias para o enriquecimento do trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Gabriela Lando, Matheus, Caio, Cleverson, Felipe, Francine, Marco, Claudio, Douglas e Cesar pelos momentos de descontração e por toda a ajuda nesses dois anos.

Ao prof. Sérgio Teixeira pelo uso do WCA.

À prof. Rosane Soares que prontamente disponibilizou seu laboratório.

Ao “pessoal da física” especialmente Maurício e Silvio que me aguentaram insistentemente.

Aos prof. Ricardo Rosa e Silvana Wolke pelas conversas descontraídas.

Ao meu amigo Thomaz pelos “papos cabeça” e descontração.

À minha grande amiga Ana Maria Dalcin que me apoiou e me aguentou nesses dois anos de mestrado.

Aos meus queridos amigos Bibi e Mauro que sempre se mostraram disponíveis e atentos aos meus chamados.

À toda a minha grande, imensa e barulhenta família pelos encontros engraçados e à minha madrinha Jussara pelo amor e carinho.

Aos meus pais Jorge e Valci grandes incentivadores que me ensinaram valores com amor e carinho. À minha segunda mãe Leda Cirne que sempre está disponível para todos os momentos com sua habitual tranquilidade.

À minha namorada Maria Cirne que me apoia incondicionalmente e me incentiva em todos os momentos. Agradeço o amor e carinho de todos esses anos ao teu lado.

Lista de trabalhos gerados

1. Vacuum-Ultraviolet degradation and oxidation of poly(vinyl alcohol) films for biodegradation control, Guilherme K. Belmonte and Daniel E. Weibel, em Nature Inspires Chemistry Engineers, 2014: Nice, França.
2. Extreme ultraviolet fragmentation studies of radiation-sensitive novel polymeric resist materials, Guilherme K. Belmonte, Gabriela R. Chagas, Felipe Kessler, Francine R. Scheffer, Vikram Singh, V. S. V. Satyanarayana, Kenneth E. Gonsalves and Daniel E. Weibel., em XIV – Latin American Symposium on Polymers (SLAP) e XII – Ibero American Congress on Polymers (CIP), 2014: Porto de Galinhas, Brasil.
3. Selective Fragmentation of Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials by Inner-Shell Irradiation, Chagas, G.; Satyanarayana, V. S. V.; Kessler, F.; Belmonte, G. K.; Gonsalves, K. E. and Weibel, D. E., ACS Applied Materials & Interfaces, **7** (30) 16348–16356 (2015).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Técnicas de Modificação Superficial de Polímeros.....	4
2.1.1 Tratamento com Chama.....	4
2.1.2 Tratamento com Plasma.....	5
2.1.3 Tratamento com Feixe de Íons.....	7
2.1.4 Tratamento Químico.....	9
2.1.5 Tratamento de Descarga de Corona.....	10
2.2 Tratamento por Radiação Eletromagnética.....	11
2.3 Radiação Eletromagnética.....	13
2.4 Efeitos das Transições Eletrônicas.....	16
2.5 Modificação Superficial de Polímeros Biodegradáveis para utilização em Medicina Regenerativa.....	21
2.5.1 Técnicas de Preparo de Filmes Poliméricos.....	23
2.6 Litografia EUV.....	26
3. OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo Principal.....	28
3.2 Objetivos Específicos.....	28
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1. Lista de Materiais.....	29
4.2 Preparação dos Filmes Poliméricos.....	30
4.3 Irradiação dos Filmes com Radiação Eletromagnética.....	31
4.4 Caracterização Superficial dos Materiais.....	33
4.4.1 Ângulo de Contato em Água (<i>WCA – Water Contact Angle</i>).....	33
4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (<i>FTIR – ATR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance</i>).....	34

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X (XPS – X Ray Photoelectron Spectroscopy)	35
4.4.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS – Near Edge X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	36
4.4.4 Espectroscopia Molecular de UV-Vis	37
4.4.5 Perfilometria Óptica	37
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.4.7. Espectroscopia de Fotoelétron Ultravioleta (UPS – <i>Photoelectron Ultraviolet Spectroscopy</i>)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Estrutura e transições eletrônicas do PBAT	39
5.2 Funcionalização superficial do PBAT assistida por radiação UV em presença de O _{2(g)}	40
5.2.1 PBAT preparado pela técnica de revestimento	40
5.2.2 PBAT preparado pela técnica de eletrofiação.....	54
5.2.3 Discussão da funcionalização UV do PBAT	67
5.3 Funcionalização superficial do polímero biodegradável PVA assistida por radiação VUV.....	69
5.4 Fragmentação seletiva de novos materiais poliméricos resistentes e sensíveis a radiação EUV	72
6. CONCLUSÃO	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
8. ANEXOS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um perfil de chama laminar.....	5
Figura 2. Esquema de modificação superficial utilizando plasma. O gás entra em uma câmara de vácuo e é ionizado por uma descarga elétrica. As espécies carregadas ao colidirem com o substrato modificam a superfície.....	7
Figura 3. Sistema de tratamento por descarga de corona.....	11
Figura 4. Reator fotoquímico utilizado para funcionalização superficial de polímeros com radiação UV em presença de uma atmosfera reativa gasosa.....	12
Figura 5. Representação do espectro eletromagnético.....	14
Figura 6. Níveis de energia quantizados na matéria em um processo de excitação.....	17
Figura 7. Representação do diagrama de energia dos orbitais moleculares de dois átomos idênticos.....	19
Figura 8. Possíveis transições eletrônicas para compostos orgânicos.....	20
Figura 9. Transições eletrônicas (n, π^*) e (π, π^*) da carbonila (à esquerda), adaptado. Deslocalização dos orbitais π em efeito ressonante de anel aromático (à direita), adaptado.....	20
Figura 10. Esquema ilustrativo de um filme preparado por revestimento rotacional (a), e por revestimento (b).....	24
Figura 11. Representação de um sistema de eletrofiação.....	24
Figura 12. Representação de um sistema de eletrofiação em diferentes coletores de fibras: tipo prato estático (a), tipo cilindro (b) e tipo disco dinâmicos.....	25
Figura 13. Eletrofiador utilizado para preparação das fibras de PBAT.....	30
Figura 14. Reator fotoquímico VUV utilizado na modificação superficial do PVA com entrada $N_{2(g)}$ durante irradiação. D: distância entre a janela de MgF_2 e a amostra.....	32
Figura 15. Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.....	34

Figura 16. Estrutura molecular do polímero biodegradável PBAT.....	39
Figura 17. Espectro de absorção UV-Vis do PBAT e suas transições eletrônicas...	40
Figura 18. Filme de PBAT preparado pela técnica de revestimento. Ao lado, um esquema identificando as regiões 1 e 2. A distância entre a região 1 e 2 é de 0,9 cm.....	41
Figura 19. Variação do WCA em função do tempo de irradiação das amostras de PBAT preparadas pelo método de revestimento e tratadas com UV em presença de $O_{2(g)}$	41
Figura 20. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PBAT preparadas pelo método de revestimento e tratadas com UV na presença de $O_{2(g)}$ em vários tempos de irradiação.....	42
Figura 21. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PBAT não irradiada e irradiadas-UV (5, 30 e 180 min) na presença de $O_{2(g)}$	43
Figura 22. Espectro de varredura de XPS das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento e irradiadas com UV por 30, 90 e 180 min em presença de $O_{2(g)}$	45
Figura 23. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 30 (b), 90 (c) e 180 min (d) em presença de $O_{2(g)}$	47
Figura 24. Espectros de XPS de alta resolução do O 1s das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 30 (b), 90 (c) e 180 min (d) em presença de $O_{2(g)}$	49
Figura 25. Imagens 2D (esquerda) e 3D (direita) do PBAT preparado por revestimento antes (a) e depois do tratamento de 30 min (b), de 90 min (c) e de 180 min (d).....	52
Figura 26. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT antes e após tratamento UV. (a) e (b) antes do tratamento; (c) e (d), 30 min de tratamento; (e) e (f), 90 min de tratamento; e (g) e (h), 180 min de tratamento.....	53

Figura 27. Filme de PBAT preparado pela técnica de eletrofição.....	54
Figura 28. Variação do WCA em função do tempo de irradiação das amostras de PBAT preparadas pelo método de eletrofição e tratadas com UV em presença de $O_{2(g)}$. Assim como, as imagens de WCA que mostram o comportamento da gota de água frente aos diferentes tempos de irradiação.....	55
Figura 29. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PBAT preparadas pelo método de eletrofição e tratadas com UV na presença de $O_{2(g)}$ nos tempos de 30, 60, 90 e 180 min.....	56
Figura 30. Espectros de FTIR-ATR das amostras eletrofiadas de PBAT não irradiada e irradiadas-UV (5, 30 e 180 min) em presença de $O_{2(g)}$	57
Figura 31. Espectro de varredura de XPS das amostras de PBAT, preparadas por eletrofição, sem tratamento e irradiadas com UV por 5, 10 e 30 min em presença de $O_{2(g)}$	58
Figura 32. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras de PBAT, preparadas por eletrofição, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 5 (b), 10 (c) e 30 min (d) em presença de $O_{2(g)}$	61
Figura 33. Espectros de XPS de alta resolução do O 1s das amostras de PBAT, preparadas por eletrofição, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 5 (b), 10 (c) e 30 min (d) em presença de $O_{2(g)}$	62
Figura 34. Imagens 2D (esquerda) e 3D (direita) do PBAT preparado por eletrofição antes (a) e depois do tratamento de 30 min (b), de 90 min (c) e de 180 min (d).....	65
Figura 35. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT eletrofiado antes e após tratamento UV. (a) e (b) antes do tratamento; (c) e (d), 5 min de tratamento; (e) e (f), 30 min de tratamento; e (g) e (h), 180 min de tratamento.....	66
Figura 36. Esquema adaptado das possíveis reações “Norrish tipo I” para o PBAT proposto por Kijchavengkul e colaboradores.....	68
Figura 37. Esquema adaptado das possíveis reações “Norrish tipo II” para o PBAT proposto por Kijchavengkul e colaboradores.....	68

Figura 38. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PVA irradiadas por VUV durante 30 min.....	70
Figura 39. Espectros de FTIR-ATR das amostras PVA não irradiada e irradiada-VUV (30 min) em presença de N _{2(g)}	70
Figura 40. Fotodegradação do PVA medida por UPS no LNLS. Após irradiação, 1atm de oxigênio puro foi introduzido na câmara de UHV para oxidar os filmes irradiados.....	71
Figura 41. Imagem de perfilometria óptica de filmes de PVA antes (esquerda) e depois (direita) de irradiação VUV por 30 min.....	72
Figura 42. Estrutura dos polímeros MANTSMS (esquerda) e MANTSMS-MMA (direita).....	73
Figura 43. Espectros de NEXAFS do carbono (esquerda) e do oxigênio (direita) sem tratamentos do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA mostrando as principais transições envolvidas.....	74
Figura 44. Concentração percentual de flúor e de enxofre por XPS dos polímeros não tratados e irradiados conforme energia de excitação específica. Excitação de energia selecionada para irradiação: C 1s→π* _{C=C} (285,3 eV); C 1s→π* _{C=O} (288,0 eV) e C 1s→σ* _{C-F} (294,5 eV).....	75
Figura 45. Espectros de XPS de alta resolução do homopolímero MANTMS antes e depois da irradiação SR de 1 min em diferentes energias de excitação: C1s →π* _{C=C} (285,3 eV); C1s →π* _{C=O} (288,0 eV) e C1s →σ* _{C-F} (294,5 eV).....	77
Figura 46. Espectros de NEXAFS do C 1s do homopolímero MANTMS não tratados e tratados em diferentes tempos. A energia de excitação utilizadas segue as seguintes transições: C 1s →π* _{C=C} (285,3 eV); C 1s →π* _{C=O} (288,0 eV) e C 1s →σ* _{C-F} (294,5 eV).....	78
Figura 47. Espectros de NEXAFS do O 1s do homopolímero MANTMS não tratados e tratados. Tempo de irradiação de 1 min. A energia de excitação utilizada segue as seguintes transições: C 1s →π* _{C=C} (285,3 eV); C 1s →π* _{C=O} (288,0 eV) e C 1s →σ* _{C-F} (294,5 eV).....	80

Figura 48. Espectros de NEXAFS do C 1s do copolímero MANTMS-MMA não tratados e tratados em 5 min de tratamento. A energia de excitação utilizadas segue as seguintes transições: C 1s $\rightarrow\pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); C 1s $\rightarrow\pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e C 1s $\rightarrow\sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).....81

Figura 49. Espectros de NEXAFS do O 1s do copolímero MANTMS-MMA não tratados e tratados em diferentes energias de excitação. As energias de excitação utilizadas seguem as seguintes transições: C 1s $\rightarrow\pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); C 1s $\rightarrow\pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e C 1s $\rightarrow\sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV). Tempo de irradiação de 5 min.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Razão oxigênio/carbono das amostras não tratada e tratadas-UV de PBAT preparado por revestimento.....	45
Tabela 2. Medidas de rugosidade e da área superficial do PBAT antes e depois do tratamento, obtida por perfilometria óptica.....	50
Tabela 3. Razão oxigênio/carbono das amostras não tratada e tratadas-UV de PBAT preparado por eletrofição.....	59
Tabela 4. Medidas de rugosidade e da área superficial do PBAT eletrofiado antes e depois do tratamento-UV, obtida por perfilometria óptica.....	64
Tabela 5. WCA das amostras de PVA antes e depois do tratamento com VUV em gás inerte $N_{2(g)}$ utilizando uma lâmpada VUV- D_2	69
Tabela 6. Medidas de rugosidade média (R_a) e rugosidade média quadrática (R_q) do PVA antes e depois da irradiação VUV, obtida por perfilometria óptica.....	72
Tabela 7. Espectros de alta resolução de C 1s (preparados a partir da Figura 45) para homopolímero MANTMS não irradiado e irradiado em três energias de excitação. As tabelas também mostram diminuição nos sinais F 1s e S 2p calculados a partir dos espectros de varredura para filmes irradiados comparando com o homopolímero não irradiado. Tempo de irradiação de 1 min.....	77
Tabela 8. Efeito da energia de excitação seletiva e tempo de irradiação dos filmes finos do homopolímero MANTMS na razão do sinal A/B da borda NEXAFS O-K. (ver Figura 47 e 49).....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

C 1s – orbital 1s do carbono

CNANO – centro de nanociência e nanotecnologia

EUV – ultravioleta extremo

FTIR – ATR – Infravermelho com transformada de Fourier no Módulo de Refletância Total Atenuada

LER – rugosidade da borda da linha

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LRNANO – laboratório regional de nanotecnologia

LWR – rugosidade da largura da linha

MANTMS - (1-(4-metacrilóiloxi) naftaleno-1-il) tetra-hidro-1H trifluorometanossulfonato-tiofeno)

MANTMS-MAA – (1-(4-metacrilóiloxi) naftaleno-1-il) tetra-hidro-1H trifluorometanossulfonato-tiofeno) co-metilmetacrilato

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMA – metil metacrilato

NEXAFS – Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estrutura Fina Próximo da borda

NGL – próxima geração de litografia

O 1s – Orbital do O 1s do oxigênio

PBAT – poli (butileno adipato-co-tereftalato)

PCL – policaprolactona

PEG – polietileno glicol

PGA – poliácido glicólico

PHB – poli (polihidroxibutirado)

PHBV – poli (hidroxibutirato-co-valerato)

PI – poliimida

PLA – poliácido lático

PLGA – poli(L-ácido lático co-ácido glicólico)

PTFE – politetrafluoretileno

PSU - polisulfona

PVA – polivinil álcool

PVDF – fluoreto de polivinilideno

Ra – rugosidade média

Rq – rugosidade média quadrática também conhecida como rms

SGM – monocromador de grade esférica

SR – radiação sincrotron

TEY – rendimento total de elétrons

TGM – monocromador de grade toroidal

TOM – teoria do orbital molecular

UHV – câmara de ultra alto vácuo

UPS – espectroscopia de fotoelétron ultravioleta

UV – ultravioleta

VUV – ultravioleta de vácuo

XPS – espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

WCA – ângulo de contato em água

ν – frequência

λ – Comprimento de onda

σ – orbital sigma

π - orbital pi

RESUMO

A modificação superficial de polímeros induzida por radiação eletromagnética mostra versatilidade quando da sua utilização em diferentes polímeros tendo em vista a complexidade e o alto custo de operação de outras técnicas. Filmes do polímero biodegradável poli(butileno adipato co-tereftalato) foram preparados por diferentes técnicas, de revestimento e de eletrofiação, e funcionalizadas por radiação UV em diferentes tempos de tratamento na presença de $O_{2(g)}$ para avaliar uma possível utilização em medicina regenerativa. O ambiente químico dos polímeros foi analisado por XPS e FTIR-ATR e mostrou dependência conforme o tempo de irradiação UV ao inserir grupos oxigenados (C=O e C-OH) na superfície. O tempo de irradiação possibilitou a produção de superfícies com maior hidrofiliabilidade. A maior área superficial bem como a grande quantidade de poros destaca a técnica de eletrofiação como mais promissora para utilização em medicina regenerativa. O polivinil álcool que não contém grupos cromóforos entre 400-200 nm foi funcionalizado com radiação VUV que utiliza energia capaz de promover transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e características de superhidrofiliabilidade foram atingidas ao inserir grupos oxigenados (C=O e COO), bem como a estabilização da superfície após longos períodos de tempo. Polímeros sensíveis à radiação foram analisados utilizando energias específicas com radiação síncrotron. O homopolímero MANTMS apresentou perda de flúor e de grupos sulfonados ao utilizar radiação seletiva de camada interna (C 1s), no entanto o copolímero MANTMS-MMA apresentou resistência à radiação devido à dissipação de energia ocasionada pelo grupo metacrilato em sua estrutura e dessa maneira MANTMS-MMA mostrou alto potencial para ser utilizado em processos litográficos EUV.

ABSTRACT

The surface modification of polymers was induced by electromagnetic radiation and shows versatility in its use on different polymers, considering the complexity and the high costs of other techniques. Films of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) were prepared through different techniques, such as casting and electrospinning. Then the films were functionalized by UV radiation in different treatment times in the presence of $O_{2(g)}$ to evaluate a potential use in regenerative medicine. The chemical environment of the polymers was analyzed by XPS and FTIR-ATR and showed a relation between the UV radiation time and oxygenated groups grafted on the polymer's surface (C=O and C-OH). The increase in the irradiation time produced surfaces highly hydrophilic. The electrospinning technique produced films with larger surface area and higher number of pores than the casting methodology, showing its potential to be used in regenerative medicine. The polyvinyl alcohol which contains no chromophore groups was functionalized by VUV radiation that uses energy capable to promote $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transitions. A superhydrophilic condition was obtained after VUV irradiation by grafting oxygenated groups (C=O and COO) on the surface. Aging test showed that the surface remained hydrophilic after long periods of time. EUV radiation-sensitive polymers were irradiated using selective inner-shell energies (C 1s) by synchrotron radiation excitation. The MANTMS homopolymer showed loss of fluoride and sulfonated groups after irradiation. However the MANTMS-MMA copolymer was resistant to radiation probably due to dissipation of energy originated by the presence of methacrylate copolymer into its structure MANTMS-MMA copolymer showed high potential to be used in EUV lithographic processes.

1. INTRODUÇÃO

A superfície de um material consiste no primeiro contato com outros meios. Conhecer as propriedades da superfície possibilita o desenvolvimento de novos materiais capazes de atender às mais diversas aplicações. A utilização de técnicas de mudança superficial visa compreender materiais que preservem suas características estruturais e possam compreender novas interações com outros meios. Diversas técnicas de modificação superficial têm sido estudadas ao longo dos anos, entre elas podem-se destacar algumas, tais como o tratamento com chama¹, descarga de corona², tratamento com plasma³, tratamento químico⁴, modificação por feixe de íons⁵, polimerização por plasma⁶, tratamentos com radiação ultravioleta (UV)⁷, ultravioleta de vácuo (VUV)⁸, sincrotron (SR)⁹, entre outros.

Os polímeros têm sido utilizados em diversas áreas como adesão, revestimento, dispositivos microeletrônicos, membranas, biomateriais, entre outros. Para tal, assim como as propriedades estruturais, as propriedades superficiais também são modificadas para atender os mais diversos requisitos, uma vez que algumas características como hidrofiliabilidade, rugosidade, adesão, resistência térmica, resistência mecânica, biocompatibilidade e microestrutura são fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais¹⁻²⁰.

Alguns polímeros têm recebido atenção nos últimos anos devido a algumas propriedades que apresentam: biodegradabilidade e biocompatibilidade. Os polímeros biodegradáveis estão sendo implementados em diversas áreas como engenharia de tecidos, medicina regenerativa e liberação controlada de drogas^{6, 21-22}. Ao ser aplicado em medicina regenerativa, esse material deve obedecer ao tempo de permanência no organismo, onde o tempo de degradação do material deve ser igual ou superior ao tempo de regeneração do tecido^{23, 24}, no entanto a produção em larga escala ainda é onerosa.

Os polímeros podem ser classificados conforme sua origem podendo ser naturais ou sintéticos. Polímeros naturais oferecem melhor biocompatibilidade, no

entanto, as propriedades mecânicas são desfavoráveis, além da disponibilidade produtiva ainda ser um fator que inviabilize seu uso. Já os polímeros biodegradáveis sintéticos apresentam características hidrofóbicas naturais da sua superfície e dessa maneira são incapazes de estabelecer ligações favoráveis com as células, no entanto, podem ser facilmente modificáveis, além de boas propriedades mecânicas e produção em larga escala²⁵. Uma nova alternativa é a utilização de polímeros sintéticos que apresentem características de biodegradabilidade e de biocompatibilidade para utilização em medicina regenerativa.

Existem três principais características para a produção de “scaffolds” em medicina regenerativa: apresentar arquitetura adequada para ataque e proliferação celular; elevado número de poros que possibilitem o crescimento das células, bem como o transporte de nutrientes e resíduos metabólicos; e propriedades mecânicas apropriadas que permitam a manipulação²⁶.

Polímeros têm vantagem frente a outros materiais como cerâmicos e metais na utilização como “scaffold”, pois são fáceis de produzir e processar, além de possibilitarem a fácil modificação das propriedades físicas e químicas^{25, 27}. Os filmes poliméricos podem ser preparados por diversas técnicas, entre elas podem-se destacar algumas como revestimento e eletrofição. A técnica de eletrofição permite a produção de materiais com grande área superficial e alta porosidade, logo permite maior interação da célula com a matriz²⁸⁻³⁰, entretanto devido a grande rugosidade superficial apresentada, a molhabilidade da superfície atinge valores de hidrofobicidade. Essa técnica também é utilizada na produção de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas³¹⁻³³.

A utilização de técnicas de modificação superficial utilizando radiação ultravioleta (UV) pode ser uma alternativa frente a outras técnicas. Pois, é mais seletiva por trabalhar com o comprimento de onda adequado para cada material e se limita basicamente à superfície do material dependendo do comprimento de onda utilizado. Radiações de maior energia, conhecidas como ionizantes, não são seletivas e o seu uso acaba por ser oneroso financeiramente, visto que necessitam de equipamentos que garantam segurança e suportem elevadas energias³⁴. A radiação de ultravioleta de vácuo (VUV) aparece como alternativa na funcionalização de materiais orgânicos que não apresentam fontes típicas de absorção de energia

em sua estrutura conhecidas como grupos cromóforos na região UV (400 – 200 nm) do espectro eletromagnético. No entanto, ao absorver energia adequada podem promover transições como $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ de acordo com as especificidades de cada molécula. O presente trabalho apresenta a técnica de modificação superficial de polímeros sintéticos com radiação UV e VUV em presença de atmosfera oxidante. Os polímeros sintéticos biodegradáveis utilizados são PBAT [poli(butileno adipato co-tereftalato)] e PVA (polivinil álcool). Esse estudo visa compreender a versatilidade da técnica de modificação superficial com radiação eletromagnética para introduzir grupos polares na superfície desses materiais, e dessa maneira avaliar a possibilidade de novos estudos desses materiais na utilização como biomateriais.

Outro estudo importante desse trabalho está relacionado à fotodegradação seletiva de novas resinas poliméricas fotoresistentes e sensíveis a radiação EUV para utilização em litografia. Os métodos de litografia conhecidos como LIGA (um acrônimo para “Litografia e Galvanoplastia”) utilizam fontes de raios X ganharam espaço, pois os resultados obtidos asseguravam altura elevada das estruturas, dimensões laterais menores e rugosidade inferior a 50 nm. Entretanto, os altos investimentos tecnológicos e a dificuldade de transmissão da tecnologia da pesquisa para a produção fez com que outras fontes de radiação fossem buscadas. A litografia utilizando ultravioleta extremo (EUV) surge como alternativa menos complexa e menos onerosa, pois utiliza equipamentos de menor custo. No entanto, atualmente apenas especificações menos exigentes são oferecidas. A próxima geração de litografia (NGL) provavelmente utilizará feixes de comprimentos de onda menores considerando os novos requisitos tecnológicos, entretanto aprecia operação sob vácuo³⁵⁻³⁹. Polímeros fotoresistentes devem ser sintetizados para atender a NGL, logo seus processos de fotodegradação devem ser estudados para desenvolver novos materiais capazes de suportar as altas energias aplicadas no desenvolvimento da nova tecnologia litográfica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Técnicas de Modificação Superficial de Polímeros

A superfície de um material consiste no primeiro contato com outros meios. Ela é capaz de fazer a interação inicial com outras espécies. Para tanto, diversos estudos são realizados nos mais diversos segmentos como adesão, revestimento, dispositivos microeletrônicos, membranas, biomateriais, entre outros¹⁻²⁰.

Atualmente existem diversas técnicas para modificação superficial de polímeros. Para tanto, serão apresentados nos próximos tópicos, de forma breve, algumas dessas técnicas.

2.1.1 Tratamento com Chama

O tratamento com chama foi um dos métodos precursores no tratamento superficial de polímeros. Devido ao fácil manuseio e principalmente à possibilidade de utilização em objetos volumosos, essa técnica foi muito empregada na adesão de polímeros em cabos metálicos.

A técnica consiste basicamente na oxidação da superfície polimérica sob regime contínuo com temperatura de chama (**Figura 1**) que pode variar entre 1000-2000 °C. O perfil de chama laminar pode ser dividido em três partes principais: zona de pré-reação, zona das reações principais e zona de pós-combustão^{10,11}.

- Zona de pré-reação: a parte mais fria da chama onde o hidrogênio formado é oxidado formando água. O radical livre abundante hidrogênio reagirá com os hidrocarbonetos e com o oxigênio.
- Zona das reações principais: essa região, por ter um grande número de radicais livres presentes, corresponde a mais oxidante e permite a condução de reações mais efetivas.

- Zona de pós-combustão: apresentasse como a maior das três regiões da chama e permite elevadas temperaturas principalmente devido a reações de oxidação exotérmicas.

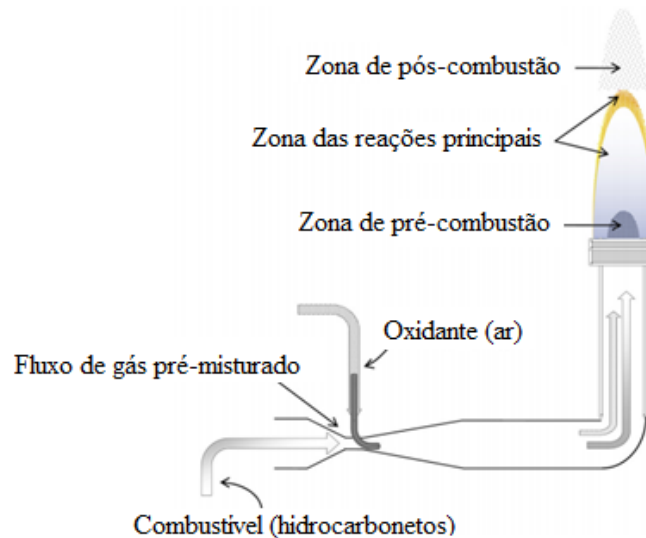


Figura 1. Representação de um perfil de chama laminar ¹⁰.

Diversas variáveis devem ser levadas em consideração quando da utilização dessa técnica, dentre elas pode-se mencionar algumas importantes, tais como o tipo de gás utilizado, bem como a proporção gás/ar ou oxigênio, a taxa de fluxo da mistura gasosa, tempo de exposição e a distância da superfície do material até a chama.

2.1.2 Tratamento com Plasma

O plasma pode ser considerado uma mistura gasosa que, quando aplicado uma determinada energia, pode gerar elétrons, íons, radicais, assim como espécies neutras¹². O plasma geralmente é classificado de duas maneiras ¹²⁻¹⁴:

- Plasma Frio (de baixas temperaturas): com baixo grau de ionização (10^{-4} – 10%) e normalmente trabalham com temperaturas inferiores a 100 °C.

- Plasma Quente (de elevadas temperaturas): estão próximas ao grau máximo de ionização (100%) e podem alcançar temperaturas médias de 1500 a 3500 °C.

São diversas as fontes de energia utilizada para produção do plasma, entre elas destacam-se: corrente direta, micro-ondas, rádio frequência, arcos elétricos, jatos de plasma, nuclear, entre outros¹⁴.

O plasma produzido em um ambiente controlado pode ser facilmente manipulado. A mistura gasosa ao ser fornecida energia faz com que os elétrons sejam acelerados contra espécies gasosas colidindo de forma elástica ou inelástica com espécies neutras. As colisões elásticas aumentam ligeiramente a energia cinética de espécies neutras, logo, não conseguem modificar a energia interna dessas espécies, portanto não ocorre ionização das espécies gasosas. No entanto, quando ocorrem colisões inelásticas a energia deve ser suficiente para promover, dessa forma, a saída dos elétrons e ionizar o gás que por consequência modifica a estrutura eletrônica das espécies neutras tornando-as excitadas. Quando essas espécies colidem inelásticamente levam essas novas espécies produzidas a colidirem com outras espécies neutras produzindo uma cascata de reações que formam o plasma. Também ocorre a recombinação do elétron e, por conseguinte emissão de radiação¹⁶.

A **Figura 2** apresenta um esquema geralmente utilizado de modificação superficial utilizando plasma. Esses sistemas variam de acordo com a fonte de energia utilizada para gerar o plasma, assim como os gases introduzidos na câmara. O gás entra em uma câmara de vácuo e é ionizado por uma descarga elétrica produzida por dois eletrodos dispostos em paralelo. As espécies carregadas ao colidirem com o substrato modificam a superfície. Diferentes gases podem ser introduzidos dentro da câmara sendo eles N₂, O₂, H₂, CH₄, Ar, He, SiH₄, entre outros. Cada gás pode gerar diferentes espécies e conferir à superfície novas propriedades. Bélard recobriu superfícies de poliésteres biodegradáveis (PLA, PCL, PHBV e PBAT) com plasma utilizando gás acetileno C₂H_{2(g)} mostrando propriedades com diferentes comportamentos¹⁷.

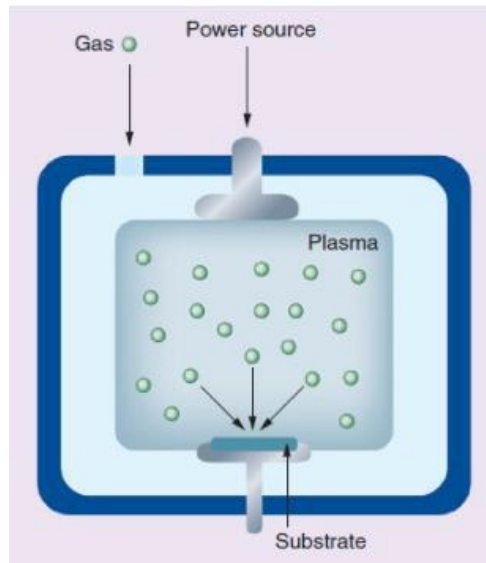


Figura 2. Esquema de modificação superficial utilizando plasma. O gás entra em uma câmara de vácuo e é ionizado por uma descarga elétrica. As espécies carregadas ao colidirem com o substrato modificam a superfície¹⁶.

Todavia tratamentos com plasma necessitam de operação sob vácuo tornando seus custos elevados. Os parâmetros para cada tipo de modificação superficial devem ser alterados para atender cada processo, além disso, a dificuldade em controlar as deposições das espécies químicas na superfície torna evidente a complexidade no controle das condições de operação¹⁸⁻²⁰.

2.1.3 Tratamento com Feixe de Íons

A inserção de novas espécies na superfície de um material por meio de um feixe de íons acelerados pode ser uma alternativa na modificação de propriedades dos materiais. Uma fonte de íons pode modificar de forma controlada a estrutura molecular de polímeros obtendo novas propriedades químicas, ópticas, elétricas, eletrônicas e tribológicas⁴⁰.

Inicialmente elétrons são retirados de átomos para formação dos íons, logo, são enviados a uma região de carga oposta. Os íons são acelerados e depositados na superfície e transferem energia ao colidirem inelasticamente com elétrons atômicos da matéria em um processo conhecido como perda de energia eletrônica e

também por espalhamento inelástico de núcleos da matéria denominado perda de energia nuclear que são capazes de romper ligações químicas e ocasionar o deslocamento e a excitação de elétrons e de átomos, respectivamente^{21, 40}. Esses processos geram radicais altamente reativos que se recombinam formando novas ligações que dependem do tipo de íon utilizado, a natureza da matriz, energia do íon e a dose do feixe de íons¹⁸.

A energia utilizada no processo de implantação dos íons varia de 20 a 200 keV. Os íons acelerados a altas energias penetram na superfície do material ocasionando mudanças significativas. No entanto, não conseguem penetrar profundamente e atingem menos de 1 μm da superfície, logo, apenas mudanças superficiais são percebidas por meio dessa técnica. Efeitos distintos são observados em diferentes materiais, como polímeros, cerâmicos e metais. Quando aplicados em polímeros, duas reações principais competem: cisão e reticulação da cadeia polimérica⁴¹.

Choi⁴² utilizou alto fluxo de feixe de íons reativos de baixa energia para melhorar a molhabilidade de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e de poliimida (PI), para tal, os íons utilizados foram O^{2+} e N_2O^+ com tempo de tratamento de apenas 1 s. Os ângulos de contato da superfície foram reduzidos de 61° do PVDF e de 78° do PI para 2° em ambos os casos devido à formação de grupos hidrofílicos na superfície dos polímeros.

Alguns parâmetros são importantes de serem observados quando da utilização dessa técnica e precisam ser claramente estabelecidos, tais como as espécies de íons a serem implantadas, a energia do feixe, a fluência e o fluxo de corrente do feixe de íons⁴¹. Essa técnica possibilita boa reprodutibilidade sem afetar diretamente a estrutura do material, além de permitir um controle adequado, os diversos parâmetros devem ser estabelecidos para sua utilização. O custo de operação pode ser um limitador, pois necessita de investimentos em equipamentos bem como da utilização de um sistema sob vácuo.

2.1.4 Tratamento Químico

Tratamentos químicos ou enxertia química têm sido utilizados na indústria para tratar objetos com grande volume substituindo tratamentos utilizando chama ou descarga de corona. O ataque de reagentes químicos à superfície de polímeros pode conferir rugosidade alterando características de molhabilidade¹⁸. Conforme Bhattacharya⁴³ existem três caminhos para enxertia química: via iônica e via radical livre, considerados principais, e também por via polimerização viva.

1. Via iônica:

Este caminho pode fazer uso de alguns agentes que promovem a reação, tais como: metais alcalinos suspensos em uma base de Lewis, compostos organometálicos e naftaleneto de sódio utilizados como iniciadores do processo. A enxertia via iônica pode ser realizada por meio de um mecanismo catiônico ou aniônico, onde respectivamente cátions ou ânions são gerados para reagirem com o monômero.

2. Via radical livre:

O processo se utiliza da produção de radicais livres pelos iniciadores que são logo transferidos ao substrato para reagirem com o monômero. Agentes oxidantes como ozônio e peróxido, além de radiações UV-Vis, com ou sem foto sensibilizador ou foto iniciador são utilizados na indução para formação de radicais.

3. Via polimerização viva:

A técnica controla de forma precisa o crescimento e a propagação da cadeia polimérica enquanto o grau de terminação ou transferência de cadeia é desprezível. Todas as terminações da cadeia crescem com igual velocidade, também sendo possível determinar a massa molecular conforme a massa de iniciador utilizado pela de monômero e a razão M_w/M_n com distribuição estreita.

Politetrafluoretileno (PTFE) foi tratado com uma simples solução de permanganato de potássio e ácido nítrico para aumentar as suas características hidrofílicas. O tratamento superficial foi realizado a 100 °C e 3 h em contato com a solução. O ângulo de contato passou de $133 \pm 3^\circ$ para $30 \pm 4^\circ$, uma diferença de mais de 100° que evidenciou a mudança de molhabilidade de hidrofóbica para hidrofílica. A presença de grupos hidrofílicos, tais como carbonílico (C=O) e hidroxílico (C-OH), além da diminuição de grupos CF_2 , foram observados por FTIR-ATR e por XPS⁴⁴.

A possibilidade de trabalhar com diversos polímeros e a possível escolha dos enxertos na modificação superficial confere à técnica de tratamento químico da superfície versatilidade. Não obstante, a demanda por grande quantidade de reagentes utilizados, além da necessidade de purificação de possíveis resíduos que possam permanecer na superfície do polímero, torna a técnica desvantajosa em alguns segmentos.

2.1.5 Tratamento de Descarga de Corona

O tratamento por descarga de corona (**Figura 3**) também utiliza regime contínuo e sistema aberto, logo, compartilha das mesmas dificuldades do tratamento com chama. Entretanto, esse sistema utiliza uma elevada diferença de potencial que quando aplicado causa ionização do ar. O plasma gerado a pressão atmosférica é denominado descarga de corona e é capaz de oxidar a superfície de polímeros ao formar radicais livres que rapidamente reagem com outros radicais ou com oxigênio atmosférico^{18, 45}. Filmes de polietileno tratados com descarga de corona e recobertas com nanopartículas de prata foram estudados por Sadeghnejad⁴⁶ para efeito antibacterial. A introdução de grupamentos hidrofílicos C=O e C-OH aumentou a reatividade da superfície, portanto maior quantidade de partículas de prata foi observada recobrendo à superfície de polietileno.



Figura 3. Sistema de tratamento por descarga de corona⁴⁷.

Como observado na **Figura 3** acima, o sistema por descarga de corona é composto basicamente por um gerador de alta voltagem, um eletrodo e um rolo de metal aterrado por onde o filme polimérico passará. Esse tratamento tem sido amplamente utilizado na indústria para modificação superficial de filmes de poliolefinas para melhorar aspectos de molhabilidade e de adesão de tintas, de revestimentos e de adesivos⁴⁷. Os baixos custos, além da simples operação tornam essa técnica viável industrialmente, contudo, por trabalhar em sistema aberto, possibilita a contaminação, como também a falta de controle das espécies químicas que possam a vir ser enxertadas na superfície.

2.2 Tratamento por Radiação Eletromagnética

Outra forma de conferir mudanças à superfície de polímeros se deve à utilização da radiação eletromagnética como UV e VUV, além de radiações ionizantes como raios-X e radiação γ . Radiações ionizantes utilizam energias superiores e não são seletivas produzindo um grande número de moléculas ionizadas e excitadas ao longo do caminho que atingem. Radiação eletromagnética de menor energia é mais seletiva, pois se limita à região superficial, onde ocorre a excitação eletrônica da molécula, induzindo à geração de radicais que podem formar

novas ligações e de acordo com o grupo funcional enxertado uma nova característica é adquirida, no entanto radiação UV também pode interferir no interior do material dependendo do coeficiente de absorção UV e o comprimento de onda específico^{18, 30}.

O processo de foto funcionalização com radiações não ionizantes ocorre na interface polímero/reagente podendo o reagente se apresentar em fase líquida ou em fase gás (**Figura 4**), o que evitaria pós-tratamentos devido à plastificação da superfície com líquido. Kessler⁴⁸ utilizou diferentes tempos de irradiação UV em presença de gás oxigênio para modificação superficial do polímero polihidroxitirato (PHB) para degradação controlada utilizando fungo entomopatogênico. Novos grupos oxigenados foram introduzidos na superfície do polímero indicando aumento das características hidrofílicas e da taxa de biodegradação.

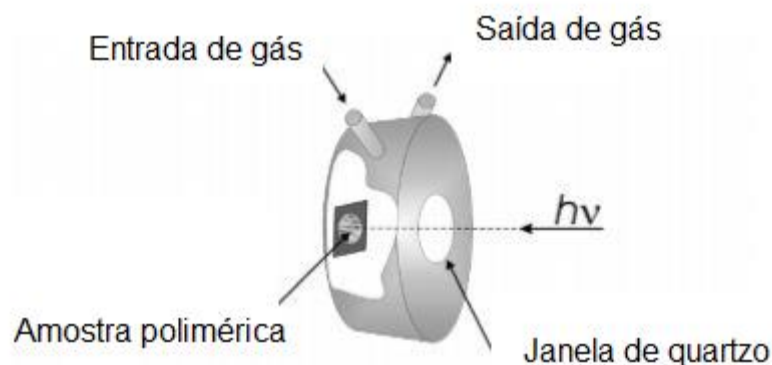


Figura 4. Reator fotoquímico utilizado para funcionalização superficial de polímeros com radiação UV em presença de uma atmosfera reativa gasosa⁴⁹.

A utilização de gás na enxertia de novos grupos químicos à superfície do material elimina o uso de reagentes líquidos e possíveis contaminações. No entanto, o tempo de irradiação ainda pode ser uma barreira, visto que está na ordem de minutos e de horas.

A funcionalização da superfície de polímeros precisa obedecer alguns requisitos importantes, como a seleção apropriada dos polímeros e dos reagentes a serem utilizados⁵⁰:

- O polímero escolhido deve possuir em sua cadeia grupos que absorvam a radiação e dessa forma possam ser ativados a um estado metaestável (radical ou íon). Após, são colocados em contato com grupos de interesse formando uma nova ligação química.
- Quando o polímero escolhido não contém grupos que absorvam a radiação, a espécie a ser enxertada deve possuí-los.
- Quando nem o polímero, nem o grupo a ser enxertado possuírem grupos foto-reativos, deve-se fazer uso de foto-sensibilizadores ou foto-iniciadores. Foto-sensibilizadores são excitados por luz UV ao estado singlete e podem sofrer um cruzamento entre sistemas ao estado triplete. Esse estado triplete pode abstrair um hidrogênio instável da cadeia polimérica para formar o polímero e o radical iniciador e conseqüentemente sofrer a polimerização⁵¹. Os foto-iniciadores quando expostos à radiação promovem elétrons até um estado de maior energia e se decompõem em espécies reativas como radicais ou íons que iniciam a polimerização⁵².

A utilização da enxertia em fase gás/polímero sob radiação UV pode ser uma alternativa frente a outras técnicas, pois não necessita de sistemas que operem sob vácuo, além de oferecer a possibilidade de trabalhar com diferentes tipos de polímeros e de grupos à serem enxertados.

2.3 Radiação Eletromagnética

A radiação eletromagnética está subdividida em diversos subgrupos que são denominados de acordo com o seu intervalo de energia dando origem ao que conhecemos como espectro eletromagnético (**Figura 5**). Ela se define como a interação do campo magnético com o campo elétrico quando propagadas de forma perpendicular entre si. Apenas uma pequena parte do espectro sensibiliza nossos olhos, ela é conhecida como região do visível que corresponde de 400 a 700 nm. A região UV como mostrada abaixo está entre 200 a 400 nm. Em um intervalo menor

temos também a radiação VUV de 200 a 40 nm. A radiação síncrotron (SR) abrange um grande porção do espectro, podendo ser emitido do raio X até o infravermelho.

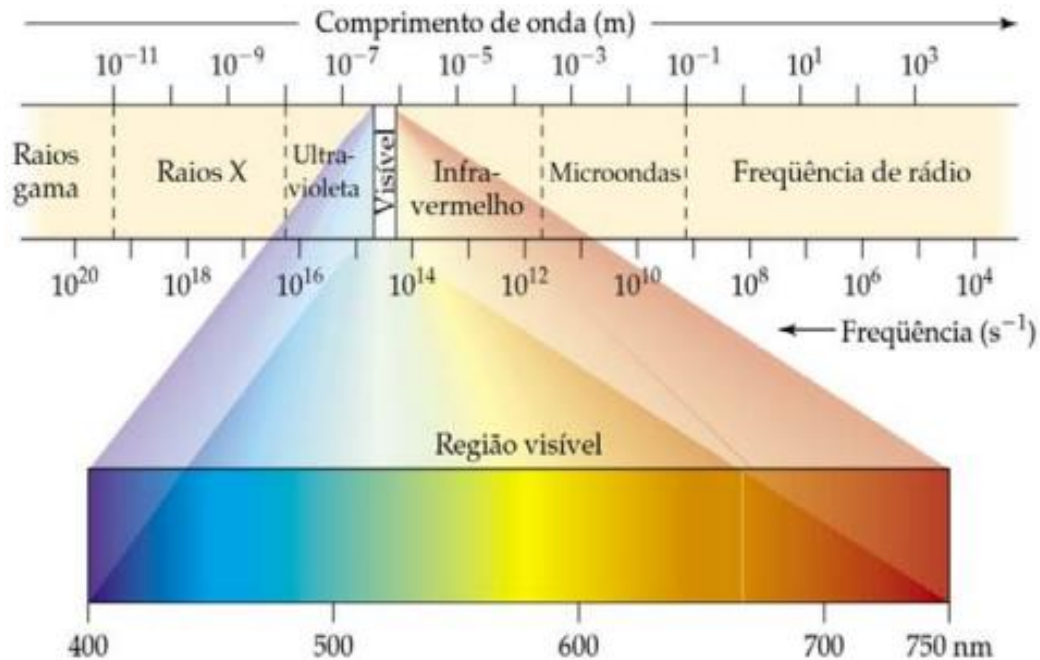


Figura 5. Representação do espectro eletromagnético⁵³.

A representação do espectro está subdividida de acordo com os intervalos de energia. Radiações de elevada energia estão localizadas à esquerda e possuem maior frequência de vibração do fóton (ν) que é relacionada com o inverso do comprimento de onda (λ):

$$\lambda = c/\nu \quad (1)$$

onde c corresponde a velocidade da luz (300 000 km/s). Conforme a teoria quântica, a luz é quantizada em certas energias específicas. Essas energias específicas são absorvidas e emitidas como fótons (E). Os fótons têm comportamento partícula-onda e cada fóton tem sua energia específica. São definidos pela Lei de Planck como:

$$E = h\nu \quad (2)$$

onde h é conhecido como constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js). Relacionado às equações 1 e 2 temos:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3)$$

com a equação 3 pode-se notar que a energia do fóton está diretamente relacionada com a frequência e inversamente relacionada com o comprimento de onda. Conforme o espectro eletromagnético, radiações que possuem elevado comprimento de onda como infravermelho e micro-ondas são quase que incapazes de estabelecer algum tipo de modificação química. No caso do infravermelho, que tem intervalo de comprimento de onda de 2,5 a 15 μm , é responsável por dois tipos de movimento vibracional: estiramento e dobramento, ela pode ser percebida na forma de calor.

O UV ainda pode ser subdividido em três regiões descritas como UV-A, UV-B e UV-C utilizando o mesmo critério energético. O UV-A com comprimento de onda de 400-320 nm é o menos energético, no entanto também pode causar problemas como envelhecimento da pele quando há exposição por longo período. Ele é utilizado no tratamento fototerápico para icterícia neonatal, assim como hiperbilirrubinemia. O UV-B está na faixa de energia intermediária com comprimento de onda de 320-280 nm, responsável por mutações observadas no câncer de pele e pode causar modificações no DNA em humanos⁵⁴. O UV-C é o mais energético e está na faixa de 280-200 nm, é comumente produzido por fontes artificiais, visto que é totalmente absorvido pela atmosfera.

A escolha do tipo de lâmpada utilizada em uma reação química é muito importante, pois cada lâmpada emite determinados comprimentos de onda. Diversas fontes de excitação são utilizadas na geração de radiação UV. Entre elas podemos destacar algumas^{18,55-56}:

- Lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão: são lâmpadas comumente utilizadas como germicidas na desinfecção de instrumentos, de espaços de laboratórios e de instalações médicas. Emitem comprimento de onda por volta de 254 nm. A lâmpada em seu interior é composta de uma mistura de mercúrio e de um gás inerte, normalmente argônio. Operam com pressão de vapor de mercúrio de 7×10^{-3} torr. Tem um longo tempo de operação e potência máxima de 60 W. Alguns parâmetros influenciam na eficiência da lâmpada tais como: temperatura, pressão, geometria da lâmpada, intensidade e frequência de uso.
- Lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão: essas lâmpadas operam com pressões de aproximadamente $10^2 - 10^4$ torr. Tem sido amplamente utilizado para aplicações químicas principalmente na área de cura de revestimentos. Essa lâmpada emite nas seguintes linhas do espectro 254, 280, 297, 303, 313, 334, 366 nm, entre outras. Apenas 30% da energia da lâmpada é convertida em radiação UV, 15% radiação visível e 35% em radiação térmica, o restante é perdido no processo.
- Lâmpadas de alta pressão: são lâmpadas de arco de alta intensidade, possuem um espectro praticamente contínuo, operam sob elevada pressão de aproximadamente 60 atm. As lâmpadas mais populares são de mercúrio, de xenônio e de xenônio-mercúrio.

2.4 Efeitos das Transições Eletrônicas

Os elétrons têm comportamento partícula-onda e a teoria quântica mostra que a interação da energia com matéria é quantizada. A absorção de energia (**Figura 6**) da ordem da luz visível e do UV pode excitar elétrons do nível fundamental (E_1) até um nível excitado (E_2) de maior energia produzindo espécies de energia eletrônica excitada. Essa diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado é exatamente a quantidade de energia absorvida pela espécie.

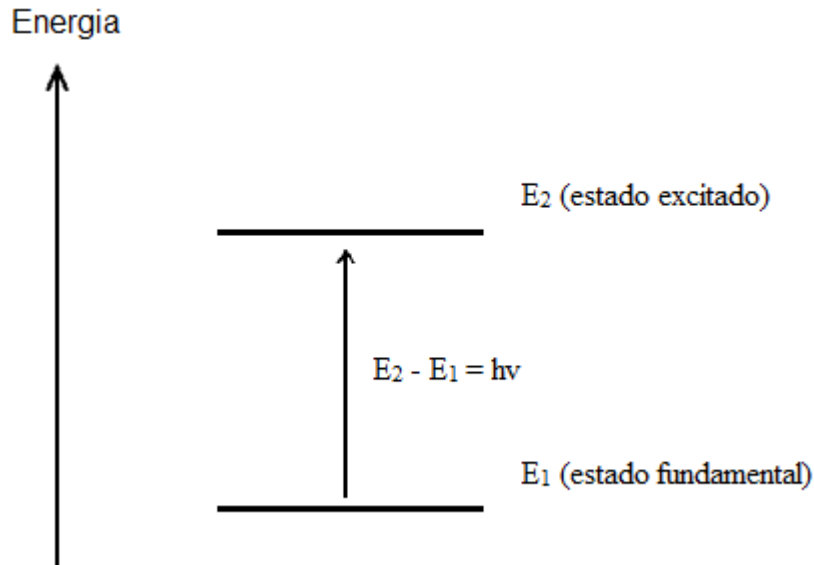


Figura 6. Níveis de energia quantizados na matéria em um processo de excitação.

Entre 1926-1927 Erwin Schrödinger descreve o comportamento partícula-onda do elétron em um átomo de hidrogênio. Ele mostra que os níveis eletrônicos atômico são quantizados, onde somente certos orbitais e energias são permitidos. O quadrado da função de onda (ψ^2) descrito por Schrödinger corresponde a probabilidade de encontrar o elétron em uma dada porção espacial. O primeiro orbital quantizado descrito é chamado de número quântico principal (n) e compreende o nível de energia do elétron, assim como o volume do espaço onde ele pode ser encontrado. O aumento de n está associado às elevadas energias e é descrito como um número inteiro que pode variar de 1 até infinito⁵⁷.

O segundo número quântico (ℓ) está relacionado com a forma do orbital onde o elétron pode ser encontrado, poderá assumir valores entre 0 e $(n-1)$, onde n corresponde ao número quântico principal. Assim, se o número quântico principal for 2, o número quântico secundário será 1. Os valores de ℓ para um dado orbital são representados pelas letras s, p, d e f e correspondem aos seguintes valores 0, 1, 2 e 3, respectivamente⁵⁷⁻⁵⁸.

O terceiro corresponde ao número quântico magnético (m_ℓ) e difere dos outros dois anteriores, pois não especifica a energia. Ele confirma a orientação em relação à configuração espacial do orbital atômico previamente determinado e pode

determinar o número de possibilidades de orientação espacial. Os valores integrais conforme a equação ($L = 2 \ell + 1$). Se o número de ℓ for 3 poderá então assumir cinco orientações possíveis que são: -2, -1, 0, 1 e 2⁵⁷⁻⁵⁸.

O número quântico de spin é o quarto número quântico e possibilita verificar a orientação do elétron em um orbital. Pode assumir valores de $+ \frac{1}{2}$ e de $- \frac{1}{2}$ que indicam direções opostas. Quando dois elétrons tem spin opostos, a multiplicidade de spin é 1 e a espécie está em um estado excitado singlete. O elétron quando muda de multiplicidade de spin troca de um estado excitado singlete para um estado excitado tripleto⁵⁷⁻⁵⁸.

Quando da interação de dois orbitais atômicos para formação de um orbital molecular deve-se recorrer a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) para esclarecer alguns aspectos. Analogamente aos orbitais atômicos, os estados de energia da molécula são quantizados e expressos por uma função de onda denominada função dos orbitais moleculares. Dois orbitais atômicos determinados pelas funções de onda (ψ_A) e (ψ_B) interagem formando dois orbitais moleculares (**Figura 7**): um ligante ($\psi_{AB} = \psi_A + \psi_B$) e um antiligante ($\psi_{AB}^* = \psi_A - \psi_B$)⁵⁷⁻⁵⁹.

As funções de onda dos orbitais atômicos podem se somar mostrando que os orbitais estão em fase e se subtrair quando os orbitais estão fora de fase. No estado fundamental de menor energia, os orbitais ligantes encontram-se preenchidos com elétron de forma total ou parcial e os orbitais antiligantes de maior energia encontram-se vazios. Quando fornecido essa diferença de energia, ela promove um elétron do orbital menos energético para um nível de maior energia. Essas representações se tornam mais complexas conforme as particularidades de cada molécula.

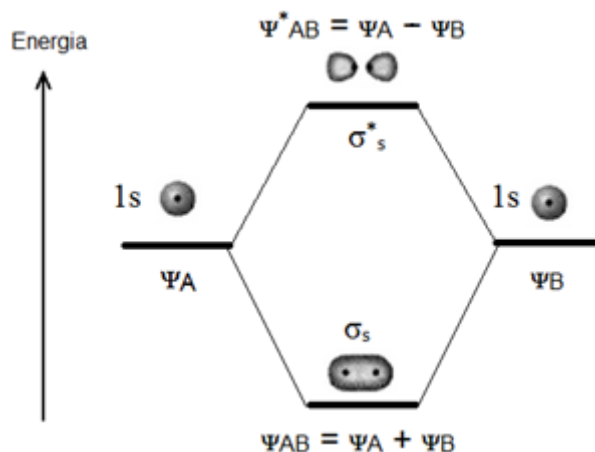


Figura 7. Representação do diagrama de energia dos orbitais moleculares de dois átomos idênticos.

Ao excitar uma molécula podem ocorrer algumas transições entre os estados eletrônicos. Conforme a aproximação de Born-Oppenheimer pode-se tratar as energias: vibracional, rotacional e eletrônica de maneira distinta devido a sua diferença de ordem de grandeza⁶⁰.

$$E_{\text{eletrônica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$$

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (4)$$

O grupo responsável por absorver energia nas moléculas é denominado grupo cromóforo. Esses grupos absorvem na região do visível e do UV, e promovem um elétron do cromóforo a um estado de maior energia levando a uma transição do momento de dipolo e a energia do fóton se torna parte da energia total do estado excitado da molécula⁵⁹.

Ao absorver um fóton, as moléculas orgânicas podem corresponder a seis tipos de transições eletrônicas. Cada transição eletrônica deve obedecer ao intervalo de energia específico como mostrado na **Figura 8** abaixo. A transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ necessita de elevada energia e só é acessível ao UV distante. Outras ligações, tais como $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ são sobrepostas pela forte absorção $\pi \rightarrow \pi^*$. Compostos

orgânicos quando excitados por fótons observam duas transições principais $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

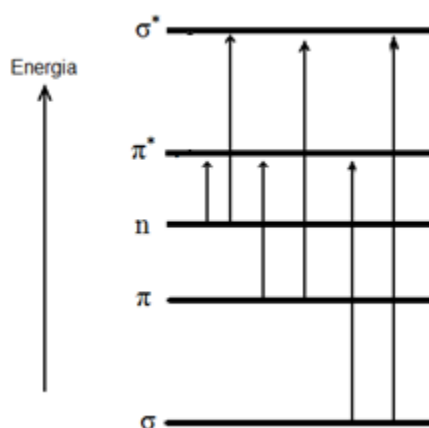


Figura 8. Possíveis transições eletrônicas para compostos orgânicos.

Cromóforos como carbonilas e anéis aromáticos sofrem alguns tipos de transições eletrônicas importantes (**Figura 9**). Cetonas e aldeídos por terem em sua estrutura carbonilada podem ter transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Ligações do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são consideradas proibidas, pois não são simetricamente favoráveis. Compostos aromáticos carbonilados ao sofrerem uma excitação $n \rightarrow \pi^*$ permitem a deslocalização eletrônica conforme a ressonância da dupla ligação π . O mesmo comportamento é avaliado quando da excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ para anéis aromáticos. Substituintes eletrodoadores conjugados a carbonila são capazes de estabilizar $^3(\pi, \pi^*)$ e desestabilizam o estado $^3(n, \pi^*)$ ⁵⁹⁻⁶³.

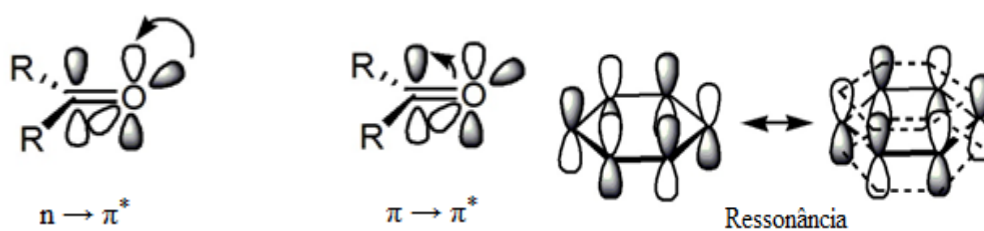


Figura 9. Transições eletrônicas (n, π^*) e (π, π^*) da carbonila (à esquerda), adaptado⁶². Deslocalização dos orbitais π em efeito ressonante de anel aromático (à direita), adaptado⁶¹.

O número de moléculas capazes de absorver a luz, assim como a maior eficiência da molécula ao absorver energia em um dado comprimento de onda,

ocasionará em uma maior absorção de energia⁶². Com isso, a lei de Lambert-Beer relaciona a absorção (A) com a distância percorrida na matéria (l), a concentração da substância (c) e a constante de cada substância conhecido como coeficiente de absorvidade molar (ϵ):

$$A = \epsilon lc \quad (5)$$

$$\epsilon = (4\pi k)/\lambda \quad (6)$$

onde k é o coeficiente de extinção e λ é o comprimento de onda do feixe de luz. Também pode ser escrito em função do logaritmo da razão da intensidade inicial (I_i) da luz pela intensidade de luz que sai da amostra (I_f):

$$A = \log (I_i/I_f) \quad (7)$$

2.5 Modificação Superficial de Polímeros Biodegradáveis para utilização em Medicina Regenerativa

A modificação superficial de polímeros por radiação eletromagnética tem sido estudada com intuito de modificar as propriedades físicas e químicas para aplicação em biomateriais, membranas e adesivos. A modificação superficial por UV e VUV confere a possibilidade de se trabalhar com diferentes monômeros, sistemas de operação e fases. Esse tipo de radiação tem energia para interagir de forma restrita à superfície do material, ao contrário de radiações ionizantes¹⁸.

Polímeros estão recebendo atenção especial, pois oferecem inúmeras alternativas no desenvolvimento de novos materiais com diferentes propriedades e aportam novas estratégias para o estudo da engenharia de tecidos, da medicina regenerativa e da liberação controlada de drogas, principalmente devido as suas características que podem ser biodegradabilidade e biocompatibilidade²². Materiais quando aplicados à medicina regenerativa devem obedecer ao tempo de permanência no organismo, onde o tempo de degradação do suporte deve ser superior ao tempo de regeneração do tecido, além de serem responsáveis por facilitar as interações mecânicas e celulares²³⁻²⁴.

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem: natural ou sintético. Polímeros naturais podem oferecer melhor biocompatibilidade permitindo que o reconhecimento celular ocorra de forma mais adequada por meio da adesão e função celular. No entanto, as propriedades mecânicas ainda limitam seu uso, além disso, a disponibilidade produtiva é baixa e o torna um produto financeiramente oneroso. Os polímeros biodegradáveis sintéticos geralmente apresentam características hidrofóbicas naturais na superfície e dessa forma são incapazes de estabelecer, na maioria dos casos, ligações estericamente favoráveis com a célula. No entanto, apresentam a forma e a taxa de degradação facilmente modificáveis, além da boa resistência mecânica são produzidos em larga escala por diversas empresas²⁵.

Polímeros biodegradáveis tais como poliácido lático (PLA), poliácido glicólico (PGA), policaprolactona (PCL), poli(L-ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA), poli(butileno adipato-co-tereftalato) PBAT, entre outros, estão sendo estudados como “scaffolds” para o primeiro contato celular, onde a célula poderá se organizar de maneira adequada até regeneração do tecido²⁸. Existem três características principais para “scaffolds”²⁶:

- Apresentar características arquitetônicas adequadas para ataque e proliferação celular;
- Elevado número de poros para o crescimento celular e para o transporte de nutrientes e de resíduos metabólicos;
- Propriedades mecânicas apropriadas para sua manipulação.

Além dos polímeros, os “scaffolds” também podem ser produzidos de materiais cerâmicos e de metais, todavia não são biodegradáveis, são difíceis de processar e não apresentam uma matriz adequada para o crescimento celular. Os polímeros têm destaque frente a outros materiais, pois conferem ao “scaffold” flexibilização em seu processamento e possibilidade de modificação das propriedades físicas e químicas da superfície^{25, 27}. Filmes poliméricos têm grande importância na área de biomedicina, para tal, existem diversas técnicas de preparo desses filmes. Entre as técnicas mais conhecidas estão de revestimento (*casting*)

que utiliza a evaporação do solvente da solução, de revestimento rotacional (*spin coating*) e de eletrofiação (*electrospinning*).

Com intuito de melhorar as propriedades dos materiais podem ser realizadas modificações superficiais que preservem propriedades importantes do restante da matriz. Esses materiais podem ser transformados em materiais com propriedades antibacteriana⁶⁴, em biosensores⁶⁵, imobilização enzimática⁶⁶ e crescimento celular²⁹, entre outros.

A técnica de eletrofiação mostra grande apelo em medicina regenerativa devido à possibilidade de produção de nanofibras de grande área superficial capazes de estabelecer maior interação da matriz com as células. Para tanto, neste trabalho, a técnica de modificação superficial por radiação UV em atmosfera oxidante foi utilizada em fibras de PBAT para inserir grupos polares, na superfície do polímero biodegradável, que possam estabelecer maior biocompatibilidade com células. O mesmo tratamento foi proposto para filmes de PBAT preparados por revestimento para efeito de comparação. No entanto, os testes biológicos ainda não foram realizados para avaliar a utilização desse material como biomaterial.

2.5.1 Técnicas de Preparo de Filmes Poliméricos

A técnica de revestimento rotacional (*spin coating*) produz filmes homogêneos e de espessura controlada a partir de uma solução contendo o polímero. Nesse método a solução é colocada sobre um substrato que está girando em alta velocidade e se espalha de maneira uniforme formando um filme homogêneo (**Figura 10 - a**). Essa técnica permite o controle da espessura, morfologia e topografia de um filme a partir de uma dada solução com determinada concentração. A técnica de revestimento (*casting*) (**Figura 10 - b**) por evaporação do solvente se destaca por sua simplicidade e por produzir filmes de maior espessura, no entanto são menos homogêneos e com menor reprodutibilidade comparando-a a técnica anterior, todavia tem vantagem por não fazer-se necessário o uso de equipamentos⁶⁷.

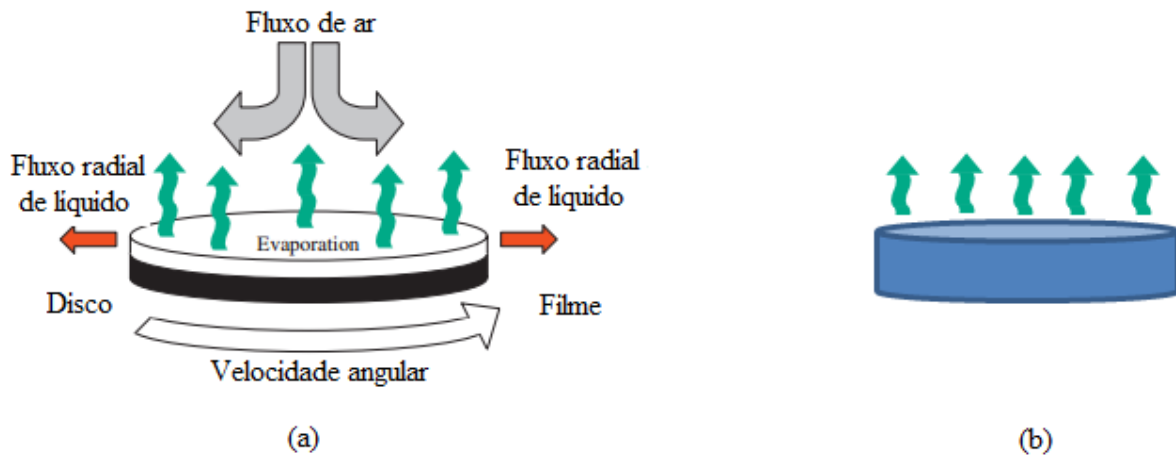


Figura 10. Esquema ilustrativo de um filme preparado por revestimento rotacional (a)⁶⁷, e por revestimento (b).

Com recente desenvolvimento, a técnica de eletrofiação produz filmes micro e nanofibrosos de polímeros quando aplicado uma diferença de potencial. A técnica de eletrofiação possui a vantagem de produzir nanofibras com grande área superficial possibilitando maior interação da matriz^{25,68}. A **Figura 11** abaixo mostra uma representação de um sistema de eletrofiação. Ele é composto de algumas partes principais: fonte de alta tensão operando em corrente contínua (CC), uma bomba para regular o fluxo de saída da solução polimérica e um coletor que poderá ser estático ou móvel⁶⁹.

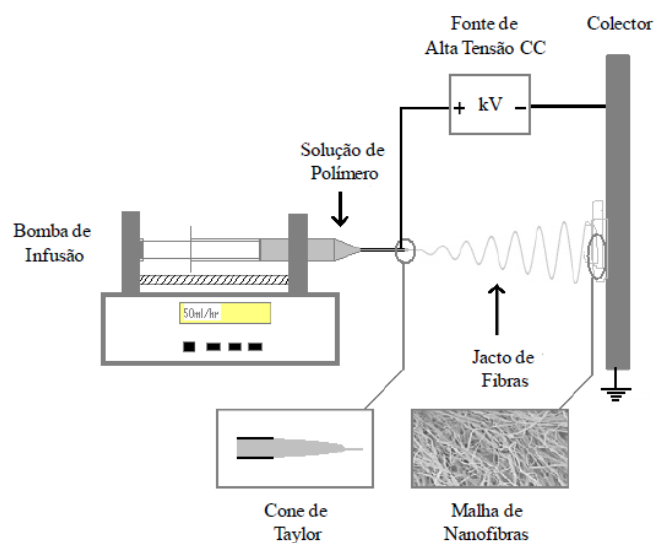


Figura 11. Representação de um sistema de eletrofiação⁶⁹.

A tensão aplicada (5 - 60 kV) entre a ponta da agulha e o coletor gera um campo elétrico. Ao ser aplicado alta tensão, a tensão superficial da solução é “rompida” por uma força repulsiva no interior da solução e um jato da solução polimérica adquire velocidade e reduz sua espessura até ser coletado. O grande campo elétrico aplicado forma um cone na ponta da agulha, conhecido como Cone de Taylor. Se a tensão aplicada for superior às forças de coesão que atuam sobre o Cone de Taylor da solução, um jato estreito da solução gerado no Cone de Taylor é direcionado até o coletor. O solvente da solução contendo o polímero é evaporado ao longo do caminho entre a ponta da agulha e o coletor^{30,69}.

Os coletores das fibras poliméricas são muito importantes, pois a mudança de sistema de coleta pode interferir na disposição das fibras. Sistemas que atuam próximos ao coletor tendem a produzir fibras mais alinhadas do que sistemas distantes do coletor. A determinação do tipo de coletor utilizado também interfere diretamente na disposição das fibras. A **Figura 12** abaixo mostra diferentes tipos de coletores, onde (a) tem um coletor estático, a organização das fibras é randômica, em (b) e (c) o cilindro e o disco rotativos, respectivamente, conferem as fibras maior alinhamento⁶⁸. Existem outros tipos de coletores^{30,68-70}: prato rotativo, eletrodos em paralelo, coletor rotativo de tambor de fio, coletor tambor com arame enrolado, eletrodos tipo faca abaixo do coletor tambor, disposição de contra eletrodos, tambor rotativo com um pino de tensão negativa em seu interior, lâminas colocadas em linha, anéis em paralelo, utilizando banho de água, diversas agulhas, entre outros.

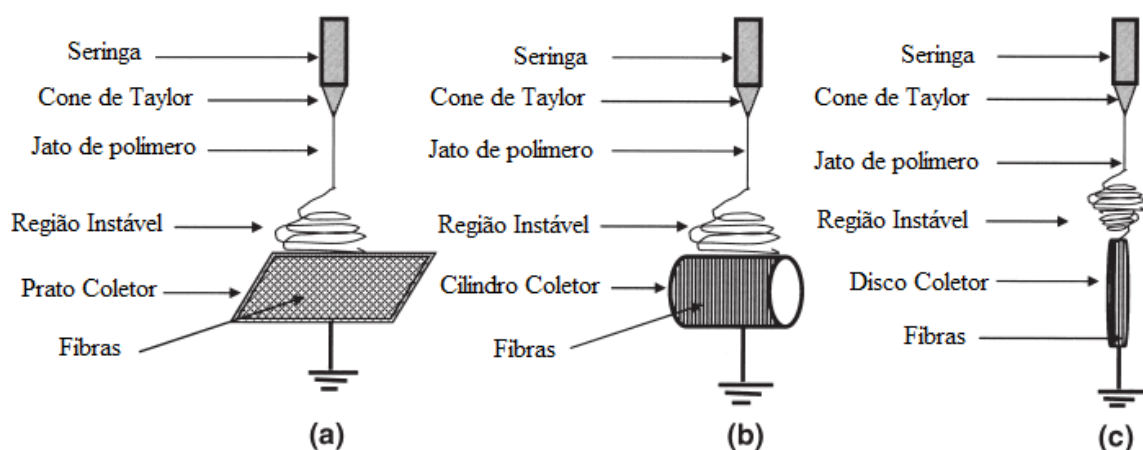


Figura 12. Representação de um sistema de eletrofiação em diferentes coletores de fibras: tipo prato estático (a), tipo cilindro (b) e tipo disco dinâmicos⁶⁸.

Além dos coletores e da forma como são capturadas essas fibras, existem outros parâmetros importantes para a formação das fibras. A preferência por soluções mais viscosas conferem menos defeitos, no entanto, as fibras apresentam maior diâmetro. O aumento do peso molecular do polímero utilizado pode diminuir esferas e gotículas nas fibras. A baixa taxa de fluxo da solução pode compreender em fibras de tamanho reduzido. A tensão também pode afetar o diâmetro das fibras, diminuindo com o seu aumento. Distâncias muito próximas e muito distantes do coletor podem ocasionar o aparecimento de esferas. Condições do ambiente também são importantes, pois a humidade e a temperatura poderão interferir de acordo com o polímero utilizado^{30, 68-71}.

A técnica de eletrofiação tem se difundido na área biomédica devido a sua versatilidade. A produção de grandes áreas superficiais em relação ao volume, facilidade de operação e baixo custo são requisitos atraentes na aplicação biomédica. Com intuito de melhorar as propriedades de hidrofiliabilidade e de degradabilidade na utilização do PLA como “*scaffold*”, copolímero formado por três blocos foi estabelecido com a seguinte formação PLA - polietileno glicol (PEG) – PLA por meio da eletrofiação atingindo espessura de fibras entre 7,5 – 250 nm⁷². Zhang e colaboradores⁷³ produziram fibras de PCL revestidas de colágeno pela técnica de eletrofiação coaxial, assim como a preparação de fibras de PCL revestidas em uma solução de colágeno. Esses dois tipos de fibras foram avaliados em termos biológicos de proliferação e morfologia celular de fibroblastos dérmicos humanos (HDF) e mostraram que o PLC revestido pelo colágeno por eletrofiação coaxial apresentou maior interação celular evidenciado pelo aumento da interação entre a célula e o “*scaffold*” produzido.

2.6 Litografia EUV

A técnica conhecida como LIGA, que utiliza fontes de raios X, necessita de altos investimentos tecnológicos e tem dificuldade de transição da pesquisa para a produção, pois é um processo lento e complicado. Logo, litografia EUV surge como uma alternativa menos complexa e mais barata, não obstante, atualmente abrange apenas especificações menos exigentes³⁵⁻³⁷.

Em geral, o uso da radiação UV não requer equipamentos de custos elevados e oferecem vantagem de padronização da modificação superficial utilizando técnicas litográficas. A indústria de semicondutores tem promovido o desenvolvimento de tecnologia para nanolitografia para produzir transistores de menor tamanho e circuitos integrados de densidades elevada. Logo, a próxima geração de litografia (NGL) utiliza feixes de comprimento de onda menores para atender tais requisitos, contudo necessita de operações sob vácuo³⁸⁻³⁹.

Em comprimento de onda menores que 20 nm, a rugosidade da borda da linha (LER) e a rugosidade da largura da linha (LWR) na litografia se tornaram menores que o tamanho da molécula do polímero, portanto novos polímeros resistentes são essenciais. Polímeros que suportem as novas fontes de excitação estão sendo desenvolvidos: polímeros foto resistentes³⁸⁻³⁹. Polímeros não amplificados quimicamente (n-CARs) estão sendo desenvolvidos em substituição aos polímeros amplificados quimicamente (CARs), pois quando se utilizam comprimentos de onda menores que 20 nm, pode ocorrer à difusão do ácido que contribui para uma imagem desfocada, além de LER e de LWR ruins, baixa resolução e sensibilidade^{38-39,76-77}.

Polímeros acrílicos e metacrílicos estão sendo utilizados devido as suas propriedades ópticas bem conhecidas, assim como sua capacidade de formação de filmes e fotoresistência⁷⁴⁻⁷⁵. Sais sulfônicos são compostos iônicos bem conhecidos que apresentam características sensíveis a radiação UV. Esses sais também são utilizados para agregar foto resistência e aumentar sensibilidade e resolução na litografia^{38-39,76-77}.

A utilização de litografia de UV extremo (EUVL) se torna um dos fortes candidatos à próxima geração de litografia que utiliza comprimentos de onda de 13,5 nm³⁸⁻³⁹. Os fótons EUV têm energia suficiente para quebrar ligações químicas de polímeros, entretanto também produzem simultaneamente ablação e elétrons secundários que também são capazes de quebrar muitas ligações químicas e podem interferir na resolução e na construção de um corte transversal adequado⁷⁸. Portanto, a busca por sensibilidade e resolução, assim como bons indicadores de LER e LWR são metas a serem alcançadas pelos novos polímeros de composição resistente a radiação utilizada pela litografia EUV.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

Funcionalizar a superfície de polímeros induzida por radiação eletromagnética com potencial aplicação em biomateriais e litografia EUV.

3.2 Objetivos Específicos

- Modificação superficial de filmes poliméricos biodegradáveis, de PBAT preparados pelos métodos de revestimento (*casting*) e de eletrospinning (*electrospinning*), por radiação UV em presença de $O_{2(g)}$.
- Modificação superficial de filme polimérico biodegradável de polivinil álcool (PVA) induzida por radiação VUV em atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ e posterior exposição a oxigênio.
- Estudo de fotofragmentação seletiva de novos materiais poliméricos a serem utilizados na nova geração de resinas para litografia EUV.
- Caracterização das propriedades morfológicas e físico-químicas superficiais antes e após os tratamentos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. 1. Lista de Materiais

- PBAT (BASF - ecoflex® - Mw = 36 000 g/mol) fornecido pela professora Rosane Michele Duarte Soares do Instituto de Química da UFRGS.
- Clorofórmio, P.A.-A.C.S. Synth;
- 2, 2, 2 – trifluor etanol, ≥ 99%- Sigma Aldrich;
- PVA – Sigma Aldrich (Mw = 130 000 g/mol);
- (1- (4-metacrilóiloxi) naftaleno-1-il) tetra-hidro-1H trifluorometanossulfonato-tiofeno) – MANTMS e o copolímero MANTMS-MMA adicionado de metil metacrilato foram sintetizados e fornecidos em colaboração com: School of Basic Sciences, Indian Institute of Technology Mandi (IITM), India;
- Gás Oxigênio White Martins 99,5 %;
- Gás Nitrogênio White Martins 99,99 % e Gás Nitrogênio ultra puro 5.0 (99,9999 %) White Martins-Praxair, Inc;

4. 2. Material de Apoio

- Balança analítica Shimadzu Corporation, modelo AY220;
- Ultrassom – UltraSonicCleaner - Thornton;
- Vidrarias de laboratório;
- Lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio de 250 W comercial sem bulbo externo;
- Lâmpada de deutério (162 nm) de 140 W da Hamamatsu (Japão).
- Dessecador;
- Estufa a vácuo Fanem Mod. 099EV;
- Placa de aquecimento Fisatom, Mod. 752A;
- Micrômetro eletrônico exterior (0 – 25 mm; 0,001mm; Filetto) Schut Geometrical Metrology.

4. 2. Preparação dos Filmes Poliméricos

- Os filmes de PBAT foram preparados por duas técnicas: revestimento e eletrofiação. Os filmes obtidos por revestimento foram preparados em solução de concentração de 10^{-4} mol/L em clorofórmio. Após, a solução em um recipiente fechado foi colocada no ultrassom para facilitar a solubilização do polímero durante 30 min, onde posteriormente foram postos em uma placa de Teflon para secagem do solvente. A placa de Teflon com a solução foi acondicionada em um ambiente com pequeno orifício na base para evitar contaminação do filme e também para evaporação lenta do solvente permitindo um filme de maior homogeneidade. A formação do filme se dá após completa evaporação do solvente.

Os filmes de PBAT obtidos por eletrofiação foram preparados em solução de trifluor etanol na proporção de 1,2 g de polímero para cada 5 mL de solvente. Sob agitação constante e temperatura controlada de 40 °C, a solução permaneceu nessa condição por toda a noite. Após, a solução foi colocada em uma seringa com agulha a uma distância de 16 cm do coletor estático das fibras. Um eletrodo foi colocado na agulha da seringa com tensão de 16 KV e o outro eletrodo foi fixado em uma base metálica coletora de fibras com tensão de -1,5 KV. O fluxo de saída da solução polimérica da ponta da agulha foi de 58 mL/h. Essas fibras foram preparadas conforme estudos prévios do grupo de pesquisa da prof. Rosane Michele Duarte Soares A imagem do eletrofiador utilizado está disposto na **Figura 13** abaixo onde é possível identificar a estrutura constituída de Teflon, a bomba hidráulica e os controladores da tensão e do fluxo de saída da solução.

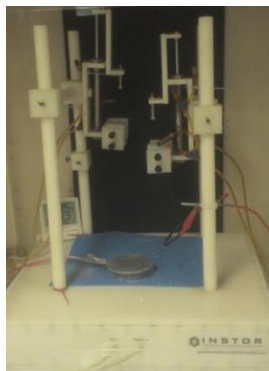


Figura 13. Eletrofiador utilizado para preparação das fibras de PBAT.

- Os filmes de PVA foram preparados por duas técnicas de acordo com a caracterização proposta: revestimento e revestimento rotacional (*spin-coating*). O filme de PVA obtido por revestimento foi preparado em uma concentração de 10^{-4} mol/L de solução em água deionizada a 80 °C e sob agitação mecânica até completa solubilização. Posteriormente foi colocada em uma placa de Teflon e acondicionada em um ambiente com pequeno orifício na base para evitar contaminação do filme e também para evaporação lenta do solvente permitindo um filme de maior homogeneidade. O filme foi colocado em uma estufa a vácuo sob temperatura controlada de 50 °C por 24 h.

Os filmes preparados por revestimento rotacional partiram da mesma solução descrita acima, no entanto duas gotas (~ 0,1 mL) da solução a 80 °C e sob agitação foram colocadas sobre uma superfície de aço inoxidável 1 cm x 1 cm aquecido a 70 °C em rotação de ~1500-2000 rpm.

- Os polímeros de MANTMS e MANTMS-MMA foram sintetizados e caracterizados em colaboração com um grupo de pesquisa do IITM da Índia⁷⁹. Os filmes foram preparados pela técnica de revestimento rotacional em solução de 10^{-4} mol/L em metanol dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera desumidificada e inerte de $N_{2(g)}$ ultra puro e evitando luz UV. Após, foram revestidos sobre uma placa de silício (100) de 5 x 10 mm sob rotação de ~1500-2000 rpm, aquecidos a 110 °C por 90 segundos e finalmente armazenados em um ambiente com atmosfera inerte.

4. 3. Irradiação dos Filmes com radiação eletromagnética

Os filmes de PBAT foram irradiados com radiação UV por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W sem bulbo externo e sob fluxo direto de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ de $O_{2(g)}$ em ambiente aberto e temperatura ambiente. A irradiação UV policromática dos filmes de PBAT na presença de $O_{2(g)}$ foi realizada com intuito de inserir grupamentos oxigenados na superfície do polímero biodegradável. O tempo de fotólise segue 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Após as fotólises, os

polímeros foram armazenados em dessecador até análise e caracterização da superfície.

Os filmes de PVA foram irradiados com radiação VUV no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas utilizando luz síncrotron (SR). A linha de luz corresponde a TGM (Monocromador de Grade Toroidal, 12 – 310 eV) em intervalos fixos entre 1 e 10 min. O experimento foi conduzido em câmara de ultra alto vácuo (UHV) sob pressão de 10^{-7} Pa em atmosfera inerte de $N_{2(g)}$ e posterior oxidação por 30 min. Para complementação dos estudos realizados no LNLS, uma lâmpada Hamamatsu D₂ emitindo 7,6 eV (162 nm) também foi utilizada conforme o reator abaixo (**Figura 14**). Após irradiação em atmosfera inerte com pressão de 1 atm, as amostras foram colocadas sob atmosfera oxidante por 30 min para neutralizar quaisquer radicais ainda presentes e posteriormente foram armazenadas em dessecador sob vácuo.

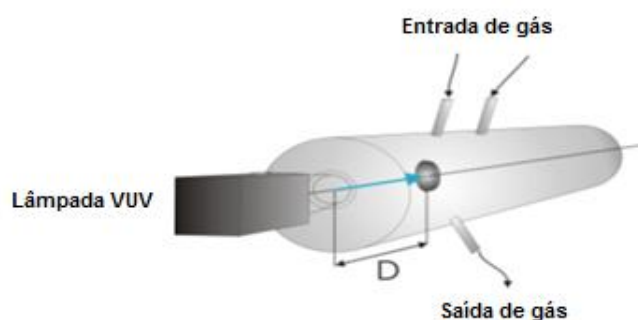


Figura 14. Reator fotoquímico VUV utilizado na modificação superficial do PVA com entrada $N_{2(g)}$ durante irradiação. D: distância entre a janela de MgF_2 e a amostra.

As amostras de MANTMS e de MANTMS-MMA foram irradiadas com radiação SR no LNLS em Campinas. A linha de luz utilizada foi a SGM (Monocromador de Grade Esférica 250-1000 eV) com resolução espectral ($E/\Delta E$) melhor do que 2000. O experimento foi conduzido em câmara de ultra alto vácuo sob pressão de 10^{-7} Pa. Um período fixo entre 1 e 15 min foi utilizado na modificação superficial dos polímeros. Depois de irradiadas, as amostras foram transferidas para a pré-câmara e oxidadas em pressão atmosférica de 1 atm contendo oxigênio puro durante 30 min com intuito de neutralizar quaisquer radicais ainda presentes na

superfície dos polímeros. As amostras foram analisadas por espectroscopias NEXAFS e XPS antes e depois da irradiação (ver seções 4.4.3 e 4.4.7 respectivamente).

4.4 Caracterização Superficial dos Materiais

Os experimentos foram caracterizados com técnicas comumente utilizadas em superfície, tais como:

4.4.1 Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*)

As amostras foram analisadas por ângulo de contato (WCA) onde é possível determinar o grau de molhabilidade de uma superfície classificando-a em hidrofílica ou hidrofóbica (**Figura 15**). O ângulo de contato θ pode ser obtido pelo equilíbrio das três forças líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e sólido-vapor (γ_{SV}). Pode ser representado conforme equação de Young abaixo:

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / (\gamma_{LV}) \quad (8)$$

A técnica é bastante simples e revela informações sobre a primeira monocamada da superfície sendo a primeira técnica de caracterização a ser utilizada¹⁸. O WCA das amostras não tratadas e tratadas dos polímeros de PBAT e de PVA foi medido à temperatura ambiente utilizando o método de gota séssil. Uma gota de água deionizada (1 μ L) foi depositada sobre a superfície das amostras utilizando uma microseringa e sua imagem foi capturada por uma câmera acoplada ao equipamento. Foram realizadas três diferentes medidas em diferentes posições da amostra para avaliar homogeneidade do filme. As imagens foram digitalizadas utilizando equipamento da Kruss DSA 30 e software “Drop Shape Analysis System” e analisadas pelo “software” SurfTens 4.5.

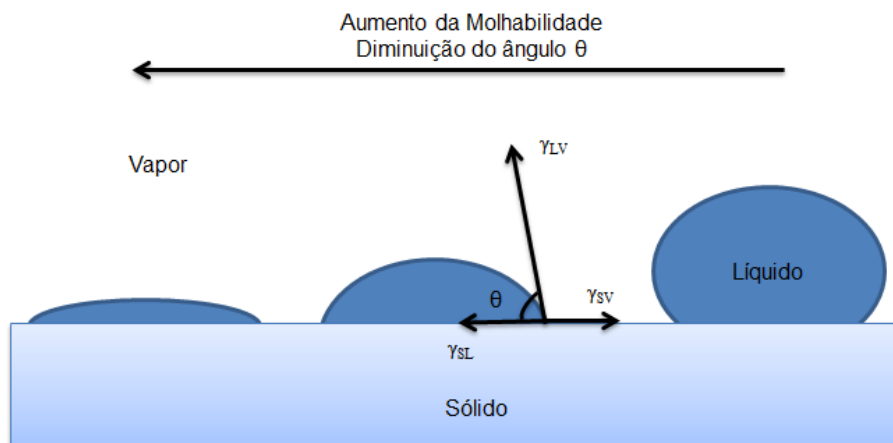


Figura 15. Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance*)

Análises de FTIR foram realizadas para identificação de grupos funcionais na região superficial das amostras. Ao incidir radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV) sobre a amostra, as moléculas absorvem energia e vibram de acordo com a energia absorvida. A energia disposta nessa técnica é capaz de levar à frequências vibracionais de estiramento e de dobramentos das ligações moleculares que contenham um momento de dipolo permanente⁶².

Ao utilizar o modo ATR, a amostra é colocada sobre a superfície de um prisma ou cristal de reflexão interna. O feixe de IV ao percorrer o cristal que está em contato direto com a amostra reflete e cria uma onda evanescente capaz de percorrer o cristal de forma perpendicular. Uma parte dessa radiação é absorvida pelas moléculas da amostra e a onda evanescente é atenuada. Após diversas reflexões internas ao longo do cristal que está em contato com a amostra, o feixe de FTIR será levado até o detector. A profundidade de absorção na amostra está entre 0,5 – 3 μm e depende do comprimento de onda e tipo de amostra⁸⁰.

O equipamento utilizado na análise foi um modelo Alpha-P (Bruker) com prisma de diamante, a 45 graus e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e 24 varreduras para cada amostra.

4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétron de Raios X (XPS – X Ray Photoelectron Spectroscopy)

As amostras também foram caracterizadas por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy) sendo possível identificar os elementos químicos e dessa forma avaliar possíveis mudanças no ambiente químico da superfície. Fótons energéticos incidem na amostra transferindo energia suficiente para que elétron escape da camada mais interna do átomo e se dirija até o detector como um fotoelétron. Ele pode ser quantificado conforme equação abaixo¹⁸:

$$E_b = h\nu - E_k - \omega \quad (9)$$

onde $h\nu$ é a energia incidente do fóton, E_k é a energia cinética do fotoelétron, ω é a função trabalho do equipamento e E_b a energia de ligação do elétron de camada mais interna.

As amostras de MANTMS e MANTMS-MMA foram fixadas com fita condutora de dupla face em um amostrador e colocadas sob ultra alto vácuo com pressão não superior a 10^{-7} Pa. Após, foram posicionadas na direção do feixe de radiação. Não apresentaram carregamento durante procedimento. As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. A linha de luz de aquisição das amostras foi a SGM (*Spherical Grating Monochromator*, 250 – 1000 eV). Foi utilizado um analisador SPECSLAB II hemisférico de alta performance (Phoibos-Hs 3500 150 analisador, SPECS). O analisador foi calibrado com base no espectro do fotoelétron de Au $4f_{7/2, 5/2}$. Os espectros totais (*survey*) foram obtidos com energia fixada do fóton de 850 eV, assim como para o F 1s. A

energia para o O 1s foi de 650 eV e para C 1s e S 2p a energia foi de 500 eV. O passo de energia para os espectros totais (*survey*) foi de 50 eV e os espectros de alta resolução de 10 eV. Para calibração dos espectros, a energia 285 eV do C 1s foi utilizada. Também foram realizadas medições, para o PBAT, em um analisador hemisférico de sete canais (Omicron) com fonte de excitação de Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV), passo de energia de 50 eV para os espectros totais (*survey*), enquanto que os espectros de alta resolução (C 1s e O 1s) foram registrados com passo de energia de 10 eV. O sinal do C 1s em 285 eV foi utilizado para calibração de todos os espectros. Todos os espectros de XPS foram analisados e deconvoluidos usando a forma Gaussiana-Lorenziana obtidas pelo “software” CasaXPS®.

4.4.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS – Near Edge X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

A técnica de NEXAFS foi utilizada para caracterização das amostras também na linha de luz SGM. Fornece informações que complementam a técnica de XPS, pois apresenta grande resolução para diferenciar as ligações químicas, assim como o ambiente químico em que se encontram. A amostra aterrada absorve energia exata para promover os elétrons da camada mais interna para um orbital de energia contínua, nesse momento uma lacuna abre nessa camada interna e logo é preenchida por um elétron devido ao aterramento da amostra. Essa corrente que preenche a lacuna é monitorada e pode fornecer informações valiosas sobre a superfície. Existe uma energia específica para cada elemento podendo diferenciar tipos de excitação eletrônica conforme o ambiente químico da superfície. Utilizou-se o método de rendimento total de elétrons (TEY – *Total Electron Yield*) simultaneamente com o monitoramento do fluxo de fótons (utilizando uma grade de ouro). Os dados finais foram normalizados por esse espectro de fluxo para corrigir eventuais flutuações da intensidade da linha de luz.

4.4.4 Espectroscopia Molecular de UV-Vis

A espectroscopia na região da radiação UV – Vis envolve absorção de forma quantizada de energia respeitando as transições eletrônicas da matéria, ver itens **2.3** e **2.4**. O espectrofotômetro de UV-Vis Varian, modelo CaryWin 50 Conc., foi utilizado para verificar as transições do PBAT em solução de triflúor etanol, assim como o tipo de lâmpada mais adequado para as fotólises.

4.4.5 Perfilometria Óptica

O perfil da superfície pode ser uma importante análise para exploração topográfica de um material. Essa técnica é capaz de criar imagens a partir da interferência da luz. A fim de usar sobreposição de onda para construir uma imagem usando uma única fonte de luz, um divisor de feixe pode ser usado para criar as duas ondas de interferência. Uma onda percorre um espelho de referência interno e a outra percorre a amostra. As duas ondas se recombinam e são enviadas ao detector que com ajuda do “software” gera as imagens da topografia superficial. O equipamento utilizado foi um perfilômetro óptico Contour GT-K da Bruker utilizando “software” Vision 64.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por MEV foram obtidas através da incidência, sob vácuo, de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. Por conseguinte, ocorre uma interação e parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte esse sinal em imagens de elétrons retro espalhados. Se nessa interação houver emissão de elétrons, produz-se a chamada imagem de elétrons secundários.

A análise foi realizada utilizando um microscópio EVO CARL ZEISS em uma tensão de 5 kV no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO) vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS. As amostras foram preparadas colocando-as sobre um porta amostras com fita de carbono para

metalização no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS (a metalização é o processo de recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro e objetiva conferir boa condutividade elétrica e térmica à amostra)⁸¹.

4.4.7. Espectroscopia de Fotoelétron Ultravioleta (UPS – *Photoelectron Ultraviolet Spectroscopy*)

Essa técnica utiliza fontes de energia UV da ordem de 10-45 eV sob regime de UHV para identificar níveis de valência. Tem o mesmo princípio do XPS, item 4.4.3, no entanto a energia cinética obtida pelos fotoelétrons emitidos de uma molécula possibilita a determinação da energia dos orbitais na região de valência. A análise foi realizada no LNLS na linha de luz corresponde a TGM (Monocromador de Grade Toroidal, 12 – 310 eV em condições UHV de 10^{-7} Pa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estrutura e transições eletrônicas do PBAT

O PBAT possui a estrutura molecular conforme **Figura 16** abaixo. Ele é um copolímero sintético biodegradável baseado em uma estrutura co-poliéster alifático-aromático. Os monômeros ácido adípico (A), 1,4-butandiol (B) e ácido tereftálico (T) compõem a sua cadeia. A estrutura composta pela proporção de BT e de BA é de 44% mol e de 56% mol, respectivamente.

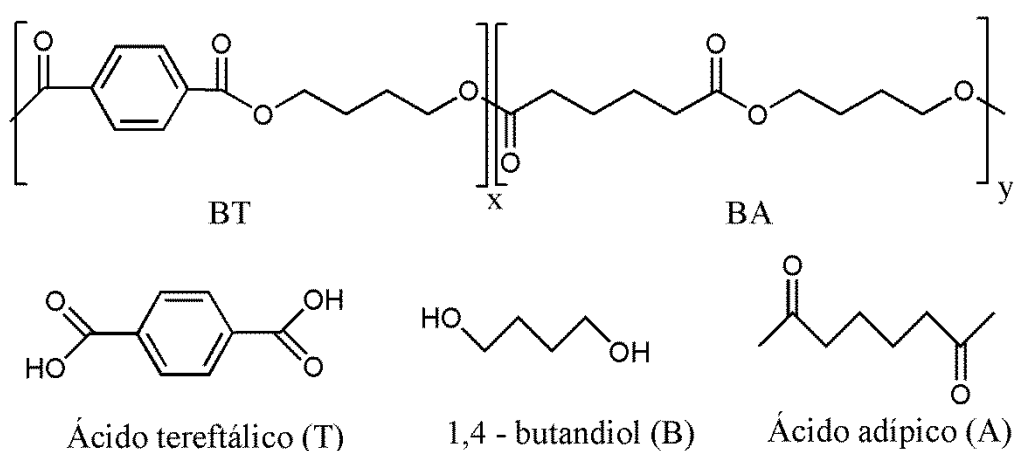


Figura 16. Estrutura molecular do PBAT.

Antes de começar a funcionalização da superfície do PBAT, um espectro UV-Vis foi adquirido para escolha do tipo de lâmpada a ser utilizado. Observam-se claramente, na **Figura 17**, as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$. Com um máximo em 245 nm correspondendo às transições $\pi-\pi^*$ e um mínimo em 289 nm correspondendo às transições $n-\pi^*$.

A lâmpada escolhida para irradiação dos filmes foi uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio de 250 W, pois tem emissão de fótons nos seguintes comprimentos de onda 237, 239, 248, 254, 265, 269, 275, 280, 289, 296, 303 e 313 nm.

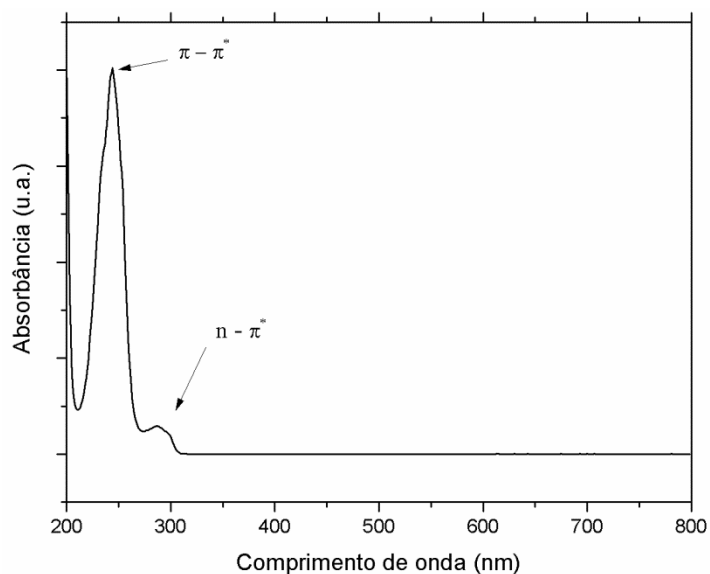


Figura 17. Espectro de absorção UV-Vis do PBAT e suas transições eletrônicas.

5.2 Funcionalização superficial do PBAT assistida por radiação UV em presença de $O_{2(g)}$

5.2.1 PBAT preparado pela técnica de revestimento

Os filmes de PBAT preparados pela técnica de revestimento apresentaram diâmetro médio de $9,7 \pm 0,1$ cm. Ao medir a espessura dos filmes, foi constatada uma espessura 98 % maior na região 2 frente a região 1 (**Figura 18**), no entanto a região 1 apresentou maior uniformidade da espessura. A espessura média da região 1 foi de $0,065 \pm 0,005$ mm e da região 2 foi de $0,129 \pm 0,016$ mm. Analisando as características organolépticas do material pode-se perceber translucidez maior na região de menor espessura.

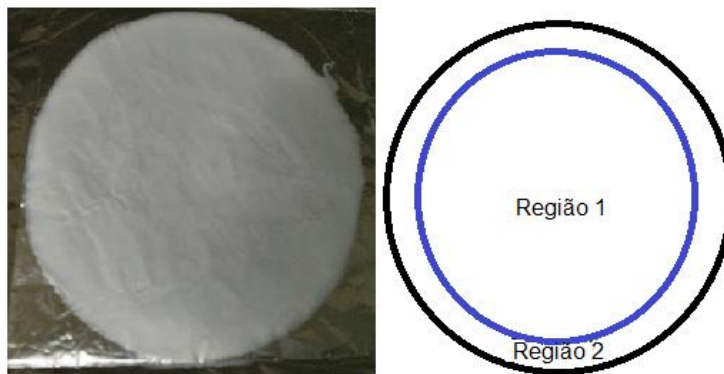


Figura 18. Filme de PBAT preparado pela técnica de revestimento. Ao lado, um esquema identificando as regiões 1 e 2. A distância entre a região 1 e 2 é de 0,9 cm.

Os filmes de PBAT apresentaram caráter levemente hidrofílico com WCA por volta de 80°. No entanto, quando irradiado por 5, 10, 15 e 30 min, o WCA aumenta alterando o caráter para hidrofóbico. Esse comportamento se mostra anômalo, pois ao irradiar por períodos maiores, o WCA da superfície começa a apresentar decréscimo como visto na **Figura 19**. Percebe-se a dependência do WCA com o tempo de irradiação, onde o maior tempo de irradiação confere à superfície maior hidrofobicidade. Ao atingir 150 min de irradiação, o WCA apresenta 15° e permanece praticamente constante no tempo subsequente, indicando estabilização do sistema.

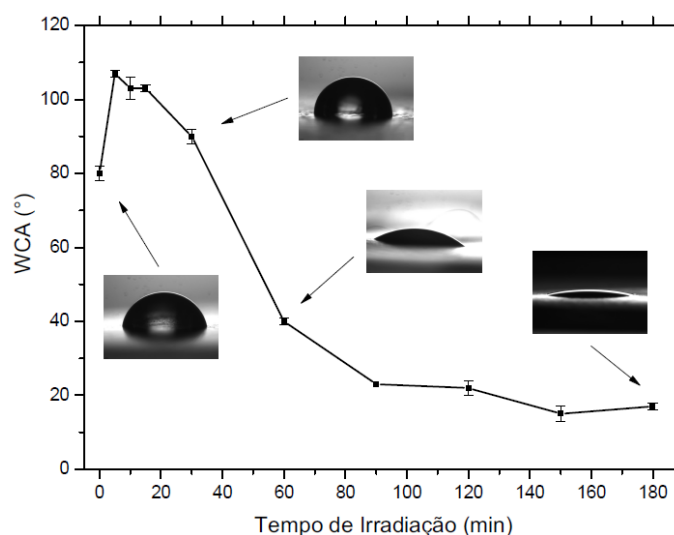


Figura 19. Variação do WCA em função do tempo de irradiação das amostras de PBAT preparadas pelo método de revestimento e tratadas com UV em presença de $O_2(g)$.

O WCA das amostras envelhecidas mostra que vinte e três dias após da irradiação, a superfície mantém praticamente o mesmo perfil linear de molhabilidade nos quatro tempos de irradiação (30, 60, 90 e 180 min). Esses resultados indicam que a modificação superficial pode ser preservada ao longo do tempo devido à estabilidade da superfície. Cada ponto mostrado no gráfico de envelhecimento (**Figura 20**) se refere a amostras distintas, armazenadas por determinado período. A análise de WCA possivelmente pode interferir no resultado quando utilizado por um longo período, pois a água depositada sobre a superfície da amostra pode permitir que as cadeias do polímero se reorganizem fazendo com que o WCA das amostras retornem ao ângulo inicial.

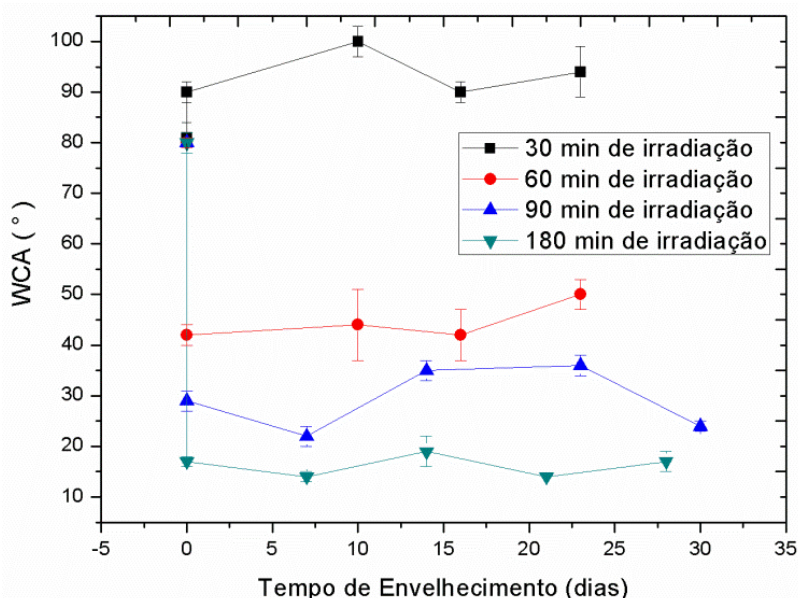


Figura 20. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PBAT preparadas pelo método de revestimento e tratadas com UV na presença de $O_{2(g)}$ em vários tempos de irradiação.

A redução do WCA, assim como a preservação do perfil de molhabilidade da superfície ao longo do tempo deve-se a inserção de grupos eletronegativos estáveis na superfície do PBAT. Todavia, devido ao tempo de exposição à radiação UV dos filmes também podem ter ocorrido mudanças importantes na topografia do polímero que possivelmente ajudaram a preservar a molhabilidade da superfície. Para tanto, com o objetivo de caracterizar os possíveis grupos funcionais enxertados, tal como a

topografia superficial dos filmes, as técnicas de FTIR-ATR, de XPS, de perfilometria e de MEV serão discutidas na sequência.

O espectro FTIR-ATR do PBAT sem tratamento (**Figura 21**) apresenta estiramento em 3000 cm^{-1} de ligação C-H de alifático-aromático, a banda localizada em 1710 cm^{-1} refere-se ao estiramento da carbonila do éster alifático-aromático, 1250 cm^{-1} mostra estiramento ligação C-O do éster alifático-aromático⁸²⁻⁸⁴. Uma banda intensa em 725 cm^{-1} onde se observa a presença de quatro ou mais grupos metila, entre $900-700\text{ cm}^{-1}$ uma banda de dobramento dos substituintes do anel benzênico⁸²⁻⁸⁴.

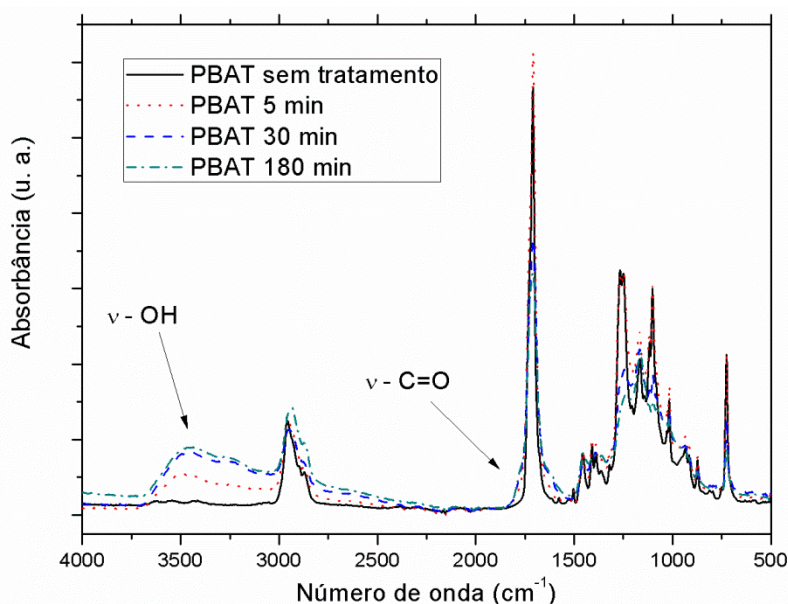


Figura 21. Espectros de FTIR-ATR das amostras de PBAT não irradiada e irradiadas-UV (5, 30 e 180 min) na presença de $\text{O}_{2(g)}$.

Analisando os tempos de irradiação do PBAT em presença de $\text{O}_{2(g)}$ nos espectros de FTIR-ATR (**Figura 21**), nota-se que a presença de grupos hidroxila (O-H) aumenta com o tempo de tratamento UV⁸⁵⁻⁸⁷, indicado por uma banda de estiramento entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$. Quando observamos a banda da carbonila do éster em 1710 cm^{-1} é possível identificar um alargamento do lado esquerdo da banda indicando a formação de carbonila e um ombro à direita da banda 1710 cm^{-1}

que indica a presença de éster de baixo peso molecular⁸⁵. Nota-se também a diminuição da intensidade da banda referente à carbonila de éster⁸⁵⁻⁸⁷ alifática-aromática em 1710 cm^{-1} , tal como da banda de ligação C-O⁸⁵⁻⁸⁶ alifático-aromático em 1250 cm^{-1} e da banda dos grupos metila em 725 cm^{-1} indicando uma possível cisão da cadeia. O crescimento da absorvância em 950 cm^{-1} é devido a um dobramento fora do plano de ligação C=C que indica a formação de compostos com dupla ligação terminal⁸⁵.

As análises de varredura de XPS, representados na **Figura 22**, apresentam os espectros e sinais das contribuições C 1s (285 eV)⁸⁸⁻⁸⁹ e O 1s (531 eV)⁸⁸⁻⁸⁹ do PBAT. Não obstante, ambas as referências discordam do teor inicial de carbono e de oxigênio do polímero, o mesmo comportamento também é observado nesse trabalho. Ao irradiar por períodos de 30, de 90 e de 180 min nota-se a diminuição do sinal do C 1s e o aumento do sinal do O 1s com o aumento do tempo de irradiação. Logo, o aumento do teor do O 1s está relacionado com o tempo de irradiação do polímero e ratificam os resultados encontrados nas análises de FTIR-ATR. Porém, a inserção de grupos oxigenados encontrados em 5 e 30 min pelas análises de FTIR-ATR e de 30 min pela análise de XPS não contribuíram para explicar a hidrofobicidade encontrada nos 30 min iniciais de irradiação do PBAT, visto que a inserção de grupos oxigenados deveria propiciar um ambiente químico favorável a hidrofiliabilidade.

Os espectros de varredura também apresentam um pequeno sinal referente ao silício e também é encontrado em alguns trabalhos^{48,90}. O silício comumente é utilizado como aditivo de carga de reforço para melhorar propriedades físicas de tração, de compressão, de abrasão, de tenacidade, de estabilidade térmica e dimensional, entre outras⁹¹. A **Tabela 1** mostra a razão [O]/[C] antes e após irradiação. A razão que inicialmente era de 0,17 amplia de acordo com o tempo de tratamento e atinge valor de 0,42 em 180 min de irradiação.

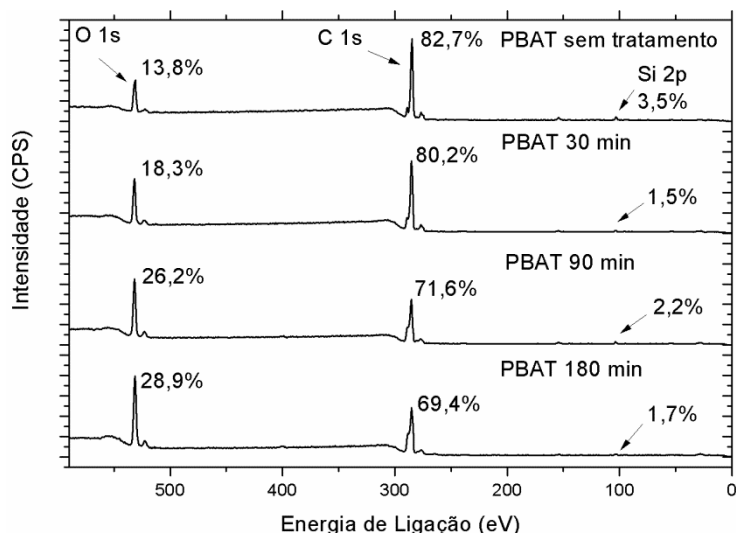


Figura 22. Espectro de varredura de XPS das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento e irradiadas com UV por 30, 90 e 180 min em presença de $O_{2(g)}$.

Tabela 1. Razão oxigênio/carbono das amostras não tratada e tratadas-UV de PBAT preparado por revestimento.

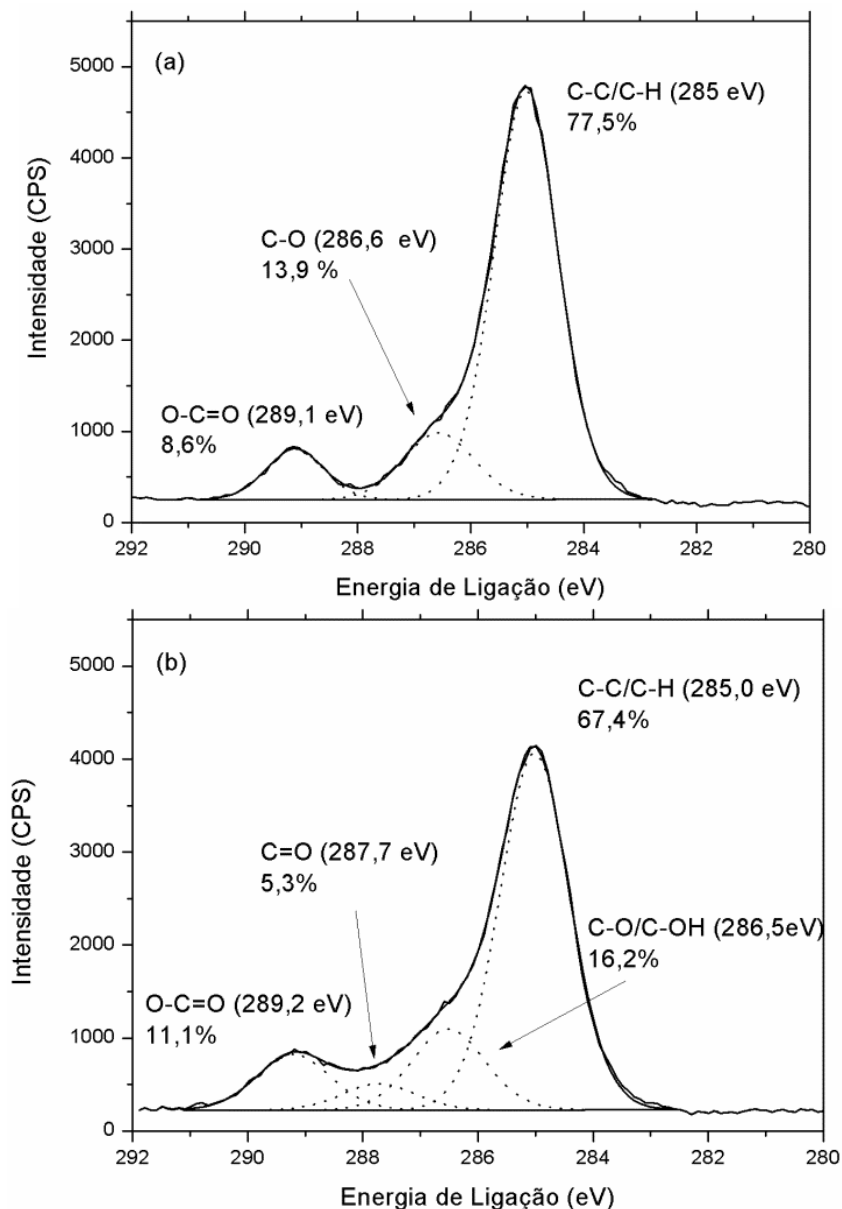
Amostras PBAT	Razão [O]/[C] ^a
Sem tratamento	0,17
30 min	0,23
90 min	0,37
180 min	0,42

^a Calculada a partir da contribuição dos espectros de varredura de XPS desconsiderando a contribuição do Si 2p (**Figura 22**).

O espectro de XPS de alta resolução do C 1s sem tratamento (**Figura 23**) apresenta contribuições características do polímero C-C/C-H (285 eV), C-O (286,6 eV) e O-C=O (289,1 eV)⁹²⁻⁹⁸. Ao irradiar o PBAT, um novo componente foi adicionado em 287,7 eV, característico de ligação C=O⁹⁴⁻⁹⁶ e corroboram com os resultados obtidos por FTIR-ATR (**Figura 21**). Não foi possível confirmar a presença de “shake up” satélites de transições $\pi-\pi^*$ do grupo fenil em 291,3 eV⁹⁶⁻⁹⁷.

Com o aumento do tempo de irradiação é possível notar a diminuição da contribuição de ligações do tipo C-C e C-H e aumento de ligações O-C=O, C-O e

C=O. O aumento do sinal em 286,6 eV também pode ser relacionado ao enxerto de grupos oxigenados C-OH que apresentam proximidade de energia de ligação do C-O e são confirmados pelos espectros de FTIR-ATR. Inicialmente, a superfície do PBAT sem tratamento possuía ligações C-O e O-C=O, com percentual de 13,9% e 8,6%, respectivamente. Após 180 min de tratamento UV, o percentual das ligações C-O/C-OH e O-C=O atingiram valores de 21,2% e 18,5%, respectivamente, além da inserção de 14,8% de carbonila.



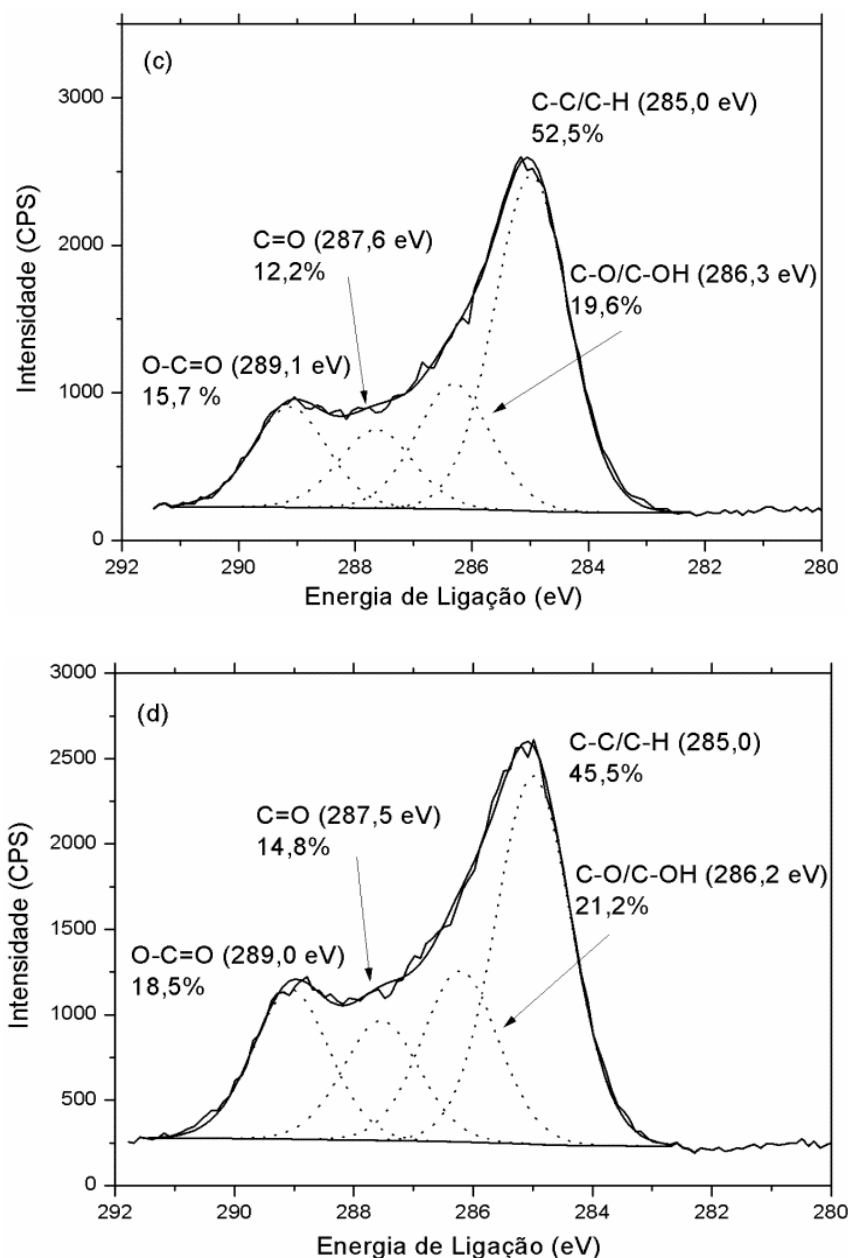
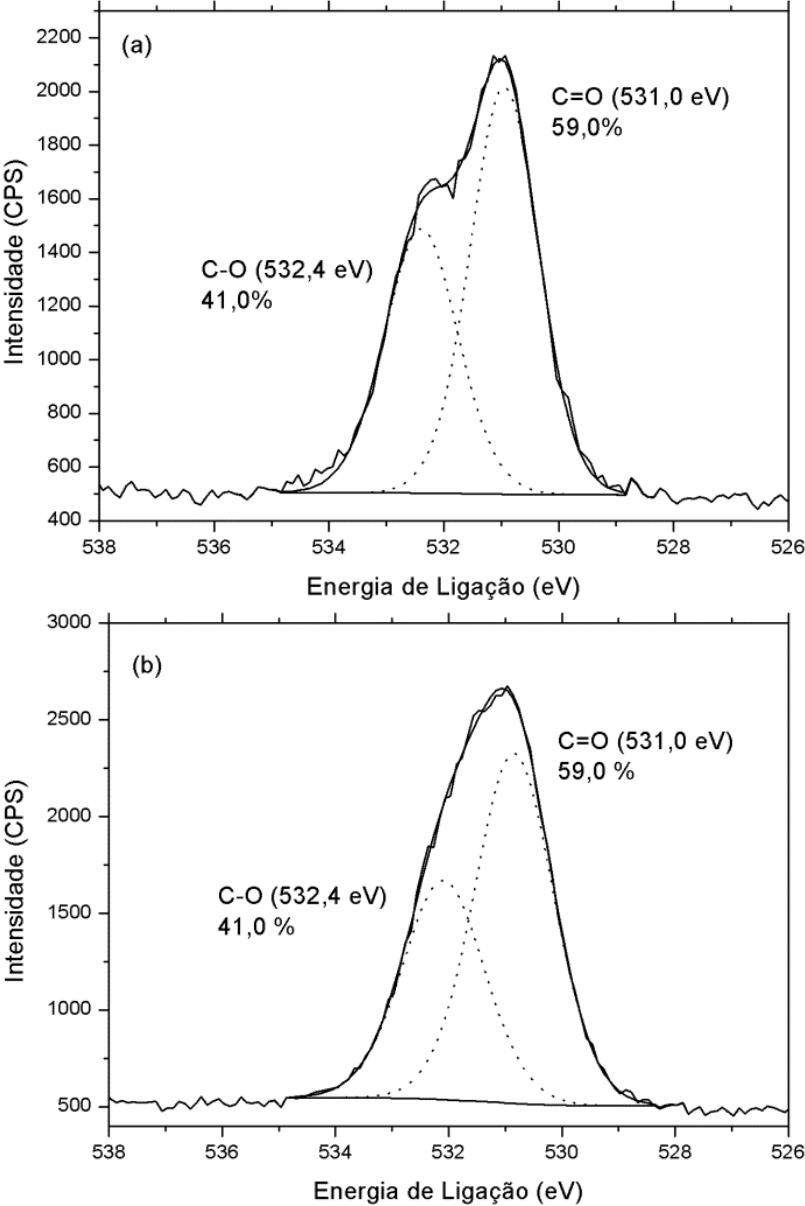


Figura 23. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 30 (b), 90 (c) e 180 min (d) em presença de $O_{2(g)}$.

Os espectros de XPS de alta resolução do O 1s representados na **Figura 24** não apresentaram mudanças significativas nos percentuais à medida que o tempo de tratamento aumenta. As contribuições dos espectros do oxigênio são responsáveis pelas ligações O-C (532,4 eV) e O=C (531,0 eV) do éster⁹⁷⁻⁹⁹. Não obstante, mesmo a diferença entre as ligações O-C e O=C permanecer praticamente

constante conforme aumento do tempo de tratamento, nota-se um aumento da intensidade do sinal do oxigênio, também identificado nos espectros de varredura.



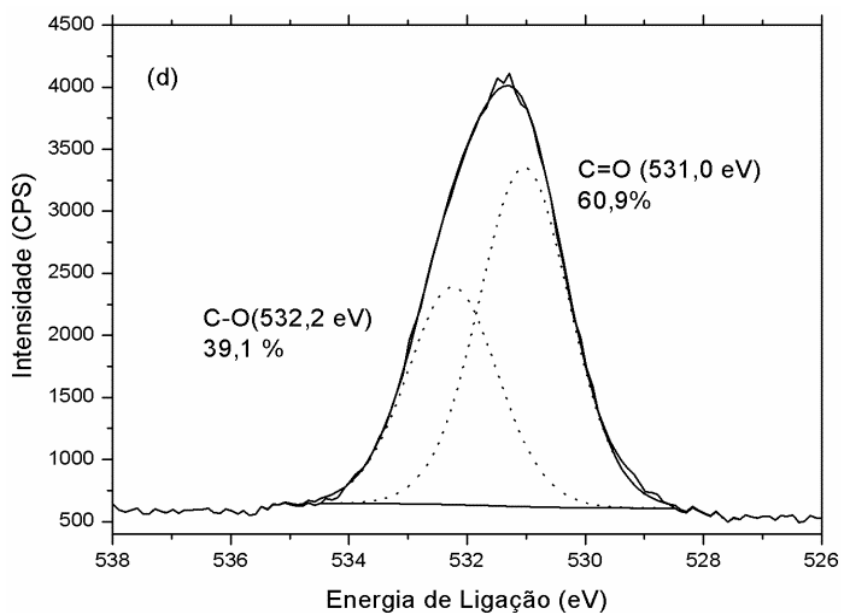
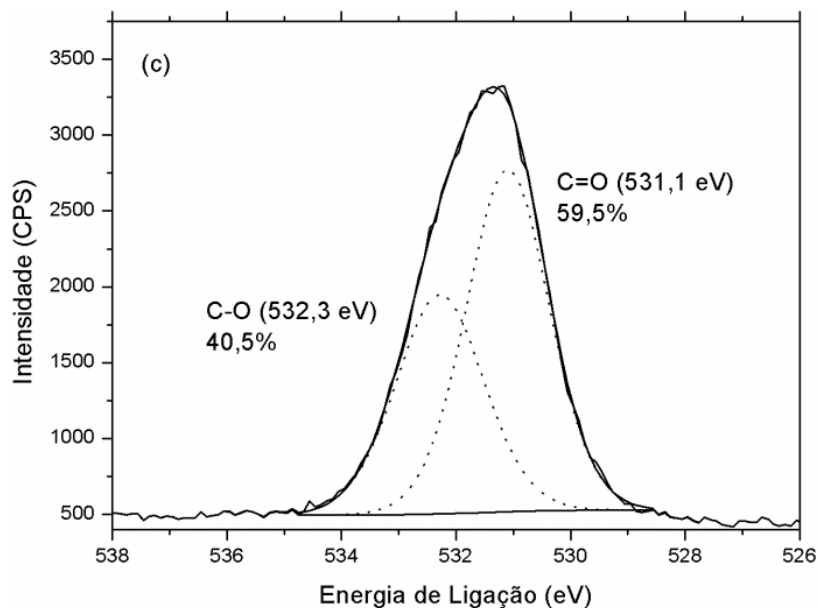


Figura 24. Espectros de XPS de alta resolução do O 1s das amostras de PBAT, preparadas por revestimento, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 30 (b), 90 (c) e 180 min (d) em presença de $O_{2(g)}$.

As amostras foram analisadas por perfilometria óptica e mostram dependência do tempo de irradiação com a rugosidade (**Tabela 2**). A rugosidade média (Ra) e a rugosidade média quadrática (Rq) aumentam nos primeiros 30 min de irradiação e permanecem praticamente constantes nos 60 min de tratamento.

Entretanto, quando irradiado por 90, 120, 150 e 180 min, o Ra e o Rq diminuem consideravelmente. A amostra irradiada por 30 min, mesmo tendo adição de novos grupos oxigenados, confirmados por FTIR-ATR e por XPS, apresenta aumento do WCA e pode ser justificado pelo aumento de Ra e de Rq, assim como um possível efeito térmico emitido pela lâmpada também pode estar influenciando na mudança da molhabilidade. Logo, a molhabilidade está relacionada à mudança do ambiente químico, assim como a mudança física da superfície^{31-32,100}. A área superficial não se altera e permanece constante ao longo de todos os tempos de irradiação.

Tabela 2. Medidas de rugosidade e da área superficial do PBAT antes e depois do tratamento, obtida perfilometria óptica.

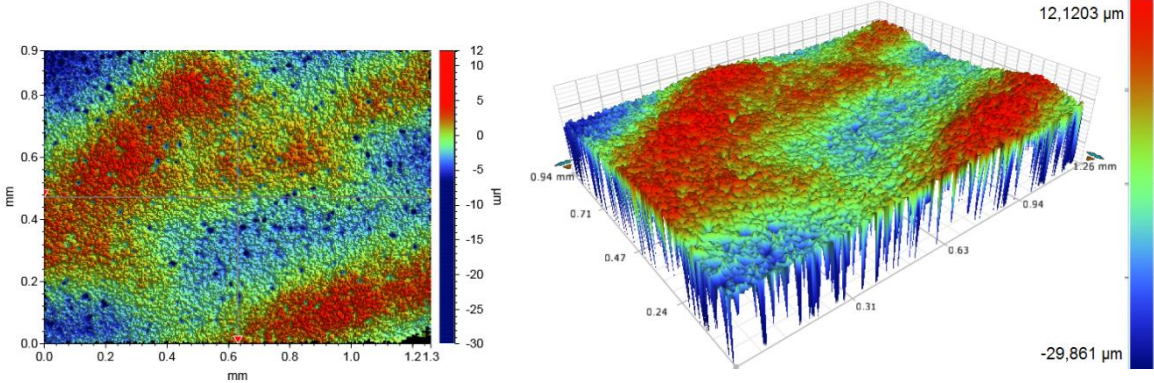
Amostras de revestimento	Rugosidade média – Ra (μm)	Rugosidade média quadrática – Rq (μm)	Área superficial (mm^2) ^a
PBAT 0 min	2,0 \pm 0,4	2,5 \pm 0,4	1,3 \pm 0,1
PBAT 30 min	2,6 \pm 0,1	3,8 \pm 0,2	1,4 \pm 0,0
PBAT 60 min	2,5 \pm 0,3	3,4 \pm 0,3	1,3 \pm 0,0
PBAT 90 min	1,7 \pm 0,3	2,3 \pm 0,3	1,3 \pm 0,0
PBAT 120 min	1,3 \pm 0,2	1,8 \pm 0,2	1,3 \pm 0,0
PBAT 150 min	1,6 \pm 0,2	2,0 \pm 0,2	1,3 \pm 0,0
PBAT 180 min	1,6 \pm 0,4	2,2 \pm 0,5	1,3 \pm 0,0

^a Quando medido a textura da superfície é produzido uma representação tridimensional (**Figura 25** - direita) da superfície e uma representação da altura em função do plano z(x, y) é adquirida, isto é, a área total exposta da superfície na forma tridimensional, incluindo picos e vales.

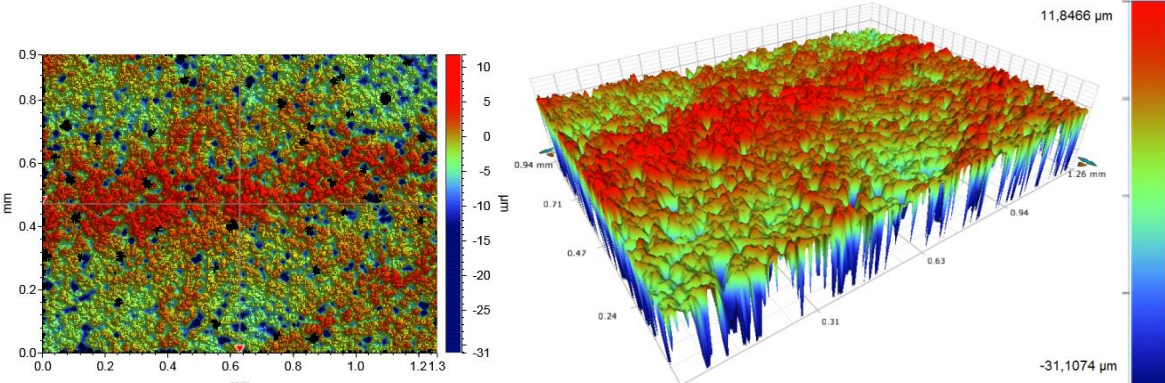
As imagens 2D e 3D dos polímeros (**Figura 25**) obtidos por perfilometria óptica mostram certas ondulações na superfície do PBAT sem tratamento, apresentando regiões mais e menos elevadas. Após 30 min de tratamento, essas ondulações tornam-se menos evidentes e apresentam lacunas mais pronunciadas. Ao aumentar o tempo de tratamento para 90 e 180 min as ondulações são

novamente distinguíveis na superfície, contudo a amplitude do relevo (eixo z) diminui consideravelmente e atinge valores de 30,18 μm e de 35,00 μm , respectivamente.

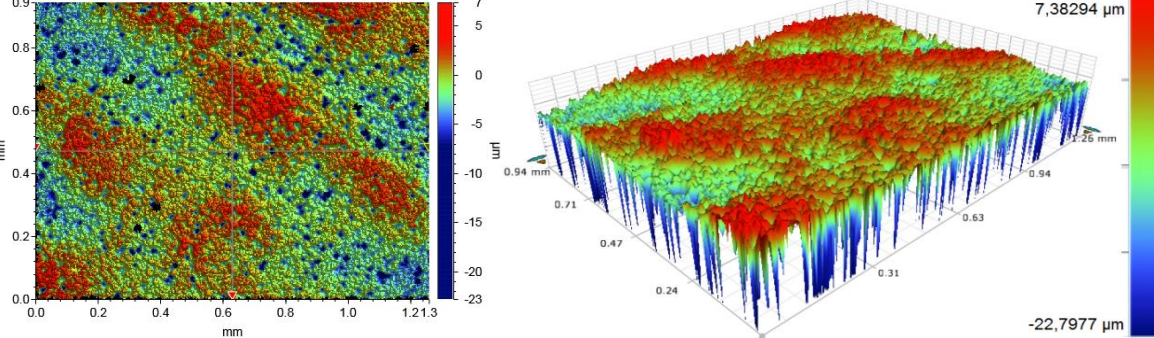
(a) PBAT sem tratamento



(b) PBAT 30 min



(c) PBAT 90 min



(d) PBAT 180 min

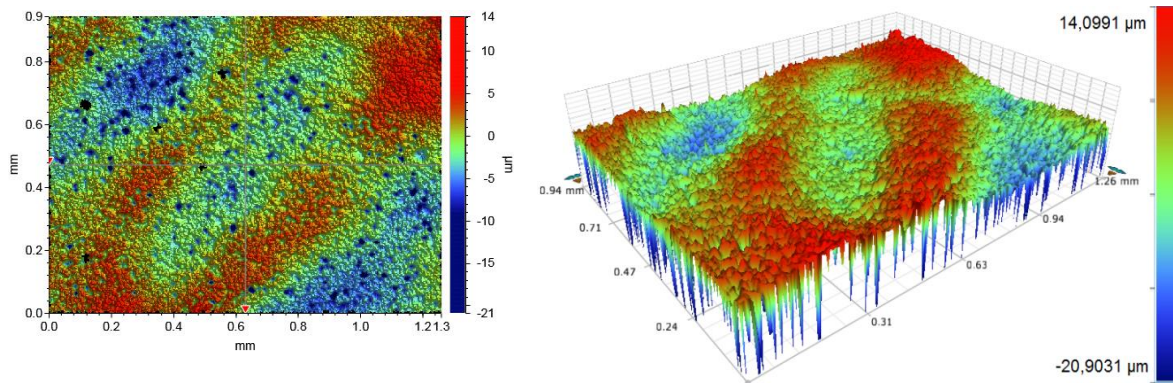


Figura 25. Imagens 2D (esquerda) e 3D (direita) do PBAT preparado por revestimento antes (a) e depois do tratamento de 30 min (b), de 90 min (c) e de 180 min (d).

As imagens de MEV foram realizadas em diferentes magnificações: 300x, 1500x, 5000x e 10000x que podem ser visualizadas na **Figura 26** e no **Anexo 1** deste trabalho.

As imagens de MEV, do PBAT sem tratamento (**Figura 26**), apresentam pequenas saliências. Também são vistos em alguns pontos orifícios que provavelmente foram formados na evaporação do solvente. Quando irradiado por 30 min, a quantidade de saliências aumenta consideravelmente. No **Anexo 1** letra (b), pode-se acompanhar o surgimento dessas saliências que possivelmente são responsáveis pelo aumento da rugosidade e conseqüentemente aumento do WCA. Em 90 min de tratamento pode-se observar a diminuição dessas saliências, assim como a presença de fissuras e aumento do número de orifícios. Aos 180 min de irradiação, o número de orifícios aumenta de forma notável, do mesmo modo que diversas depressões são vista na superfície. Esse aumento do número de saliências pode estar relacionado ao efeito térmico produzido pela lâmpada UV.

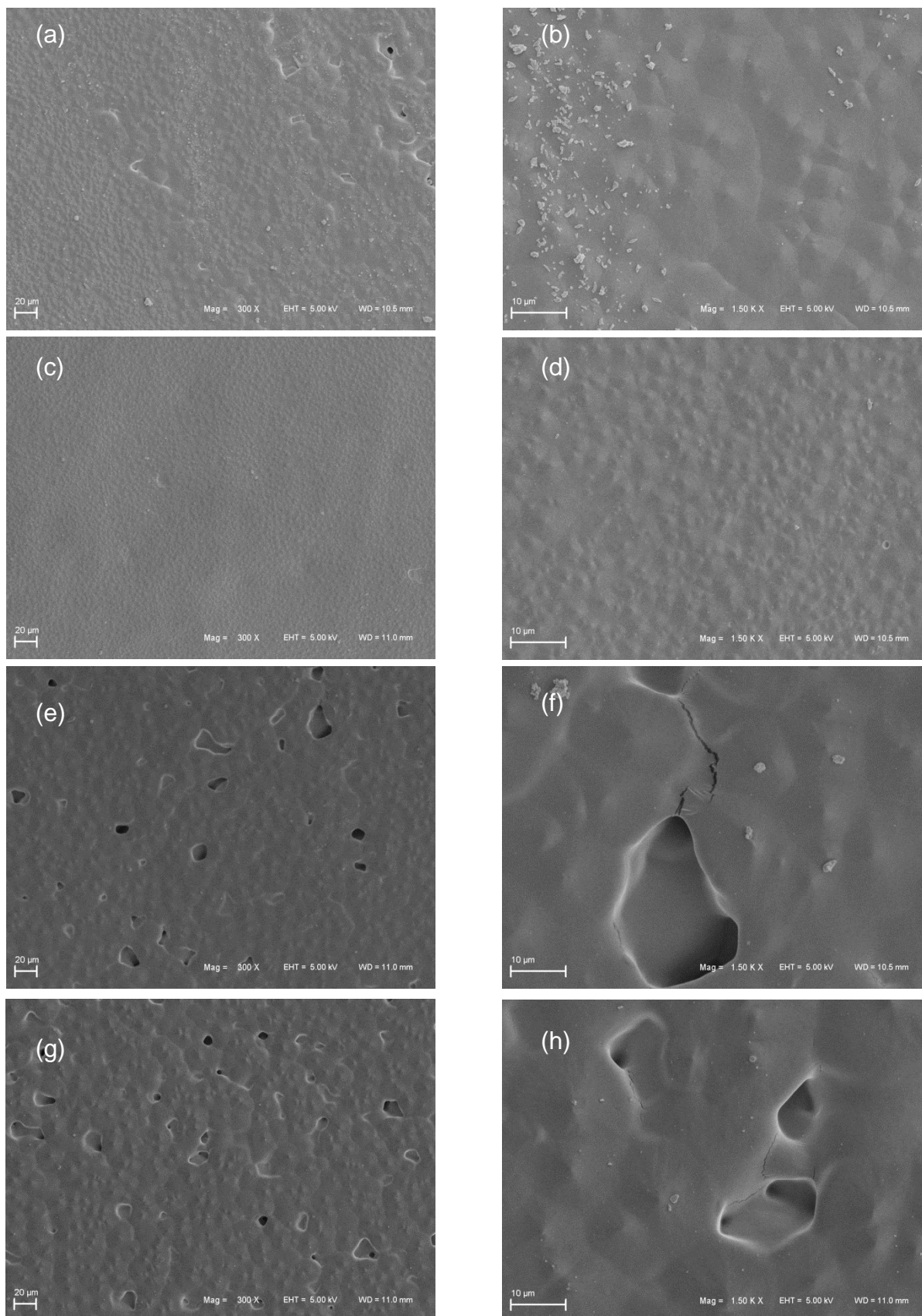


Figura 26. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT antes e após tratamento UV. (a) e (b) antes do tratamento; (c) e (d), 30 min de tratamento; (e) e (f), 90 min de tratamento; e (g) e (h), 180 min de tratamento.

5.2.2 PBAT preparado pela técnica de eletrofição

As amostras de PBAT preparadas pela técnica de eletrofição não apresentam homogeneidade da sua espessura, pois diversos fatores são responsáveis pela sua formação, tais como: umidade, distância da seringa até o coletor, concentração da solução, diferença de potencial aplicada, entre outros^{30, 68-71}. Logo, algumas regiões tem maior espessura enquanto outras apresentam espessura menor. Nota-se que os filmes preparados pela técnica possuem coloração branca (**Figura 27**). Os filmes produzidos por essa técnica mostraram diâmetro médio de $10,1 \pm 0,1$ cm.



Figura 27. Filme de PBAT preparado pela técnica de eletrofição.

Os filmes de PBAT preparados por eletrofição apresentaram características de hidrofobicidade com WCA de $133 \pm 1^\circ$, como mostrado na **Figura 28**. Esse resultado já era esperado, visto que diversos autores utilizam essa técnica para preparação de superfícies com caráter hidrofóbico e superhidrofóbico, devido à estrutura formada pelas fibras³¹⁻³³. Quando as amostras foram irradiadas por 5 e 10 min apresentaram uma queda brusca de aproximadamente 96° no WCA. Ao irradiar por períodos superiores a 30 min, a gota é completamente absorvida pela amostra.

A superfície do PBAT eletrofiado, que foi irradiada por períodos maiores de tempo, absorve a gota mais rapidamente do que amostras que foram irradiadas por tempos menores. A irradiação-UV aumenta a tensão superficial do polímero e a

porosidade do PBAT preparado por eletrofiação permite um efeito de capilaridade³³, onde a gota de água foi completamente absorvida pela superfície. Esse comportamento de completa absorção da gota de água foi observado por Ma e colaboradores¹⁰¹, onde fibras de polisulfona (PSU) preparadas por eletrofiação foram modificadas por copolimerização de ácido metacrílico (MAA) iniciado por tratamento de plasma-ar. A inserção de compostos carbonílicos de ésteres provenientes do MAA pode ser mostrado por FTIR-ATR. Guex, e colaboradores¹⁰² atingiram níveis de superhidrofilicidade de fibras de PCL por meio de tratamento de plasma de CO₂/C₂H₄ entre 1 e 10 s. As fibras do polímero funcionalizado proporcionaram uma matriz adequada para implante cardíaco. Ratos foram utilizados e os resultados obtidos mostraram estabilização de funções cardíacas e dilatação atenuada do ventrículo esquerdo devido ao aumento da biocompatibilidade do biomaterial tratado.

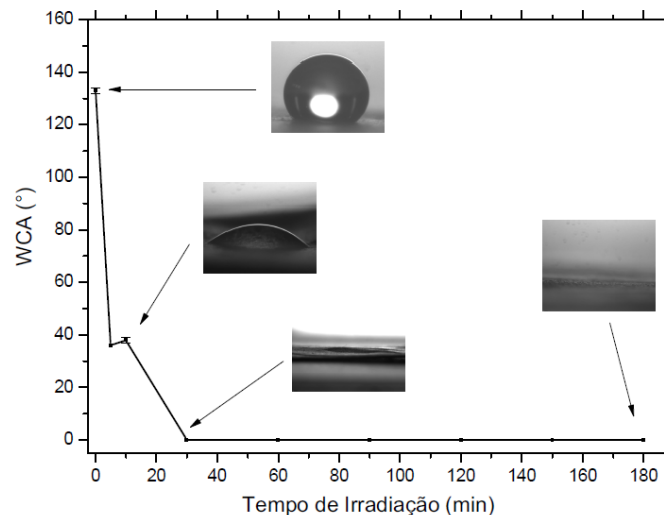


Figura 28. Variação do WCA em função do tempo de irradiação das amostras de PBAT preparadas pelo método de eletrofiação e tratadas com UV em presença de O_{2(g)}. Assim como, as imagens de WCA que mostram o comportamento da gota de água frente aos diferentes tempos de irradiação.

As amostras irradiadas nos tempos de 30, 60, 90 e 180 min também foram avaliadas conforme o tempo de envelhecimento em dias. Pode-se verificar na **Figura 29** que todas as amostras apresentam WCA igual a zero mesmo após 20 dias de envelhecimento. Esses resultados indicam que a modificação superficial pode ser preservada ao longo do tempo conforme a estabilidade da superfície

eletrofiada. Tal como as amostras de revestimento, cada ponto mostrado no gráfico (**Figura 29**) se refere a amostras distintas, armazenadas por determinado período.

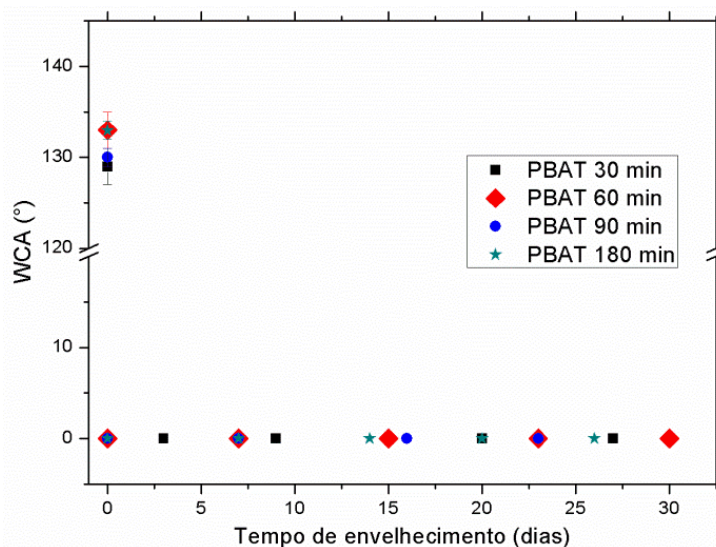


Figura 29. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PBAT preparadas pelo método de eletrofição e tratadas com UV na presença de $O_{2(g)}$ nos tempos de 30, 60, 90 e 180 min.

O espectro FTIR-ATR do PBAT eletrofiado sem tratamento (**Figura 30**) é similar ao espectro de PBAT preparado por revestimento (**Figura 21**) e apresenta estiramento em 3000 cm^{-1} de ligação C-H de alifático-aromático, a banda localizada em 1710 cm^{-1} refere-se ao estiramento da carbonila do éster alifático-aromático, 1260 cm^{-1} mostra estiramento ligação C-O do éster alifático-aromático⁸²⁻⁸⁴. Uma banda intensa em 725 cm^{-1} observa-se a presença de quatro ou mais grupos metila, entre $900-700\text{ cm}^{-1}$ bandas de dobramento dos substituintes do anel benzênico⁸²⁻⁸⁴.

Analisando os tempos de irradiação do PBAT eletrofiado em presença de $O_{2(g)}$ nos espectros de FTIR-ATR (**Figura 30**), nota-se que a presença de grupos hidroxila (O-H) aumenta com o tempo de tratamento UV⁸⁵⁻⁸⁷, indicado por um estiramento entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$. Quando observamos a banda da carbonila do éster em 1710 cm^{-1} é possível identificar um alargamento do lado esquerdo da banda indicando a formação de uma carbonila e um ombro à direita da banda 1710 cm^{-1} que indica a presença de éster de baixo peso molecular⁸⁵. Nota-se também a diminuição da intensidade da banda referente à carbonila⁸⁵⁻⁸⁷ alifática-aromática em 1710 cm^{-1} , tal

como da banda da ligação C-O⁸⁵⁻⁸⁶ alifático-aromático em 1250 cm⁻¹. A diminuição da intensidade da banda dos grupos metila em 725 cm⁻¹ e do estiramento em 3000 cm⁻¹ indicam uma possível cisão da cadeia. O crescimento da absorvância em 950 cm⁻¹ é devido a um dobramento fora do plano de ligação C=C que mostra a formação de compostos com dupla ligação terminal⁸⁵.

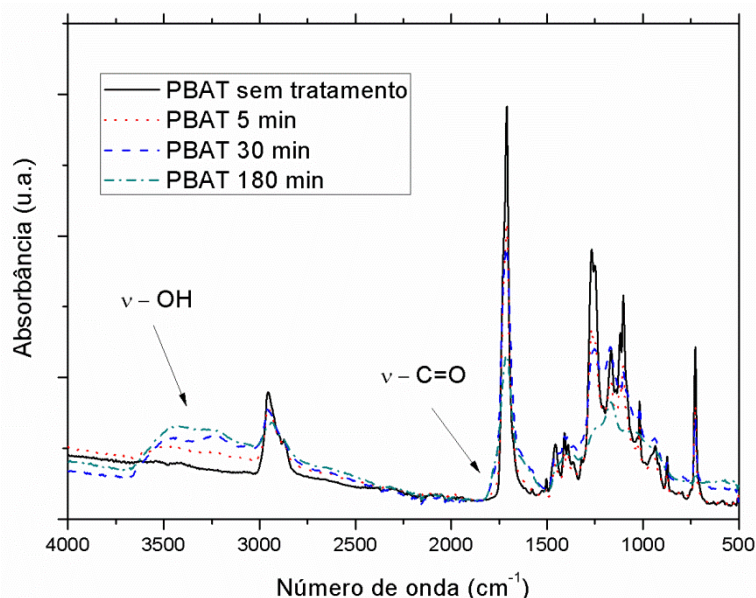


Figura 30. Espectros de FTIR-ATR das amostras eletrofiadas de PBAT não irradiada e irradiadas-UV (5, 30 e 180 min) em presença de O_{2(g)}.

Os espectros de varredura de XPS (**Figura 31**) mostram as contribuições do C 1s (285 eV)⁸⁸⁻⁸⁹ e do O 1s (531 eV)⁸⁸⁻⁸⁹ do PBAT eletrofiado. O teor inicial de C 1s e de O 1s do PBAT corroboram com os valores encontrados por Jao e colaboradores⁸⁸. No entanto, discordam dos teores de C 1s e de O 1s do PBAT preparado por revestimento (**Figura 22**). Chung e colaboradores⁹⁰ estudaram preparação de diferentes fibras de poli ácido láctico (PLA) e observaram que os diferentes métodos empregados no processamento influenciam no ambiente químico da superfície polimérica.

Os espectros de varredura do PBAT eletrofiado (**Figura 31**) mostram o aumento do sinal do O 1s com o aumento do tempo de irradiação UV. Logo, o aumento do teor do O 1s está relacionado com o tempo de irradiação do polímero e corroboram com os resultados encontrados nas análises de FTIR-ATR (**Figura 30**).

Assim como nos espectros de varredura do PBAT preparado por revestimento (**Figura 22**), os espectros de varredura do PBAT eletrofiado (**Figura 31**) também apresentam um pequeno sinal referente ao silício que comumente é utilizado como aditivo de carga de reforço para melhorar propriedades físicas de tração, de compressão, de abrasão, de tenacidade, de estabilidade térmica e dimensional, entre outras⁹¹. Esse sinal de silício também pode ser encontrado em alguns trabalhos^{48, 90}. A **Tabela 3** mostra a razão [O]/[C] antes e após irradiação. A razão que inicialmente era de 0,27 amplia com o aumento do tempo de tratamento e atinge valor de 0,35 em 30 min de irradiação.

As amostras de PBAT eletrofiado aos 30 min de irradiação-UV apresentam razão similar às amostras de PBAT preparado por revestimento aos 90 min de irradiação-UV (**Tabela 1**). Comparando os 30 min iniciais de preparação de ambos os PBATs eletrofiado e de revestimento, nota-se a inserção de maior número de grupos oxigenados no PBAT preparado por eletrofiação. Essa inserção está possivelmente relacionada à maior área superficial apresentada pelo polímero preparado por eletrofiação.

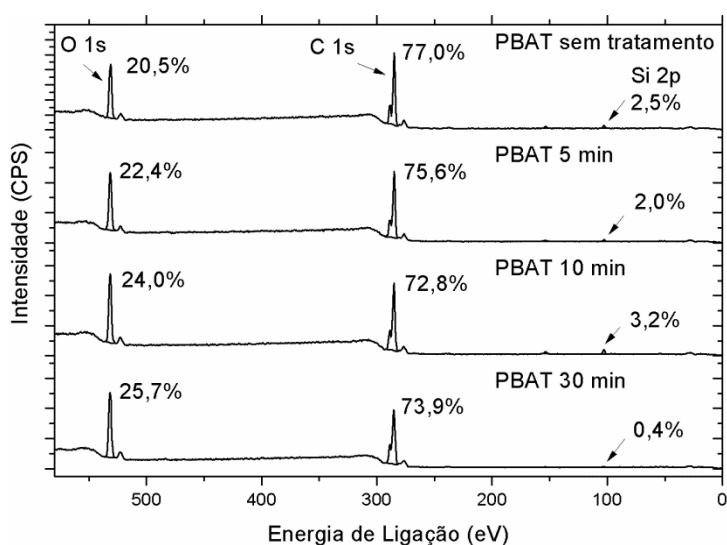


Figura 31. Espectro de varredura de XPS das amostras de PBAT, preparadas por eletrofiação, sem tratamento e irradiadas com UV por 5, 10 e 30 min em presença de $O_2(g)$.

Tabela 3. Razão oxigênio/carbono das amostras não tratada e tratadas-UV de PBAT preparado por eletrofiação.

Amostras PBAT	Razão [O]/[C] ^a
Sem tratamento	0,27
5 min	0,30
10 min	0,33
30 min	0,35

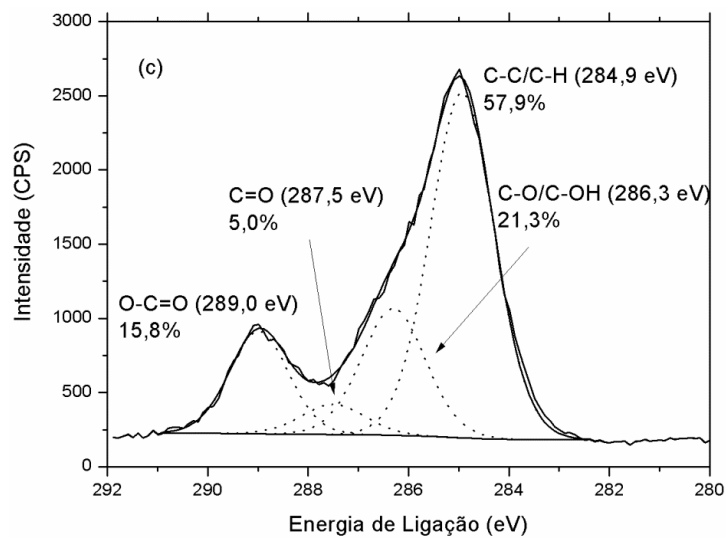
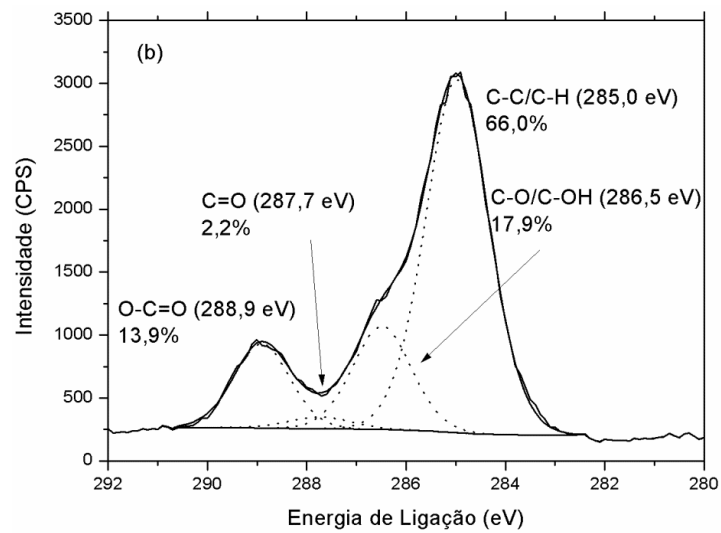
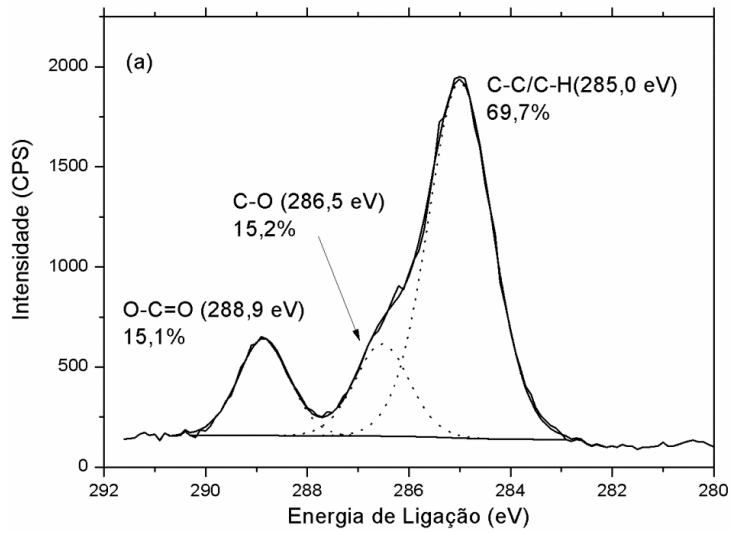
^a Calculada a partir da contribuição dos espectros de varredura de XPS (**Figura 31**), desconsiderando a contribuição do Si 2p.

O espectro de XPS de alta resolução do C 1s sem tratamento (**Figura 32 - a**) apresenta contribuições características do polímero C-C/C-H (285 eV), C-O (286,5 eV) e O-C=O (288,9 eV)⁹²⁻⁹⁸. Ao irradiar o PBAT, um novo componente foi adicionado em 287,7 eV, característico de ligação C=O⁹⁴⁻⁹⁶ e corroboram com os resultados obtidos por FTIR-ATR (**Figura 30**). Não foi possível confirmar a presença de “*shake up*” satélites de transições $\pi-\pi^*$ do grupo fenil em 291,3 eV⁹⁶⁻⁹⁷.

Os espectros de XPS do C 1s do PBAT preparado por eletrofiação (**Figura 32**) são similares aos encontrados nos espectros de XPS do PBAT preparado por revestimento (**Figura 23**). Ao aumentar o tempo de irradiação-UV é possível notar a diminuição de ligações do C-C/C-H e aumento das ligações O-C=O, C-O e C=O. O aumento do sinal em 286,6 eV também pode ser relacionado ao enxerto de grupos oxigenados C-OH que apresentam proximidade de energia de ligação do C-O e são confirmados pelos espectros de FTIR-ATR (**Figura 30**). Inicialmente, a superfície do PBAT eletrofiado sem tratamento possuía ligações C-O e O-C=O, com percentual de 15,2% e 15,1%, respectivamente. Após 30 min de tratamento UV, o percentual das contribuições das ligações C-O/C-OH e O-C=O atingiu valores de 22,6% e 17%, respectivamente, além da inserção de 6,7% de carbonila.

Ao relacionar os espectros de XPS do C 1s, no tempo de tratamento-UV de 30 min das amostras preparadas por revestimento (**Figura 23 - b**) e por eletrofiação (**Figura 32 - d**), percebe-se a diminuição mais acentuada do sinal do C-C/C-H para a amostra preparada por eletrofiação, bem como maior inserção de grupos

oxigenados na superfície do polímero. Esse resultado pode estar relacionado à maior área superficial das amostras eletrofiadas.



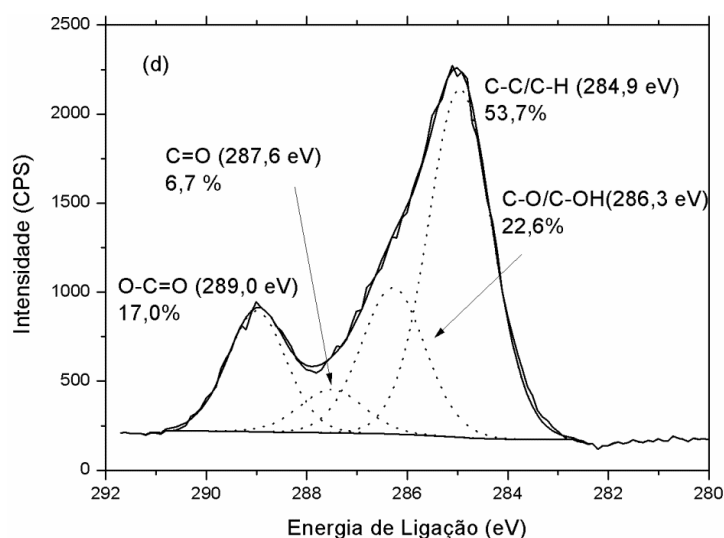
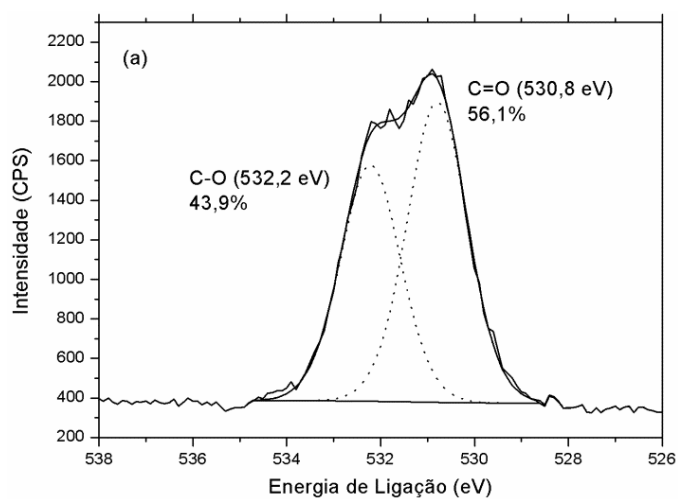


Figura 32. Espectros de XPS de alta resolução do C 1s das amostras de PBAT, preparadas por eletrofiação, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 5 (b), 10 (c) e 30 min (d) em presença de $O_{2(g)}$.

Os espectros de XPS de alta resolução do O 1s representados na **Figura 33** mostram as contribuições dos espectros do oxigênio das ligações O-C (532,4 eV) e O=C (531,0 eV) do éster⁹⁶⁻⁹⁹. A diferença entre as ligações O-C e O=C permanece praticamente constante após o tempo de tratamento. Nota-se um aumento da intensidade do sinal do oxigênio, também identificado nos espectros de varredura.



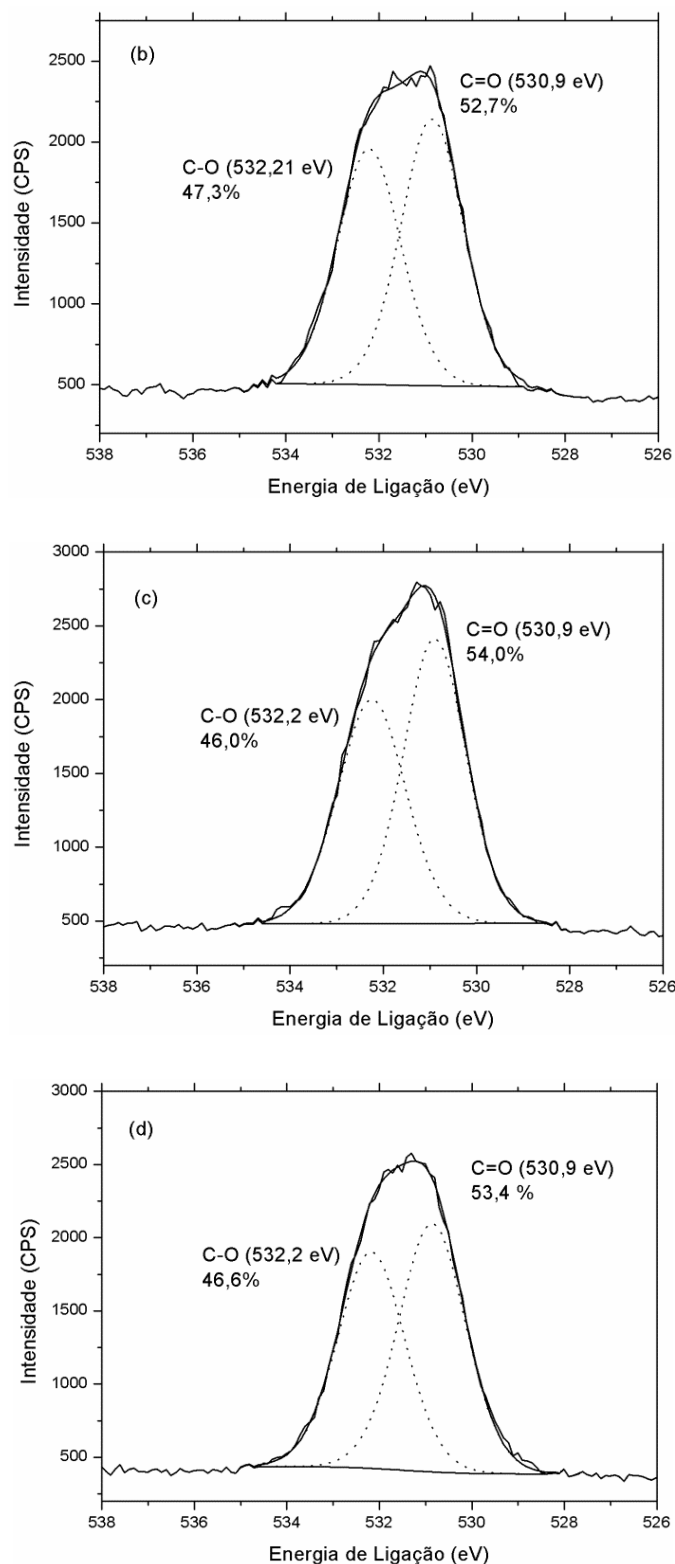


Figura 33. Espectros de XPS de alta resolução do O 1s das amostras de PBAT, preparadas por eletrofiliação, sem tratamento (a) e irradiadas com UV por 5 (b), 10 (c) e 30 min (d) em presença de $O_{2(g)}$.

As amostras foram analisadas por perfilometria óptica e apresentam dependência do tempo de irradiação com a rugosidade (**Tabela 4**). As rugosidades Ra e Rq diminuem nos primeiros 60 min de tratamento-UV e permanecem praticamente constantes até os 150 min. Entretanto, quando irradiado por 180 min, as rugosidades aumentam. No entanto, mesmo com esse comportamento do tempo de irradiação, a superfície continua absorvendo toda a gota de água (análise de WCA - **Figura 28**) pelo efeito da capilaridade. Possivelmente pela alta porosidade presente na superfície, bem como pelo aumento da tensão superficial causada pela inserção de grupamentos oxigenados mostrados nos espectros de FTIR-ATR (**Figura 30**) e de XPS (**Figura 31 e 32**).

A área superficial acompanha esse movimento da rugosidade da superfície. Ao compararmos a área superficial do PBAT sem tratamento preparado por revestimento (**Tabela 2**) e do PBAT sem tratamento eletrofiado (**Tabela 4**) constata-se uma área superficial quase três vezes maior do PBAT eletrofiado. Entretanto, esse valor de área deve ser maior, visto que essa técnica tem limitações. Pois a luz responsável por formar a imagem por interferência não consegue atingir reentrâncias e regiões internas das amostras. Logo, superfícies mais complexas são mais difíceis de serem analisadas por essa técnica, no entanto, podem apresentar indícios importantes do comportamento topográfico da superfície.

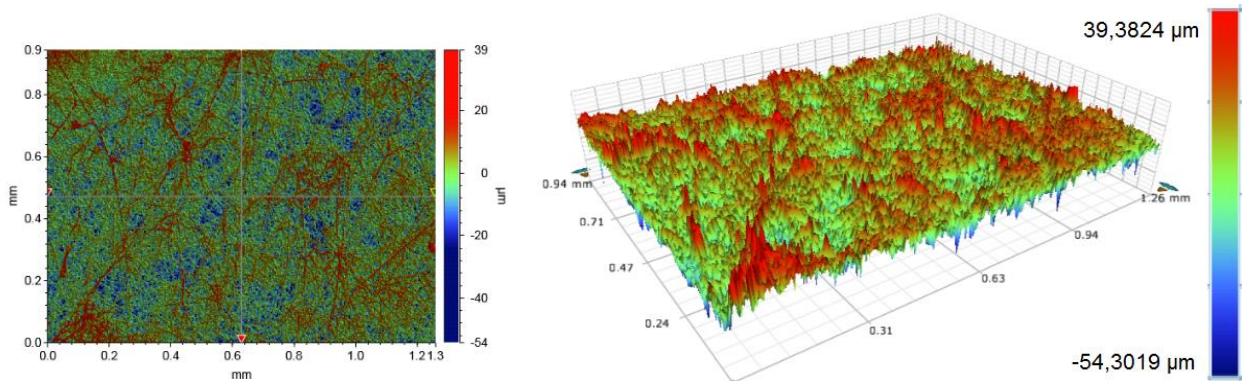
As imagens 2D e 3D dos polímeros obtidos por perfilometria óptica mostram as fibras formadas na superfície do PBAT eletrofiado sem tratamento e mostra regiões mais e menos elevadas (**Figura 34**). Após 30 min de tratamento, ainda pode-se visualizar as fibras, no entanto, é possível observar a formação de pequenas regiões cercadas por fibras mais espessas. Aos 90 e 180 min, as fibras eletrofiadas não são mais distinguíveis. Ao serem irradiadas, as fibras possivelmente estão sendo tensionadas até ruptura.

Tabela 4. Medidas de rugosidade e da área superficial do PBAT eletrofiado antes e depois do tratamento-UV, obtida por perfilometria óptica.

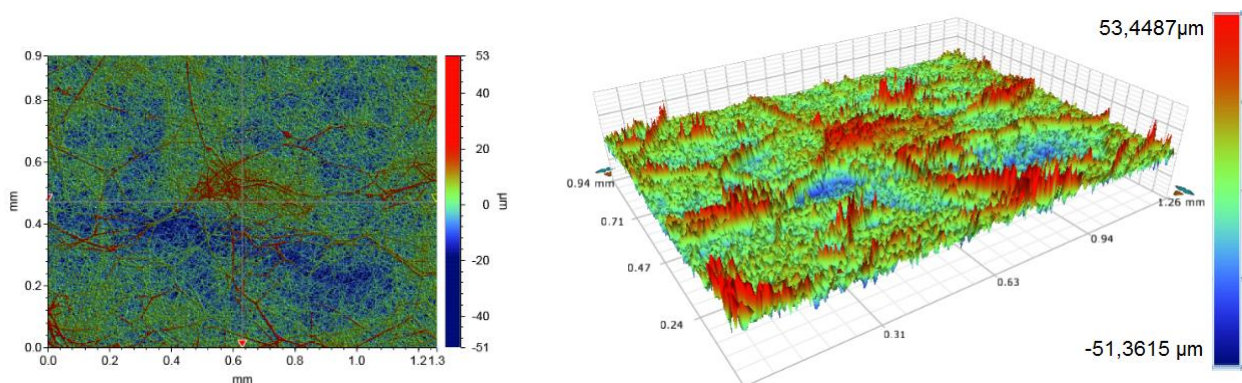
Amostras	Rugosidade média – Ra (μm)	Rugosidade média quadrática – Rq (μm)	Área superficial (mm^2) ^a
PBAT 0 min	$5,9 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,1$
PBAT 30 min	$5,4 \pm 1,1$	$7,2 \pm 1,4$	$3,4 \pm 0,4$
PBAT 60 min	$4,3 \pm 0,8$	$5,5 \pm 1,1$	$3,0 \pm 0,3$
PBAT 90 min	$4,5 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,0$
PBAT 120 min	$4,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,0$
PBAT 150 min	$4,6 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,1$
PBAT 180 min	$5,5 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,1$

^a Quando medido a textura da superfície é produzido uma representação tridimensional (**Figura 34** - direita) da superfície e uma representação da altura em função do plano z(x, y) é adquirida, isto é, a área total exposta da superfície na forma tridimensional, incluindo picos e vales

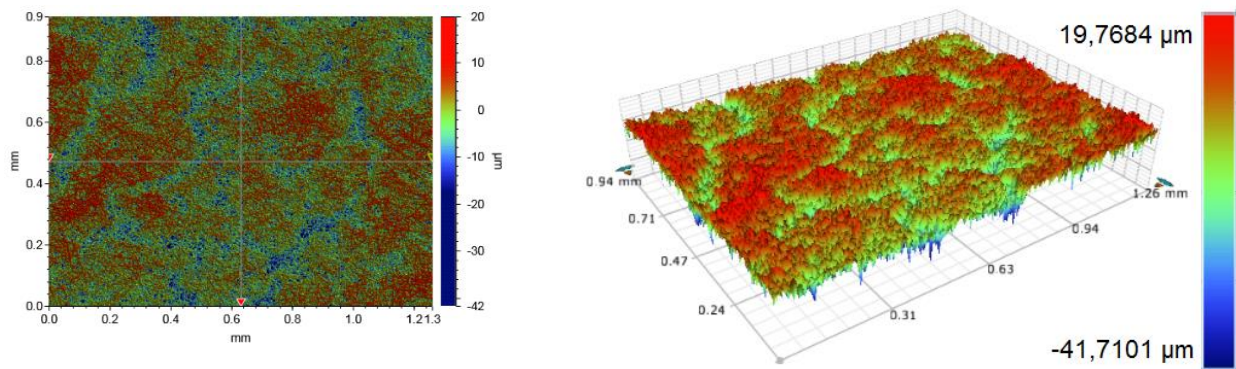
(a) PBAT sem tratamento



(b) PBAT 30 min



(c) PBAT 90 min



(d) PBAT 180 min

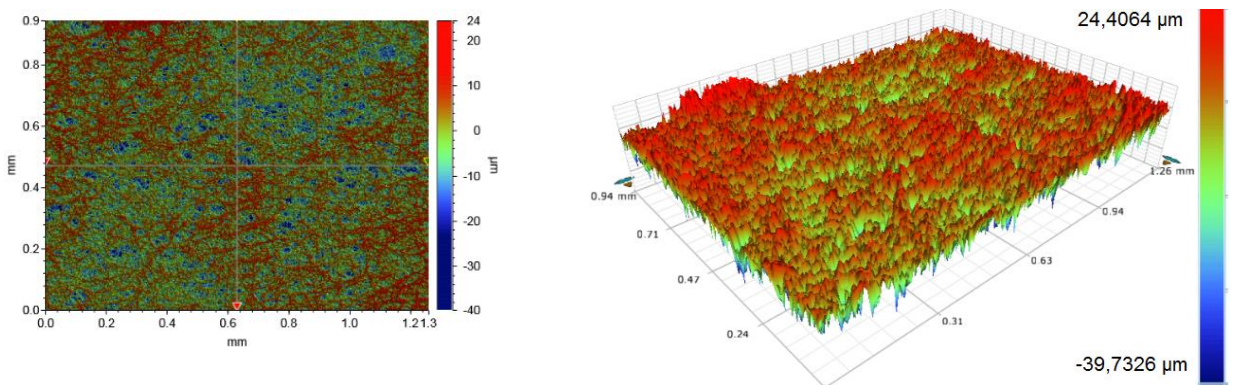


Figura 34. Imagens 2D (esquerda) e 3D (direita) do PBAT preparado por eletrofiação antes (a) e depois do tratamento de 30 min (b), de 90 min (c) e de 180 min (d).

As imagens de MEV foram realizadas em diferentes magnificações: 300x, 1500x, 5000x e 10000x que podem ser visualizadas na **Figura 35** e no **Anexo 2** deste trabalho.

As imagens de MEV, do PBAT sem tratamento (**Figura 35 - a**), mostram que as fibras de PBAT foram preparadas com sucesso. O diâmetro das fibras varia entre 340,5 nm e 2,7 μm (**Anexo 2 – a**). Ao irradiar por 5 min, as fibras apresentam pequenos pontos na superfície. Em 30 min, observa-se a diminuição da espessura devido o tensionamento das fibras, assim como a fusão e a ruptura de alguns pontos. Aos 180 min de irradiação, o número de fibras fundidas umas as outras e os pontos de ruptura aumentam consideravelmente. Essas imagens corroboram com as imagens de perfilometria óptica (**Figura 34**).

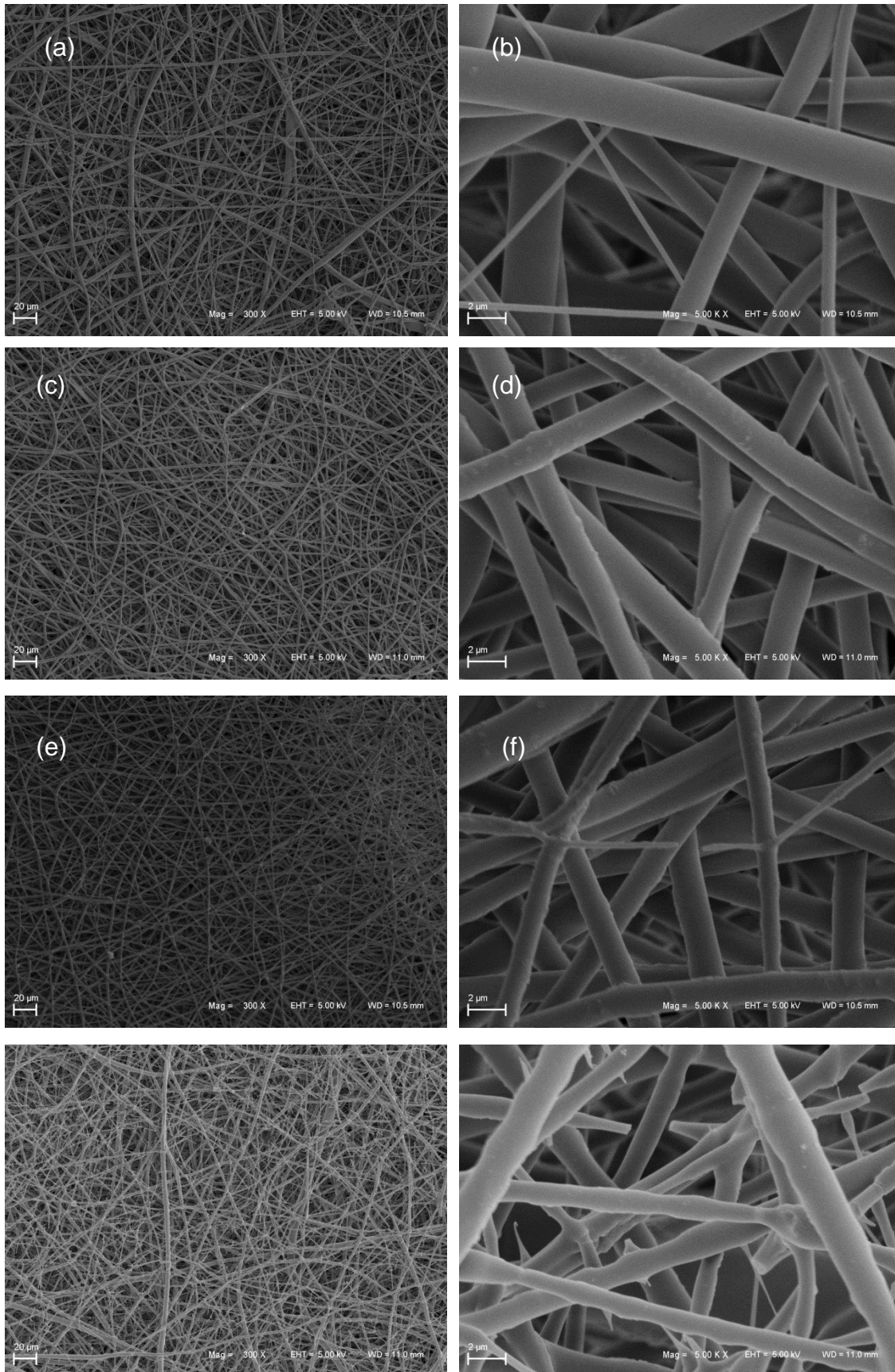


Figura 35. Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT eletrofiado antes e após tratamento UV. (a) e (b) antes do tratamento; (c) e (d), 5 min de tratamento; (e) e (f), 30 min de tratamento; e (g) e (h), 180 min de tratamento.

5.2.3 Discussão da funcionalização UV do PBAT

O espectro UV do PBAT (**Figura 17**) indicou a melhor lâmpada-UV a ser utilizada nos experimentos. As bandas de absorção com um máximo em 245 nm correspondendo às transições $\pi-\pi^*$ da carbonila e do anel aromático e um mínimo em 289 nm correspondendo às transições $n-\pi^*$ da carbonila. A lâmpada escolhida com emissão de fótons nos seguintes comprimentos de onda 237, 239, 248, 254, 265, 269, 275, 280, 289, 296, 303 e 313 nm é apropriada para funcionalização do polímero.

Os mecanismos de ativação ao irradiar com luz UV compostos carbonílicos de ésteres são bem conhecidos fotoquimicamente^{59, 103}. Existem dois tipos principais de reações ao ativar grupamentos carbonílicos: “Norrish tipo I” e “Norrish tipo II”. O mecanismo de fotodegradação do PBAT foi estudado por Kijchavengkul e colaboradores⁸⁵ onde o polímero foi exposto à radiação solar por até oito semanas para avaliar os efeitos da fotodegradação do material no meio ambiente. Os resultados encontrados por esse grupo corroboram com os resultados do presente trabalho, visto que utilizam radiação eletromagnética para fotodegradação do polímero.

Com base nos dados apresentados, sugerem-se dois mecanismos “Norrish tipo I” (**Figura 36**) e “Norrish tipo II” (**Figura 37**) na funcionalização do PBAT em presença de $O_{2(g)}$. É possível observar que os PBAT preparados pelas técnicas de revestimento e de eletrofiliação foram funcionalizados. No entanto, a diferença das técnicas utilizadas em seu preparo conferiu diferentes características ao polímero. Onde se atribuiu maior área superficial ao PBAT eletrofiado, assim como efeito de capilaridade encontrado devido ao aumento da tensão superficial e a grande quantidade de poros presentes na superfície. As mudanças químicas nas superfícies dos polímeros foram mostradas por FTIR-ATR e por XPS, onde foi constatada a presença de grupamentos oxigenados como C=O e C-OH. As alterações físicas do PBAT preparado por revestimento foram importantes para explicar o comportamento anômalo na molhabilidade.

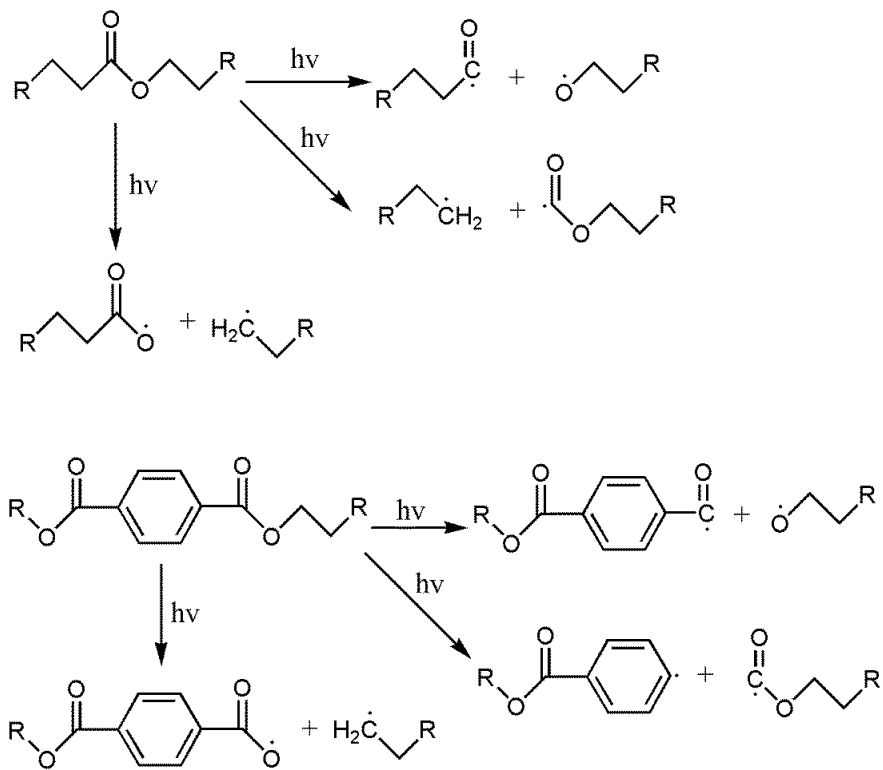


Figura 36. Esquema adaptado das possíveis reações “Norrish tipo I” para o PBAT proposto por Kijchavengkul e colaboradores⁸⁵.

A técnica de eletrofiação está sendo utilizada em diversos estudos na engenharia de tecidos e na liberação controlada de drogas^{28-29, 30, 70-73, 102}. A alteração da molhabilidade dos polímeros para superfícies hidrofílicas mostra forte potencial para utilização como “*scaffold*” em medicina regenerativa.

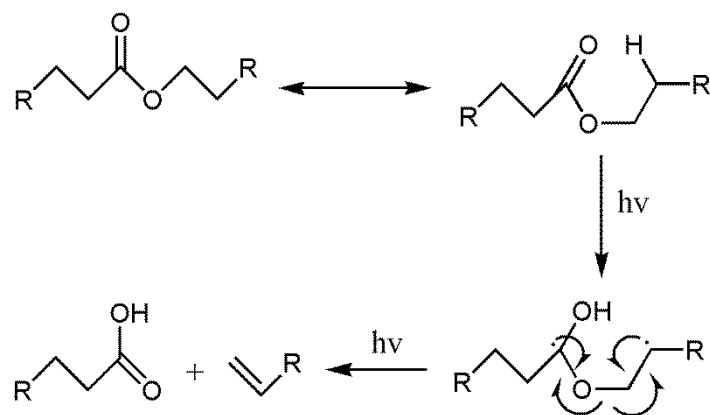
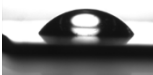





Figura 37. Esquema adaptado das possíveis reações “Norrish tipo II” para o PBAT proposto por Kijchavengkul e colaboradores⁸⁵.

5.3 Funcionalização superficial do polímero biodegradável PVA assistida por radiação VUV.

O resultado do WCA do PVA sem tratamento-VUV (**Tabela 5**) corrobora com a literatura¹⁰⁴. Os resultados de WCA do PVA tem dependência com o tempo de exposição VUV. O WCA diminui à medida que o tempo de irradiação aumenta e modifica as características da molhabilidade da superfície de hidrofílico para superhidrofílico após 30 min de tratamento-VUV.

Tabela 5. WCA das amostras de PVA antes e depois do tratamento com VUV em gás inerte N_{2(g)} utilizando uma lâmpada VUV-D₂.

Tratamento VUV	WCA (°)	
PVA (sem tratamento)	54 ± 2	
PVA (10 min)	42 ± 2	
PVA (20 min)	14 ± 1	
PVA (30 min)	< 10	

Os testes de envelhecimento mostram que a superfície se recupera lentamente ao longo do tempo e se estabiliza em aproximadamente 35° após quase três meses de irradiação-VUV. Esses resultados são dificilmente alcançados utilizando outras técnicas de funcionalização superficial tal como plasma, onde a superfície recupera as características após algumas horas ou dias^{20, 105-107}. A **Figura 38** mostra a dependência do WCA com o tempo de envelhecimento.

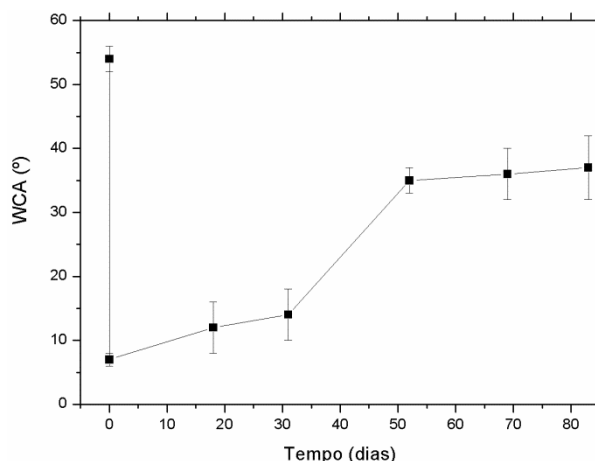


Figura 38. Variação do WCA em função do tempo de envelhecimento em dias das amostras de PVA irradiadas por VUV durante 30 min.

O ambiente químico da superfície de PVA foi investigado utilizando FTIR-ATR e UPS. O espectro de FTIR-ATR do PVA sem tratamento (**Figura 39**) mostra uma banda intensa em $3600-3000\text{cm}^{-1}$ de estiramento O-H¹⁰⁸. Logo abaixo de 3000cm^{-1} , nota-se uma banda de estiramento C-H de alifático¹⁰⁸. Uma banda de dobramento C-O em 1415cm^{-1} também pode ser observada¹⁰⁸. Ao irradiar o polímero com radiação VUV por 30 min nota-se o aparecimento de uma banda de estiramento típico de carbonila¹⁰⁹ em 1705cm^{-1} .

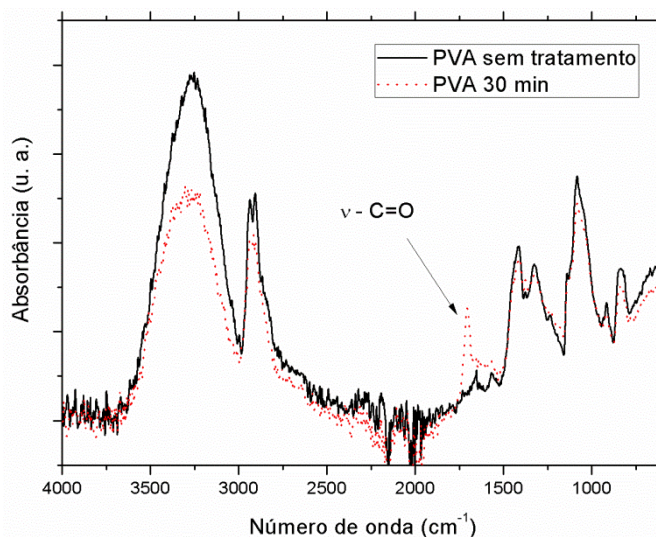


Figura 39. Espectros de FTIR-ATR das amostras PVA não irradiada e irradiada-VUV (30 min) em presença de $\text{N}_2(\text{g})$.

O espectro de UPS do PVA não tratado (**Figura 40**) mostra transições típicas de ligações C-H, C-C e C-O (principalmente C 2p). A banda localizada entre 12 e 21 eV podem ser associadas aos orbitais de C 2s provenientes da cadeia principal do polímero. O espectro de UPS muda rapidamente quando exposto a radiação SR. Um ombro em 3,5 – 3,8 eV, em um minuto de irradiação, mostra uma nova ligação C=C na cadeia polimérica. Após 15 min de irradiação-SR, a ligação C=C desaparece completamente uma banda mais larga que se estende de 8 a 14 eV pode ser associada as ligações C=O e COO enxertados na superfície do polímero¹¹⁰. Inicialmente, o espectro de UPS mostra a geração de ligações carbono-carbono na cadeia principal do polímero e posteriormente promove a oxidação de novas ligações ou radicais presentes na superfície do PVA. Grupos oxigenados como C=O e COO são gerados na superfície do polímero tratado e podem ser associados à mudança da molhabilidade do PVA de hidrofílico para superhidrofílico.

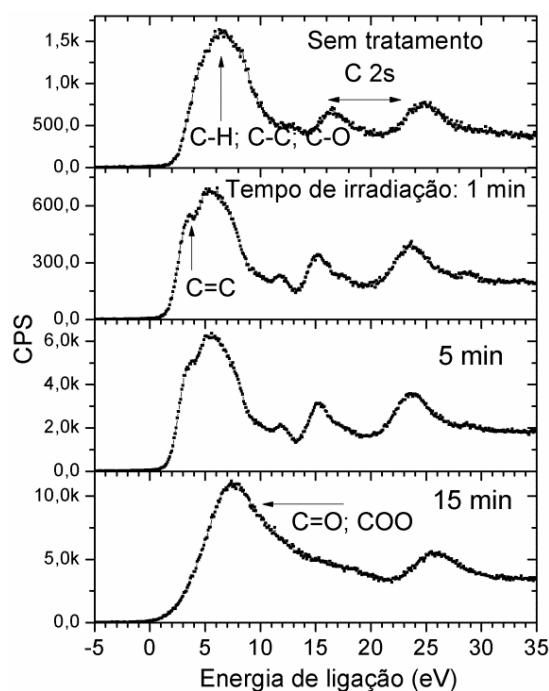


Figura 40. Fotodegradação do PVA medida por UPS no LNLS. Após irradiação, 1atm de oxigênio puro foi introduzido na câmara de UHV para oxidar os filmes irradiados.

A superfície de PVA, antes e depois da irradiação VUV, foi monitorada utilizando perfilometria óptica. A topografia do PVA mostrou uma diferença

significativa antes e depois do tratamento VUV (**Figura 41**). Quando o PVA foi exposto à radiação VUV foi observado à formação de reentrância na superfície. Além disso, a altura máxima do pico diminui e planos são vistos no topo da superfície. A rugosidade da superfície diminui e contribui para hidrofobicidade da superfície (**Tabela 6**).

Tabela 6. Medidas de rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rq) do PVA antes e depois da irradiação VUV, obtida por perfilometria óptica.

Amostras PVA	Ra (μm)	Rq (μm)
Sem tratamento	$69,4 \pm 2,1$	$89,4 \pm 5,2$
30 min	$49,5 \pm 8,9$	$59,2 \pm 9,5$

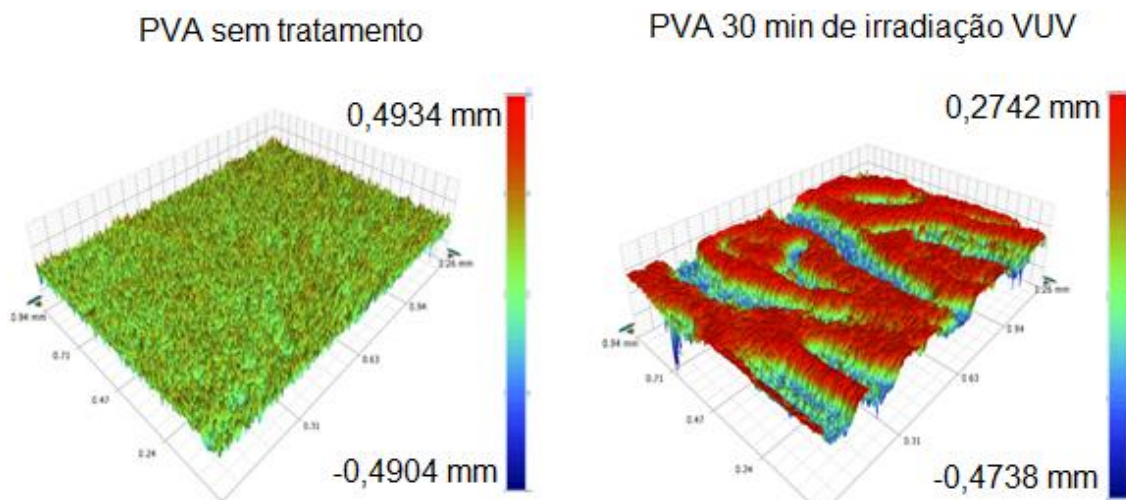


Figura 41. Imagem de perfilometria óptica de filmes de PVA antes (esquerda) e depois (direita) de irradiação VUV por 30 min.

5.4 Fragmentação seletiva de novos materiais poliméricos resistentes e sensíveis a radiação EUV

Poli metacrilatos são bons formadores de filmes e foram sintetizados contendo sais sulfônicos foto resistentes e irradiados em diferentes comprimentos de

onda. As estruturas do homopolímero e do copolímero estudados são apresentadas na **Figura 42**.

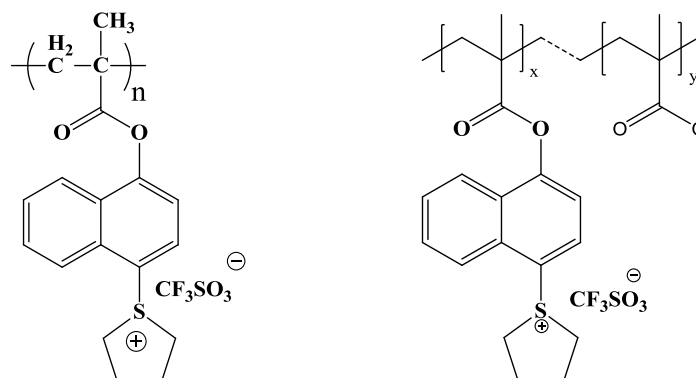


Figura 42. Estrutura dos polímeros MANTMS (esquerda) e MANTMS-MMA (direita).

A **Figura 43** mostra os espectros de NEXAFS do carbono (esquerda) e do oxigênio (direita) e de filmes finos do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA antes da irradiação-SR. Ao analisar os espectros de NEXAFS podem ser vistas as principais contribuições do C 1s, essas contribuições são referentes ao $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (287,7 eV) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,1 eV)¹¹¹⁻¹¹³. O sinal largo em 293,5 eV pode ser atribuído a transição $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ que está sobreposta pelo sinal do $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ ^{111,114}. E um ombro em 284,4 eV correspondendo ao $C\ 1s (C-SO_3) \rightarrow \pi^*$ ¹¹³.

Os espectros do O 1s (**Figura 43** - direita) têm número menor de transições eletrônicas do que o C 1s. Ao perceber as estruturas das moléculas do homopolímero e do copolímero (**Figura 42**), observam-se dois tipos de sítios com oxigênio: um carbonílico e um sulfonado. O pico de menor energia corresponde ao $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{O=C}$ (530,8 eV) e o segundo corresponde a transição $O\ 1s (SO_3) \rightarrow \pi^*_{O=S}$ (533,8 eV)¹¹³. Em aproximadamente 540 e 545 eV temos os picos que podem ser atribuídos as transições $O\ 1s (SO_3) \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$ e $O\ 1s (O=C) \rightarrow \sigma^*_{(O-C)}$, respectivamente¹¹³.

Ao analisar as transições do C 1s, três energias de excitação foram selecionadas: $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).

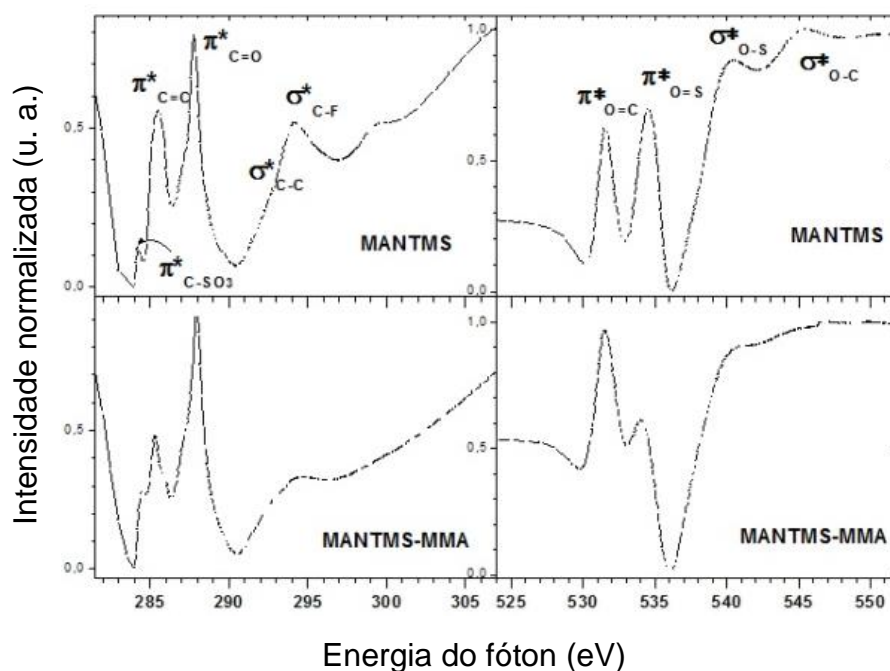


Figura 43. Espectros de NEXAFS do carbono (esquerda) e do oxigênio (direita) sem tratamentos do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA mostrando as principais transições envolvidas.

Os espectros de varredura de XPS do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA mostram quatro sinais que correspondem ao C 1s, O 1s, F 1s e S 2p-2s (**Figura 1** do **Anexo 3**). Foram observados diferentes processos de foto oxidação que dependem do polímero e da energia de excitação utilizada. A **Tabela 1** do **Anexo 3** mostra a composição química calculada a partir dos espectros de XPS para o homopolímero e o copolímero não tratados e tratados. A **Figura 44** mostra a dependência do F 1s e do S 2p conforme os sinais dos espectros de XPS. Ao analisar a **Figura 44** nota-se a diminuição de percentuais do flúor e do enxofre conforme o aumento do tempo de irradiação para o homopolímero MANTMS. Esse feito é evidente quando a energia de excitação corresponde a $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ e contrasta com excitações dos orbitais $\pi^*_{C=O}$ e σ^*_{C-F} .

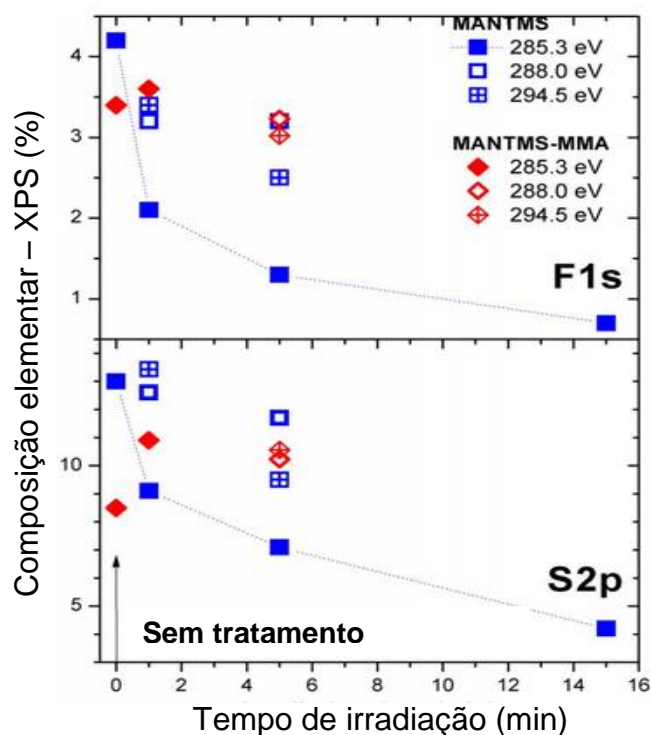


Figura 44. Concentração percentual de flúor e de enxofre por XPS dos polímeros não tratados e irradiados conforme energia de excitação específica. Excitação de energia selecionada para irradiação: $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).

O homopolímero MANTMS não tratado mostra um sinal correspondente à contribuição de alifático e de aromático (C-C/C-H), C-O, COO e CF_3 (**Figura 45**). Após 1 min de irradiação em excitação de $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV), os sinais do CF_3 e do COO quase desaparecem, enquanto que a contribuição C-O foi fortemente afetada pela radiação SR em energia de excitação de 285,3 eV. Essa perda de flúor e de grupos sulfonados foi observada em estudos prévios em energia de excitação 103,5 eV³⁸⁻³⁹. Já o copolímero MANTMS-MMA resiste à irradiação com uma taxa de perda de grupos de flúor e de enxofre menor para todas as energias de excitação estudadas (**Figura 44**).

Os espectros de alta resolução de XPS mostram que quando excitados a 288,0 eV ($C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$) ou 294,5 eV ($C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$) a perda de grupos fluorados e de enxofre é muito menor do que em energia de excitação de 285,3 eV (**Figura 45** e **Tabela 1** do **Anexo 3**). A **Figura 45** e a **Tabela 7** mostram que após 1 min de

irradiação em energias de excitação correspondentes as transições $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$, os espectros de alta resolução de XPS não sofrem mudanças importantes. Não obstante, existe uma diminuição da intensidade do sinal do CF_3 e do COO após irradiação de 288,0 e 294,5 eV (**Tabela 7**). A **Tabela 7** mostra que após 1 min de excitação em 285,3 eV quase nenhum sinal de CF_3 pode ser quantificado e a energia de ligação COO diminui para 288,0 eV (**Figura 45**) possivelmente por se tratar de uma nova funcionalidade, assim como a adição de uma ligação C=O. **Tabela 7** mostra a quantificação do F 1s e do S 2p a partir dos espectros de alta resolução de XPS. Em energia de excitação de 285,3 eV, a intensidade do sinal de F 1s e S 2p diminui 50 e 30%, respectivamente após 1 min de irradiação comparando a composição dos elementos medidos para um filme não tratado. Em 288,0 e 294,5 a diminuição da intensidade do sinal para F 1s e S 2p é muito menor e em particular, para o S 2p em energia de excitação de 294,5 eV quase não se alterou. O homopolímero MANTMS claramente sofre um efeito seletivo da quebra da cadeia em energias de excitação correspondente a transição $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV) e ocorre uma importante cisão no grupo éster que por conseguinte forma uma ligação C=O, e esse processo acaba por induzir a perda de flúor e de grupos sulfonados.

A **Figura 46** mostra os espectros do homopolímero NEXAFS após irradiação de três energias de excitação escolhidas em diferentes tempos de irradiação. A energia de excitação de 285,3 eV, onde o elétron é promovido do orbital do C 1s para o orbital antiligante $\pi^*_{C=C}$, em 1 min esse sinal quase desaparece (**Figura 46**). Esse comportamento também foi observado para os tempos de 5 e 15 min de irradiação SR, o que mostra um processo eficiente de dissociação e reorganização da estrutura polímero após energia de dissociação de 285,3 eV (**Figura 2 do Anexo 3**). O grupo triflato é afetado e nenhum sinal do C 1s da transição $C-SO_3 \rightarrow \pi^*$ é observado após irradiação SR.

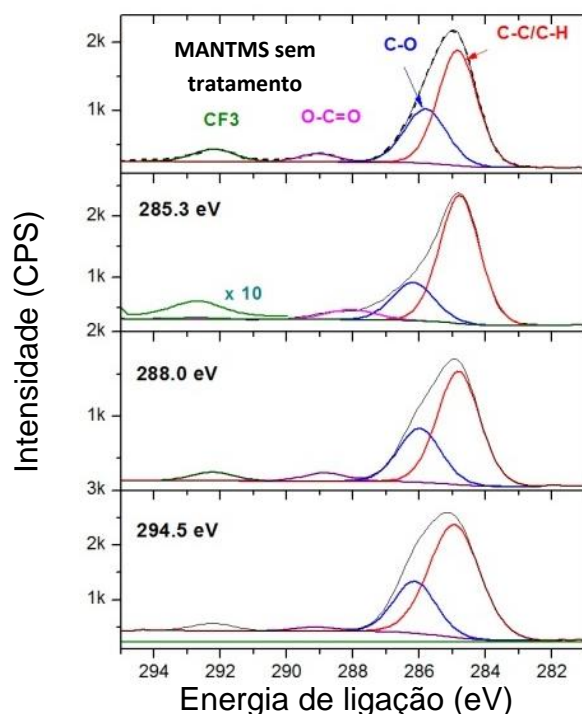


Figura 45. Espectros de XPS de alta resolução do homopolímero MANTMS antes e depois da irradiação SR de 1 min em diferentes energias de excitação: $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).

Tabela 7. Espectros de alta resolução de C 1s (preparados a partir da **Figura 45**) para homopolímero MANTMS não irradiado e irradiado em três energias de excitação. A tabela também mostra diminuição nos sinais F 1s e S 2p calculados a partir dos espectros de varredura para filmes irradiados comparando com o homopolímero não irradiado. Tempo de irradiação de 1 min.

E_e (eV)	Composição dos grupos funcionais (%)					Diminuição da intensidade do sinal (%) ^a	
	CF ₃	O-C=O	C=O	C-O	C-C/C-H	F 1S	S 2p
Não tratado	6,8	4,2	-	30,0	59,0	-	-
285,3	-	5,5	12,7	25,4	56,4	50,0	30,0
288,0	4,6	4,5	-	29,3	61,6	23,8	3,0
294,5	3,8	2,1	-	26,1	68,0	19,0	~0

^a Diminuição do sinal da intensidade (%) calculada a partir dos espectros de varredura de XPS após irradiação comparado com o polímero não tratado (**Tabela 1** do **Anexo 3**)

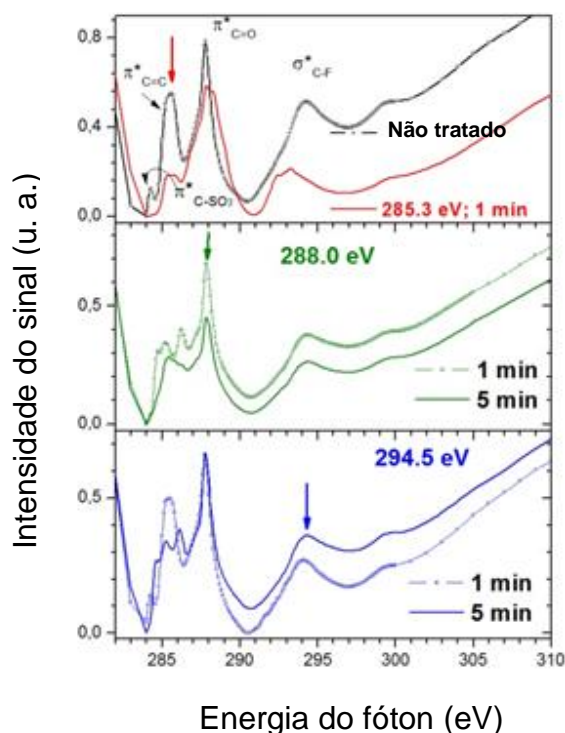


Figura 46. Espectros de NEXAFS do C 1s do homopolímero MANTMS não tratados e tratados em diferentes tempos. A energia de excitação utilizadas segue as seguintes transições: C 1s \rightarrow $\pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); C 1s \rightarrow $\pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e C 1s \rightarrow σ^*_{C-F} (294,5 eV).

Ao analisar o pico das transições $\pi^*_{C=O}$ (**Figura 46**) pode-se observar seu alargamento em relação ao homopolímero não tratado, isso indica uma modificação importante do ambiente químico do grupamento éster. Um ombro em energia de transição de $\pi^*_{C=O}$ que aparece após 1 min de irradiação em aproximadamente 286,8 eV pode ser atribuído a transição σ^*_{C-H} ¹¹⁵ ou grupos carbonílicos que tem energia de transição de 287,0 eV¹¹⁷. As transições em relação ao C1s_(C=O) \rightarrow $\pi^*_{(C=O)}$ originalmente encontrados em 287,8 eV são encontrado deslocados 0,4 eV em maior energia, isso indica um ambiente mais eletronegativo em relação ao grupo éster original¹¹⁶. Mudanças similares nas energias correspondentes a transição $\pi^*_{C=O}$ também são encontrados em compostos ureia e uretano onde essa transição envolvendo ureia é 0,5 eV menor do que encontrado em uretano¹¹⁶. As transições σ^*_{C-F} (294,5 eV) quase desaparecem e o espectro mostra as transições σ^*_{C-C} que estavam sendo sobrepostas. Esse resultado corrobora com os resultados

encontrados nos espectros de XPS (**Figura 45**) onde as ligações CF_3 e COO desaparecem ao serem irradiadas com energia de 285,3 eV.

A **Figura 46** correspondente às energias de excitação de 288,0 e 294,5 eV mostram diferença na excitação $\pi^*_{\text{C=O}}$ e $\sigma^*_{\text{C-F}}$. A transição $\sigma^*_{\text{C-F}}$ (294,5 eV) quase não muda após 5 min de irradiação SR. A excitação direta de $\pi^*_{\text{C=O}}$ diminui a intensidade do $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$, no entanto, mesmo após 5 min de irradiação a posição do pico em 287,8 eV não muda, isso indica que a funcionalidade do COO presente na superfície permanece igual ao polímero não tratado. Ao excitar em 288,0 eV e 294,5 eV a ligação dupla carbono-carbono é menos afetada do que quando excitadas na energia correspondente a excitação $\pi^*_{\text{C=C}}$ (**Figura 46** em 285,3 eV). Ao irradiar em 294,5 eV, a energia da carbonila é preservada e a $\pi^*_{\text{C=C}}$ é afetada somente após 5 min de irradiação SR. Esses resultados indicam que a excitação com energia corresponde a carbonila e o grupo C-F não afeta significativamente o grupo triflato.

Os resultados do NEXAFS do $\text{O } 1s$ correspondendo ao homopolímero MANTMS após irradiação (**Figura 47**) e mostram a fotofragmentação depende da energia de excitação utilizada. O espectro NEXAFS do oxigênio mostra a seletividade de forma mais clara do que os espectros NEXAFS do carbono. Como se pode ver na **Figura 47**, a excitação de 285,3 eV modificou o formato e a posição do pico no espectro e sugerem uma modificação drástica da superfície química após 1 min de irradiação. Um aumento de 0,3-0,4 eV indica uma mudança significativa na transição $\text{O}1s(\text{O}=\text{C}) \rightarrow \pi^*_{\text{O}=\text{C}}$ e um forte decréscimo no sinal do grupo sulfonado [$\text{O}1s(\text{SO}_3) \rightarrow \pi^*_{\text{O}=\text{S}}$]. As mudanças nas transições $\pi^*_{\text{O}=\text{C}}$ estão próximas daquelas medidas por Ishii e colaboradores quando estudaram os ácidos propiônico e acrílico (531,5 eV) ¹¹⁷. Nesse mesmo estudo, o autor observa a transição $\text{O}1s(\text{O}=\text{C}) \rightarrow \pi^*_{\text{O}=\text{C}}$ com energia de 532,1 eV para o ácido propanoico. Neste estudo, pode-se assumir a dissociação da ligação dupla do grupo funcional fenil após excitação seguida pela oxidação dos radicais na atmosfera formados quando o oxigênio foi introduzido na câmara de UHV. Em câmaras com atmosfera inerte, os radicais formados pelos raios X são mais estáveis. No entanto, quando a atmosfera é saturada de oxigênio, os radicais podem reagir formando peróxidos e hidroperóxidos que aceleram a taxa de degradação por meio da radiação ¹¹⁸.

Um novo sinal em 529,5 eV mostra um ambiente menos eletronegativo.

Os picos atribuídos as transições $O1s(SO_3) \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$ e $O1s(O=C) \rightarrow \sigma^*_{(O-C)}$ também são afetados e um novo sinal provavelmente de uma transição $O1s \rightarrow \sigma^*_{(O=C)}$ aparece no espectro. A perda de grupos sulfonados é confirmada pelos resultados do polímero após irradiação. A mudança da superfície após 1 min de irradiação a 285,3 eV foi suficiente para modificar a composição química da superfície. A irradiação do polímero em longos períodos de 5 e de 15 min produz um espectro similar ao O 1s com 1 min de irradiação SR (**Figura 3 do Anexo 3**). Já quando se percebe excitações a 288,0 eV e a 294,5 eV (**Figura 47**) nota-se que a oxidação do polímero mantém o grupamento carboxila após 1 min de irradiação SR. Excitação dos orbitais $\pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e σ^*_{C-F} (294,5 eV) quase preserva a estrutura química original da superfície em relação ao grupos funcionais oxigenados e corroboram com os resultados do C 1s mostrado na **Figura 46**.

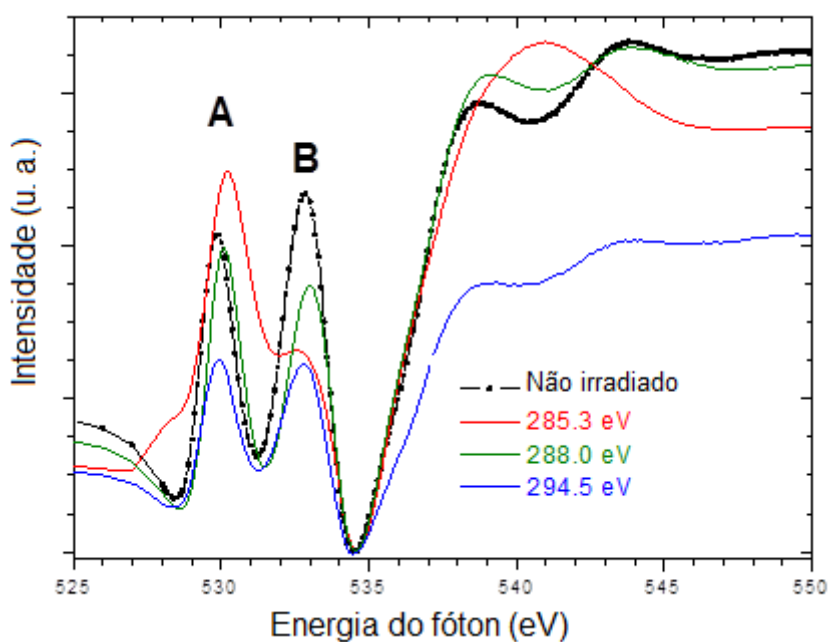


Figura 47. Espectros de NEXAFS do O 1s do homopolímero MANTMS não tratados e tratados. Tempo de irradiação de 1 min. A energia de excitação utilizada segue as seguintes transições: $C 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).

Ao olharmos os espectros (**Figura 48**), nota-se que o copolímero é mais resistente do que o homopolímero ao ser exposto à radiação SR. Enquanto que o MANTMS sofre a perda de flúor e de grupos sulfonados com o aumento do tempo de irradiação, o MANTMS-MMA mostra um pequeno decréscimo no grau de fotodegradação.

Os espectros de NEXAFS mostram alta estabilidade do copolímero (**Figura 48**). Em energias de excitação de 285,3 eV um forte decréscimo no sinal correspondente a transição $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$, no entanto não se observa esse comportamento para as transições $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ durante irradiação SR. Na **Figura 48**, para as energias de irradiação de 288,0 e 294,5 eV nota-se que as energias de excitação $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ são preservadas. Em trabalhos prévios, a hipótese de um rearranjo durante a irradiação que mantém praticamente intacto os grupos sulfonados S-C e SO_x^{39} . O processo deve ser semelhante ao ocorrido no MANTMS-MMA.

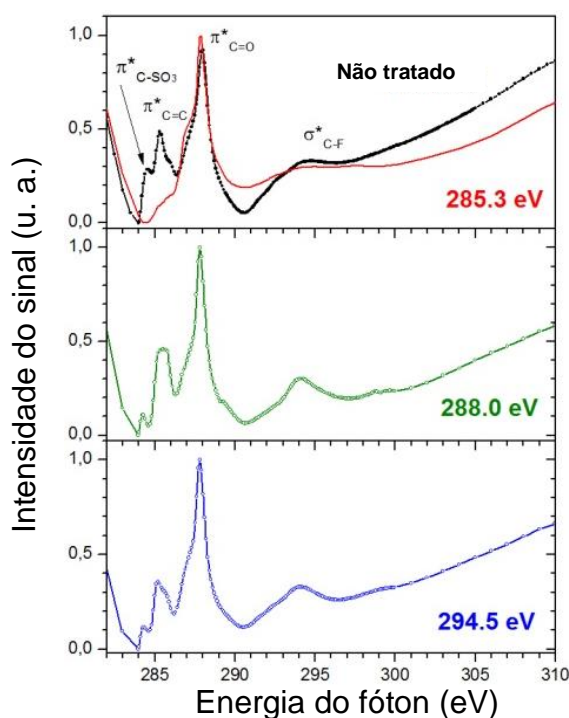


Figura 48. Espectros de NEXAFS do C 1s do copolímero MANTMS-MMA não tratados e tratados em 5 min de tratamento. A energia de excitação utilizadas segue as seguintes transições: $C 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV).

Os espectros de NEXAFS do O 1s do copolímero podem ser vistos na **Figura 49**. Os resultados indicam que para irradiação a 285,3 eV os grupos sulfonados ($O\ 1s(SO_3) \rightarrow \pi^*_{O=S}$) diminuíam sua intensidade excitados a baixas energias, comportamento similar foi observado para o homopolímero MANTMS, no entanto para o copolímero MANTMS-MMA foi necessário um tempo de 5 min de irradiação e os sinais das transições dos orbitais sigma se mantêm após 5 min de irradiação. Esse resultado contrasta com o homopolímero irradiado a 1min onde se observou uma mudança da superfície oxidada comparando-se com o filme não irradiado (**Figura 46**). Não foram detectadas mudanças importantes nos espectros quando da utilização das energias referentes às transições $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$. Cabe salientar que o tempo de irradiação SR foi de 5 min e mesmo em tempos de irradiação SR maiores o copolímero pode dissipar a energia de excitação de forma eficiente, logo a fotodegradação não seria possível. O mesmo tempo foi necessário para conduzir modificações nos sinais das transições $O\ 1s(SO_3) \rightarrow \sigma^*_{(O-S)}$ e $O\ 1s(O=C) \rightarrow \sigma^*_{(O-C)}$. Mesmo utilizando tempos elevados de irradiação SR de 5 min, o copolímero MANTMS-MMA foi capaz de dissipar a energia de forma eficiente sem fotodegradação.

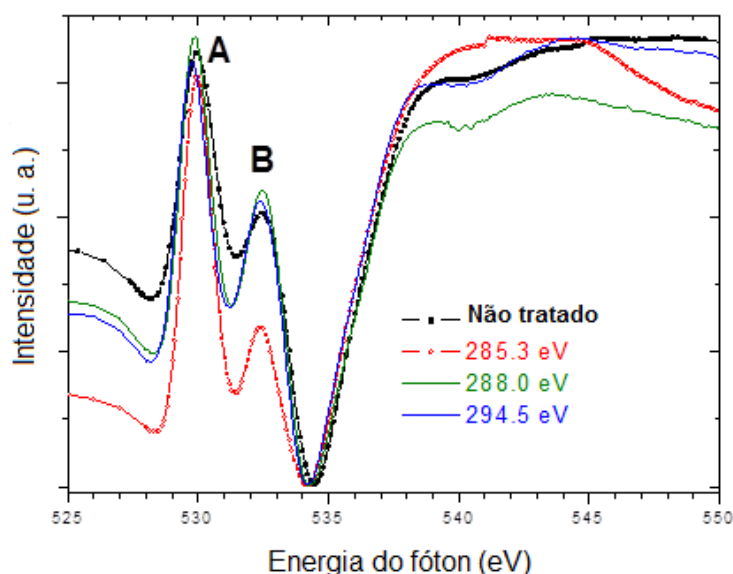


Figura 49. Espectros de NEXAFS do O 1s do copolímero MANTMS-MMA não tratados e tratados em diferentes energias de excitação. As energias de excitação utilizadas seguem as seguintes transições: $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV); $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (288,0 eV) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (294,5 eV). Tempo de irradiação de 5 min.

Os resultados apresentados nas Figuras 47 e 49 são resumidos na tabela 8 onde pode ser observada a seletividade da excitação. Quando a energia da radiação é localizada nos anéis aromáticos (C=C) a fragmentação dos polímeros é evidente no aumento da relação A/B. Mas quando a excitação é localizada numa ligação éster (C=O) ou no grupo triflato (C-F), os polímeros se mostraram altamente resistentes à radiação SR.

Tabela 8. Efeito da energia de excitação seletiva e tempo de irradiação dos filmes finos do homopolímero MANTMS na razão do sinal A/B da borda NEXAFS O-K. (ver **Figura 47 e 49**)

Ee (eV)	Tempo de Irradiação (min)	Razão da borda NEXAFS O-K	
		$A(O1s(O=C) \rightarrow \pi^*_{O=C}) / B(O1s(SO_3) \rightarrow \pi^*_{O=S})$	
		Homopolímero MANTMS	Copolímero MANTMS-MMA
Não tratado	--	0.9	1.57
285.3	1	1.9	1.6
	5	2.2	2.6
288.0	1	1.15	--
	5	1.3	1.5
294.5	1	1.0	--
	5	1.0	1.5

Testes litográficos já foram realizados em estudos prévios utilizando polímeros similares, tais como o homopolímero MAPDST e o copolímero

MAPDST-MMA e mostraram potencial para utilização em litografia EUV³⁹.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta resultados que mostram que metodologias somente baseadas no uso de radiação eletromagnética (UV, VUV ou SR) podem ser utilizadas eficientemente para modificar as propriedades químicas superficiais de diversos tipos de polímeros.

Os resultados obtidos com o polímero biodegradável PBAT preparado pelas técnicas de revestimento e de eletrofunção indicam que a funcionalização superficial do polímero foi realizada com sucesso. Onde diferentes tempos de tratamento UV possibilitaram a inserção de grupos polares oxigenados a partir dos radicais formados na superfície, alterando a molhabilidade para regiões de maior hidrofiliabilidade. As análises espectroscópicas permitiram avaliar os tipos de reações fotoquímicas envolvidas. Para tanto, as reações principais identificadas foram Norrish Tipo I e II na formação dos radicais na superfície. As fibras formadas conferiram ao polímero maior rugosidade inicial, entretanto, após funcionalização da superfície pode-se identificar uma característica de capilaridade permitido pelo elevado número de poros do material. Ao compararmos as técnicas de preparo do polímero foram evidenciadas diferenças significativas nas características físicas e químicas do PBAT.

Esses resultados indicam que ambos os materiais são capazes de exercer funções como “scaffold” na engenharia de tecidos, no entanto por possuir maior área superficial e efeito de capilaridade após tratamento UV conforme a grande quantidade de poros, o polímero de PBAT preparado por eletrofunção se mostra mais promissor para esse fim, visto que possivelmente permitiria maior interação da célula com a matriz, assim como um transporte metabólico mais eficiente.

A molhabilidade do polímero biodegradável PVA apresentou dependência de acordo com o tempo de irradiação VUV utilizado. Após tratamento VUV, a molhabilidade da superfície é alterada de hidrofílica para superhidrofílica. Ao utilizar radiação VUV com comprimentos de onda menores que 200 nm a cadeia polimérica foi facilmente rompida produzindo radicais que foram posteriormente oxidados. Esses resultados mostram a versatilidade da radiação eletromagnética

frente a outras técnicas na modificação superficial de polímeros, visto que se pode trabalhar com o comprimento de onda adequado para cada material.

As técnicas espectroscópicas de UPS e de FTIR-ATR foram utilizadas para identificar as mudanças no ambiente químico do PVA. Em períodos curtos de tratamento com radiação SR foi possível identificar a presença de dupla ligação carbono-carbono na cadeia principal, no entanto com o aumento do tempo de tratamento, essa dupla ligação já não mais existe e a inserção de grupamento oxigenados (C=O e COO) é evidenciada. As amostras mesmo após oitenta dias do tratamento apresentaram molhabilidade inferior ao PVA não tratado, mostrando que essa técnica é capaz de preservar as características do tratamento após longos períodos de tempo.

Os polímeros MANTMS e MANTMS-MMA irradiados com radiação SR possuem diversos grupos sensíveis à radiação tais como tetraidrotiofeno, grupos trifluormetanosulfonato, bem como outros sítios capazes de absorver energia. Quando utilizados energia de excitação referente à transição $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$, a dupla ligação carbono-carbono do grupo fenil levam à formação de novos grupos ésteres após oxidação, bem como à perda simultânea de C-F e de SO_x .

O tempo de irradiação foi decisivo para a perda do flúor e de grupos sulfonados ao se utilizar energia de excitação apropriada. Entretanto, quando utilizado energia para excitar os orbitais $C1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ não foram anotadas mudanças significativas na superfície do homopolímero.

Ao utilizar energias de excitação correspondente à transição $\pi^*_{C=O}$ e σ^*_{C-F} o ambiente químico é preservado. O copolímero apresenta resistência à radiação, possivelmente devido à presença do grupo metacrilado em sua estrutura que possibilitou a dissipação da energia de forma eficiente e evitou a fotodegradação.

Esses resultados são importantes para escolha de grupos funcionais adequados, assim como a energia de excitação correspondente para uma funcionalização seletiva do polímero por EUVL.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moghadamzadeh, H., Rahimi, H., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A. R.; Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, 32, 70-75.
2. Eifert, A., Petit, J., Baier, T., Bonaccorso, E., Hardt, St.; Inscribing wettability gradients onto polymer substrates with different stiffness using corona discharge in point-to-plane geometry. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 330, 104-110.
3. Peyroux, J., Dubois, Marc., T, Eric., Petit, E., Flahaut, D.; Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma). *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 315, 426-431.
4. Siau, S., Vervaet, A., Calster, A. V., Swennen, I., Schacht, E.; Influence of wet chemical treatments on the evolution of epoxy polymer layer surface roughness for use as a build-up layer. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 237, 457-462.
5. Dong, H., Bell, T.; State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. *Surf. Coat. Tech.* **1999**, 111(1), 29-40.
6. López-Pérez, P. M., da Silva, R. M. P., Sousa, R. A. Pashkuleva, I., Reis, R. L.; Plasma-induced polymerization as a tool for surface functionalization of polymer scaffolds for bone tissue engineering: An in vitro study. *Acta. Biomater.* **2010**, 6(9), 3704-3712.
7. Delplanque, A., Henry, E., Lautru, J., Leh, H., Buckle, M., Nogues, C.; UV/ozone surface treatment increases hydrophilicity and enhances functionality of SU-8 photoresist polymer. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 314, 280-285.
8. Truica-Marasescu, F., Pham, S., Wertheimer, M. R.; VUV processing of polymers: Surface modification and deposition of organic thin films. *Nucl. Instrum. Meth. B.* **2007**, 265(1), 31-36.
9. Nazmov, V. P., Pindyurin, V. F.; Investigation of radiation-induced surface temperature of thick polymer layers under influence of synchrotron radiation. *Nucl. Instrum. Meth. B.* **2000**, 170(3-4), 369-374.

10. Farris, S., Pozzoli, S., Biagioni, P., Duó, L., Mancinelli, S., Piergiovanni, L.; The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review. *Polymer*. **2010**, 51(16), 3591-3605.
11. Chander, S., Ray, A.; Flame impingement heat transfer: A review. *Energ. Convers. Manage.* **2005**, 46(18-19), 2803-2837.
12. Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P.; Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta B*. **2006**, 61(1), 2-30.
13. Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., van der Mullen, J.; Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim. Acta B*. **2002**, 57(4), 609-658.
14. Denes, F. S., Manolache, S.; Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer Science. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29 (8), 815-885.
15. Bárdos, L., Baránková, H.; Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*. **2010**, 518 (23), 6705-6713.
16. Wise, S. G.; Waterhouse, A.; Komdyurin, A.; Bilek, M. M.; Weiss, A. S. *Plasma-based biofunctionalization of vascular implants. Nanomedicine-UK*. **2012**, 7, 1907-1916.
17. Bélard, L.; Epailard, F. P.; Dole, P.; Avérous, L. Plasma-polymer coatings onto different biodegradable polyesters surfaces. *Eur. Polym. J.* 2013. 49. 882-892.
18. Chan, C-M.; *Polymer Surface Modification and Characterization*; Carl Hanser Verlag: Estados Unidos, **1994**, p. 18.
19. Zhao, Y.; Yeung, K. W. K.; Chu, P. K. Functionalization of biomedical materials using plasma and related technologies. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 310, 11-18.
20. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, C. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255 (7), 3965-3971.
21. Bilek, M. M. M. Biofunctionalization of surfaces by energetic ion implantation: Review of progress on applications in implantable biomedical devices and antibody microarrays. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 3-10.
22. Martino, S.; D'Angelo, F.; Armentano, I.; et al. Stem cell-biomaterial interactions for regenerative medicine. *Biotechnol. Adv.* **2012**, 30, 338-351.
23. Williams, D. F. On the nature of biomaterials. *Biomaterials*, **2009**, 30, 5897-5909.

24. Furth, M. E.; Atala, A.; Van Dyke, M. E. Smart biomaterials design for tissue engineering and regenerative medicine. *Biomaterials*, **2007**, 28, 5068-5073.
25. Armentano, I.; Dottori, M.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Kenny, J. M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 2126-2146.
26. Hutmacher, D. W. Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues-state of the art and future perspectives. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2001**, 12(1), 107-24.
27. Liu, X. H.; Holzwarth, J.M.; Ma, P.X. Functionalized Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds for Tissue. *Engineering. Macromol. Biosci.* **2012**, 12(7), 911.
28. Lim, S. H.; Mao, H. Q. Electrospun scaffolds for stem cell engineering. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2009**, 61(12), 1084-96.
29. Chahal, S.; Hussain, F. S. J.; Yusoff, M. M. Characterization of modified cellulose (MC)/ poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers for bone tissue engineering. *Procedia. Engineering.* **2013**, 53, 683-688.
30. Hasan, A.; Memic, A.; Annabi, N.; Hossain, M.; Paul, A.; Dokmeci, M. R.; Dehghani, F.; Khademhosseini, A. Electrospun scaffolds for tissue engineering of vascular grafts. *Acta. Biomater.* **2014**, 10(1), 11-25.
31. Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft. Matter.* **2008**, 4, 224-240.
32. Li, X-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1350-1368.
33. Correia, D. M.; Ribeiro, C.; Sencadas, V.; Botelho, G.; Carabineiro, S. A. C.; Gomes Ribelles, J. L.; Lanceros-Méndez, S. Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly(vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability. *Prog. Org. Coat.* **2015**, 85, 151-158.
34. Chen, H.; Yuan, L.; Song, W.; Wu, Z.; Li, D. Biocompatible polymer materials: Role of protein–surface interactions. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1059-1087.
35. Wu, B. Photomask plasma etching: A review. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **2006**, 24(1), 1-15.

36. Saile, W. Introduction: LIGA and Its Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co:Weinheim. **2009**, p. 1-9.
37. Saathof, R.; Schutten, G. J. M.; Spronck, J. W.; Munnig S. R. H. Design and characterisation of an active mirror for EUV-lithography. *Precision. Engineering.* **2015**, 41, 102-110.
38. Satyanarayana, V. S. V.; Kessler, F.; Singh, V.; Scheffer, F. R.; Weibel, D. E.; Ghosh, S.; Gonsalves, K. E. Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials: Iterative Synthesis and Their EUV Fragmentation Studies. *Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, 6, 4223-4232.
39. Singh, V.; Satyanarayana, V. S. V.; Batina, N.; Reyes, I. M.; Sharma, S. K.; Kessler, F.; Scheffer, F. R.; Weibel, D. E.; Ghosh, S.; Gonsalves, K. E. Performance evaluation of non chemically amplified negative tone photoresists for e-beam and EUV lithography. *J. Micro-Nanolith. Mem.* **2014**, 13 (4).
40. Jain, I. P.; Agarwal, G. Ion beam induced surface and interface engineering. *Surf.Sci. Rep.* **2011**, 66, 77-172.
41. Sioshansi, P., Tobin, E. J. Surface treatment of biomaterials by ion beam processes. *Surf. Coat. Tech.* **1996**, 83(1-3), 175-182.
42. Choi, W. K. Superhydrophilic polymer surface modification by low energy reactive ion beam irradiation using a closed electron Hall drift ion source. *Surf.Coat.Tech.* **2007**, 201, 8099-8140.
43. Bhattacharya, A.; Misra, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 767-814.
44. Wang, S.; Li, J.; Suo, J.; Luo, T., Surface modification of porous poly(tetrafluoraethylene) film by a simple chemical oxidation treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256(7), 2293-2298.
45. Kawaguchi, K.; Ikeda, H.; Sakai, D.; Funatsu, S.; Uraji, K.; Yamamoto, K.; Suzuki, T.; Harada, K.; Nishii, J. Accelerated formation of sodium depletion layer on soda lime glass surface by corona discharge treatment in hydrogen atmosphere. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 300, 149-153.
46. Sadeghnejad, A.; Aroujalian, A.; Raisi, A.; Fazel, S. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surf. Coat. Tech.* **2014**, 245, 1-8.

47. Wolf, A. R. *Plastic Surface Modification: Surface Treatment, Decoration, and Adhesion*; Hanser Publications: Cincinnati, **2010**, p. 13.
48. Kessler, F.; Marconatto, L.; Rodrigues, R. S. B.; Lando, G. A.; Schrank, A.; Vainstein, M. H.; Weibel, D. E. Biodegradation improvement of poly(3-hydroxy butyrate) films by entomopathogenic fungi and UV-assisted surface functionalization. *J. Photochem. Photobiol. B*. **2014**, 130, 57-67.
49. Weibel, E. D.; Michels, A. F.; Horowitz, F.; Cavaleiro, R. S.; Mota, G. V. S. Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin. Solid. Films*. **2009**, 517, 5489-5495.
50. Kessler, F.; Funcionalização superficial de materiais poliméricos induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos. 131 p. Dissertação de Mestrado em Química, UFRGS, Porto Alegre, **2010**.
51. Zhuo, J.; Sun, G. Light-induced surface graft polymerizations initiated by an anthraquinone dye on cotton fibers. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 112, 158-164.
52. He, D.; Susanto, H.; Ulbricht, M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Prog. Polim. Sci.* **2009**, 34(1), 62-98.
53. Vieira, K. M. Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto)eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso. 175 p. Tese de Doutorado em Ciências – Química, UFMG, Belo Horizonte, **2011**.
54. Ultraviolet (UV) Radiation, Broad Spectrum and UVA, UVB, and UVC. The National Toxicology Program. The National Institute of Environmental Health Sciences. U.S. Department of Health and Human Services.
55. Phillips, R. *Sources and applications of ultraviolet radiation*. Academic Press Inc: Londres, **1983**, p.185.
56. Stülp, S.; de Carvalho, L. M. Aplicação de fotólise em alimentos. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, 7(1), 278-291.
57. Gray, H. R. *Chemical bonds: an introduction to atomic and molecular structure*. University Science Books: Estados Unidos da América, **1994**, p. 21.
58. Benvenutti, E. V. *Química inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos*. Editora da UFRGS: Porto Alegre, **2006**, p. 32-36.
59. Wardle, B. *Principles and applications of photochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd: Padstow, **2009**, p. 9.
60. Barltrop, J. A.; Coyle, J. D. *Principles of photochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd: Bristol, **1987**, p. 15.

61. Guillet, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge Press, **1987**, p. .
62. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning: São Paulo, **2010**, p. 367.
63. Ossorio, R. P. A. *Reacciones moleculares y fotoquímica*. Editorial Alhambra: Madri, **1975**, p. 57.
64. Yang, M. R.; Chen, K. C.; Tsai, J. C.; et al. The antibacterial activities of hydrophilic-modified nonwoven PET. *Mater. Sci. Eng.* 2002. 20. 167-173.
65. Larsson, A.; Ekblad, T.; Andersson, O.; Liedberg, B. Photografted poly(ethylene glycol) matrix for affinity interaction studies. *Biomacromolecules*. **2002**, 8, 287-295.
66. Cen, L.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 85, 129-137.
67. Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C*. **2005**, 101, 174-201
68. Muragan, R.; Ramakrishna, S. Nano-Featured Scaffolds for Tissue Engineering: A Review of Spinning Methodologies. *Tissue. Eng.* **2006**, 12(3), 435-447.
69. Portela, P. M. D. Montagem e automatização de um sistema de *electrospinning*. 13 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores, Universidade do Minho, Portugal, **2010**.
70. Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Acs. Sym. Ser.* **2006**. R89-R106.
71. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotech. Adv.* **2010**, 28 (3), 325-347.
72. Yang, D-J.; Zhang, L-F.; Xu, L.; Xiong, C-D.; Ding, J.; Wang, Y. Z. Fabrication and characterization of hydrophilic electrospun membranes made from the block copolymer of poly(ethylene glycol-co-lactide). *J. Biomed. Mater. Res. A*. **2007**, 82 A (3), 680-688.
73. Zhang, Y. Z.; Venugopal, J.; Huang, Z-M.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. Characterization of the Surface Biocompatibility of the Electrospun PCL-Collagen Nanofibers Using Fibroblasts. *Biomacromolecules*. **2005**, 6, 2583-2589.

74. Cheng, T-S.; Lee, H-Y.; Lee, C-T.; Chen, H.; Lin, H-T. Preparing an acrylic ester copolymer as an ultra thick negative photo resist. *Mater. Lett.* **2003**, 57 (29), 4578-4582.
75. Cheng, T-S.; Wu, M-H.; Weng, W-S.; Chen, H. Synthetic study and material applications for a positive photo resist of the acrylic series. *Mater. Lett.* **2002**, 57(3). 753-760.
76. Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Lathiotakis, N. N.; Georgiadou, D. G.; Vasilopoulou, M.; Argitis, P. Theoretical study on the electronic structure of triphenyl sulfonium salts: Electronic excitation and electron transfer processes. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 601(0), 63-68.
77. Wang, Mingxing.; Gonsalves, K. E.; Rabinovich, M.; Yueh, W.; Roberts, J. M. Novel anionic photo acid generators (PAGs) and corresponding PAG bound polymers for sub-50 nm EUV lithography. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1669-1706.
78. Skurat, V. Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **2003**, 208, 27-34.
79. Chagas, G.; Satyanarayana, V. S. V.; Kessler, F.; Belmonte, G. K.; Gonsalves, K. E.; Weibel, D. E. Seletive Fragmentation of Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials by Inner-Shell Monochromatic Irradiation. *ACS. Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7(30), 16348-16356.
80. *Application Note AN 79, Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy*, disponível em: www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF_Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf (acesso em 16/05/2015).
81. Zarceño, M. A. O.; Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UCM, Madrid, **2005**.
82. Al-Itry, R.; Lamnawar, K .; Maazouz, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, 97, 1898-1914.
83. Weng, Y-X.; Jin, Y-J.; Meng, Q-Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT),

- poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polym. Test.* **2013**, 32, 918-926.
84. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polym. Test.* **2008**, 27, 55-60.
85. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Alvarado, E.; Montero, J. R. C.; Rosales, J. M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 99-107.
86. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. *Chemosphere.* **2008**, 71, 942-953.
87. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polym. Degrad. Stabil.* **2010**, 95, 2641-2647.
88. Jao, W. C.; Lin, C-H.; Hsieh, J. Y.; Yeh, Y-H.; Liu, C-Y.; Yang, M-C. Effect of immobilization of polysaccharides on the biocompatibility of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, 21, 543-553.
89. Raquez, J. M.; Nabar, Y.; Narayan, R.; Dubois, P. Novel High-Performance Talc/Poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 310-320.
90. Chung, S.; Gamcsik, M. P.; King, M. K. Novel scaffold design with multi-grooved PLA fibers. *Biomed. Mater.* **2011**, 6.
91. http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/l_31.html, visitado em 29 de junho de 2015.
92. Ardeleana, H.; Petitb, S.; Laurensb, P.; Marcusa, P.; Arefi-Khonsari, F. Effects of different laser and plasma treatments on the interface and adherence between evaporated aluminium and polyethylene terephthalate films: X-ray photoemission, and adhesion studies. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 304-318.
93. Beamson, G.; Conformation effects in the XPS valence band spectra of aliphatic polyesters. *J. Electron. Spectrosc.* **2007**, 154, 83-89.
94. Charpentier, P. A.; Maguire, A.; Wan, W-k. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 6360-6367.

95. Vesel, A.; Mozetic, M. Surface Functionalization of Organic Materials by Weakly Ionized Highly Dissociated Oxygen Plasma. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, 162.
96. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Gao, C. Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. *Vacuum.* **2009**, 83, 332-339.
97. Pandiyaraj, K. N.; Selvarajan, V.; Deshmukh, R. R.; Bousmina, M. The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film. *Surf. Coat. Tech.* **2008**, 202, 4218-4226.
98. Wang, C.; Zhang, G.; Wang, X.; He, X. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) by magnet enhanced dielectric barrier discharge air plasma. *Surf. Coat. Tech.* **2011**, 205, 4993-4999.
99. Wang, H.; Ji, J.; Zhang, W.; Wang, W.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Zhang, Y.; Chu, P. K. Rat calvaria osteoblast behavior and antibacterial properties of O₂ and N₂ plasma-implanted biodegradable poly(butylene succinate). *Acta. Biomater.* **2010**, 6, 154-159.
100. Yilgor, I.; Bilgin, S.; Isik, M.; Yilgor, E. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. *Polymer.* **2012**, 53, 1180-1188.
101. Ma, Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane. *J. Membrane. Sci.* **2006**, 272, 179-187.
102. Guex, A. G.; Frobert, A.; Valentin, J.; Fortunato, G.; Hegemann, D.; Cook, S.; Carrel, T. P.; Tevæearai, H. T.; Giraud, M. N. Plasma-functionalized electrospun matrix for biograft development and cardiac function stabilization. *Acta. Biomater.* **2014**, 10, 2996-3006.
103. Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable polymers. Elsevier Science Ltd: Grã Bretanha. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 23, **1998**, p. 1303.
104. Zhou, T.; Chen, F.; Tang, C.; Bai, H.; Zhang, Q.; Deng, H.; Fu, Q. The preparation of high performance and conductive poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, 71(9), 1266-1270.
105. Truica-Marasescu, F.; Jedrzejowski, P.; Wertheimer, M. R. Hydrophobic recovery of vacuum ultraviolet irradiated polyolefin surfaces. *Plasma. Process. Polym.* **2004**, 1, 153-163.

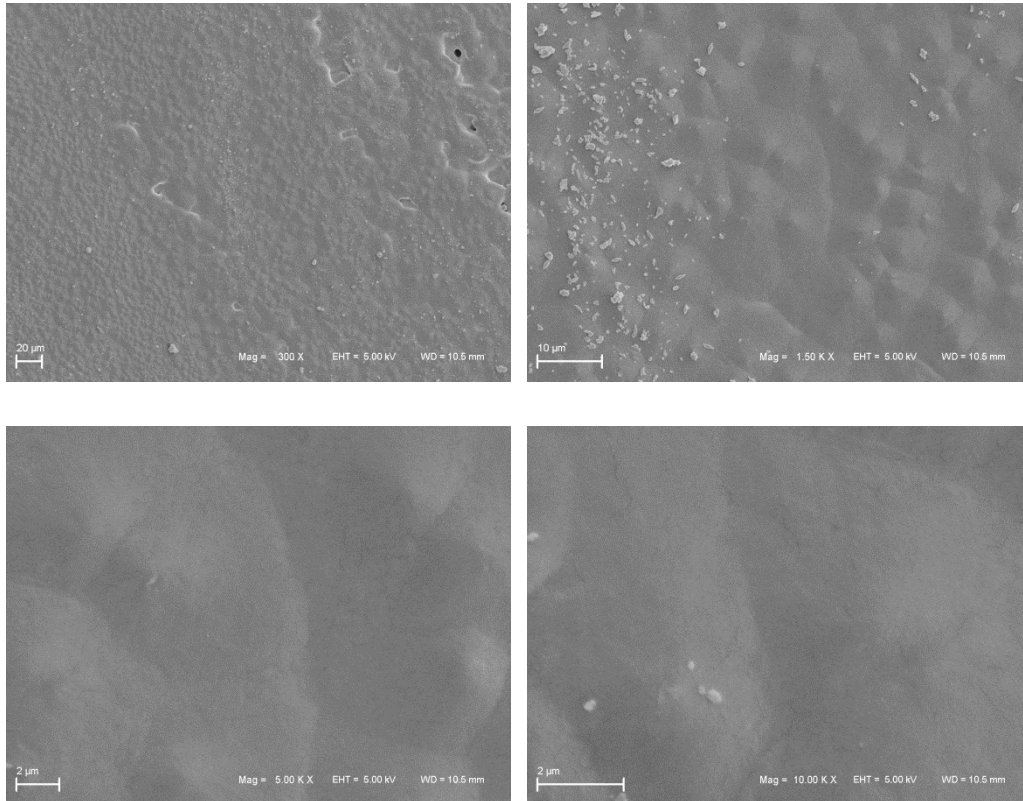
106. Truica-Marasescu, F.; Guimond, S.; Jedrzejowski, P.; Wertheimer, M. R. Hydrophobic recovery of VUV/NH₃ modified polyolefin surfaces: comparison with plasma treatment in nitrogen. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **2005**, 236, 117.
107. Köhler, L.; Scaglione, S.; Flori, D.; Riga, J.; Caudano, R. Ability of gridless ion source to functionalize polypropilene surfaces by low-energy (60-100 ev) nitrogen ion bombardment. Effect of ageing in air and in water. *ucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **2001**, 185, 267.
108. Changgen, F.; Xiaoxi, Z.; Xia, Liu. Study on photodegradation of azo dye by polyoxometalates/polyvinyl alcohol. *J. Rare. Earth.* **2009**, 27(5), 717.
109. Kim, Y. J.; Taniguchi, Y.; Murase, K.; Taguchi, Y.; Sugimura, H. Vacuum ultraviolet-induced surface modification of cyclo-olefin polymer substrate for photochemical activation bonding. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255(6), 3648-3654.
110. Okudara, K. K.; Hasegawa, S.; Sprunger, P. T.; Morikawa, E.; Saile, V.; Seki, K.; Harada, Y.; Ueno, N. Photoemission study of pristine and photodegraded poly(methyl methacrylate). *J. Appl. Sci.* **1998**, 83(8), 4292-4298.
111. Brzhezinskaya, M. M.; Morilova, V. M.; Baitinger, E. M.; Evsyukov, S. E.; Pesin, S. A. Study of poly(vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy. *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, 99, 176-179.
112. Unger, W. E. S.; Lippitz, A.; Woll, C.; Heckmann, W. X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) of polymer surfaces. *Fresen. J. Anal. Chem.* **1997**, 358, 89-92.
113. Kaznatcheev, K.; Dudin, P.; Lavrentovich, O.; Hitchcock, A. X-ray microscopy study of chromonic liquid crystal dry film texture. *Phys. Rev. E.* **2007**, 76, 061703.
114. Okudaira, K. K.; Yamane, H.; Ito, K.; Imamura, M.; Hasegawa, S.; Ueno, N. Photodegradation of poly(tetrafluorethylene) and poly(vinylidene fluoride) thin films by inner shell excitation. *Surf. Rev. Lett.* **2002**, 9, 335-340.
115. Okajima, T.; Hara, K.; Yamamoto, M.; Seki, K., Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopic and infrared reflection absorption spectroscopic

- studies of surface modification of poly(butylene terephthalate) induced by UV irradiation. *Polymer*, **2012**, 53 (14), 2956-2963.
116. Urquhart, S. G.; Hitchcock, A. P.; Smith, A. P.; Ade, H. W.; Lidy, W.; Rightor, E. G.; Mitchell, G. E. NEXAFS spectromicroscopy of polymers: overview and quantitative analysis of polyurethane polymers. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, 100, 119-135.
117. Ishii, I.; Hitchcock, A. P. The oscillator strengths for C1s and O1s excitation of some saturated and unsaturated organic alcohols, acids and esters. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, 46, 55-84.
118. Coffey, T.; Urquhart, S. G.; Ade, H. Characterization of the effects of soft X-ray irradiation on polymers. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, 122, 65-78.

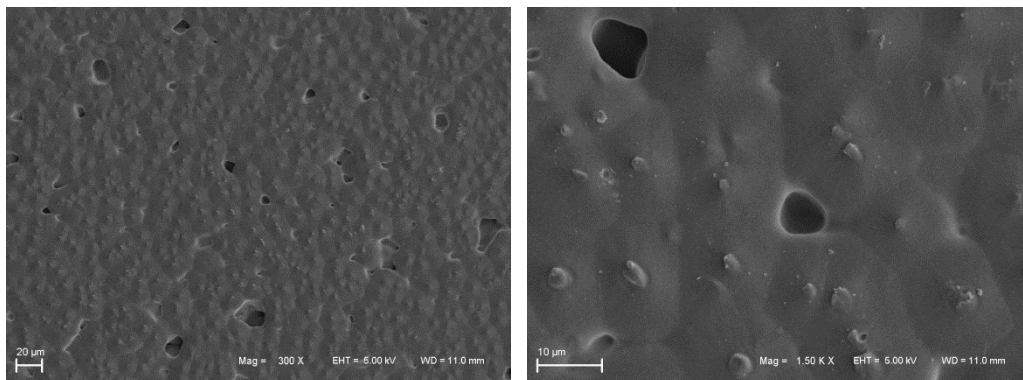
8. ANEXOS

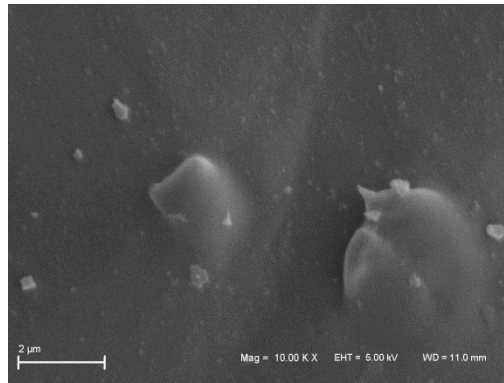
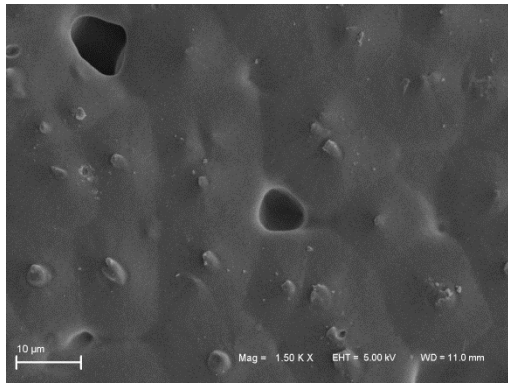
8.1. Anexo 1, imagens de MEV do PBAT preparado por revestimento nas seguintes magnificações: 300x, 1500x, 5000x e 10000x.

(a) PBAT sem tratamento

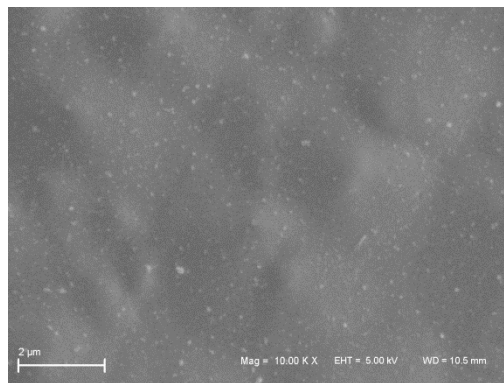
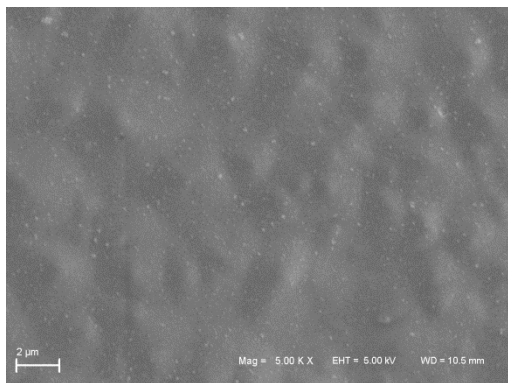
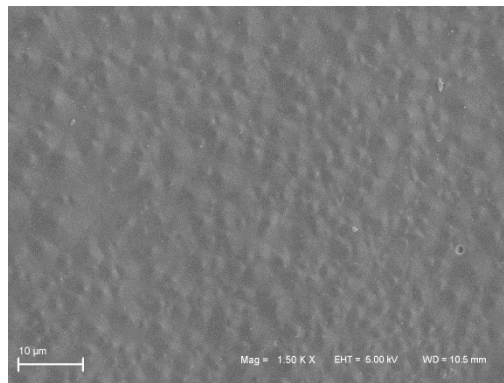
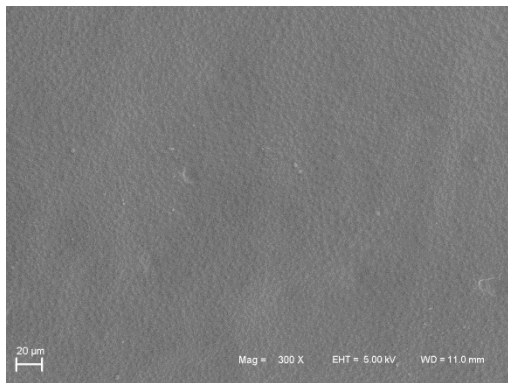


(b) PBAT 10 min de tratamento UV

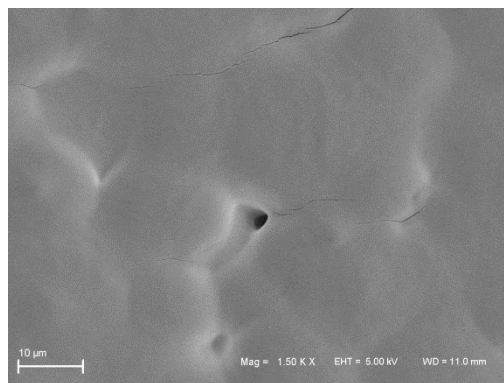
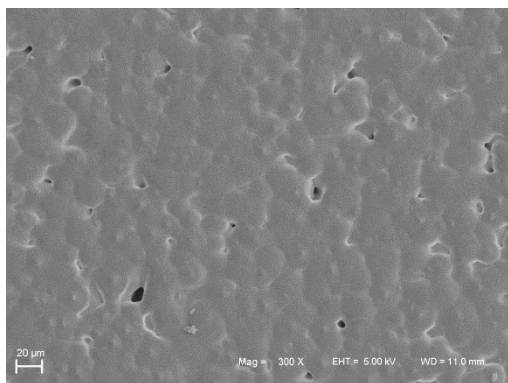


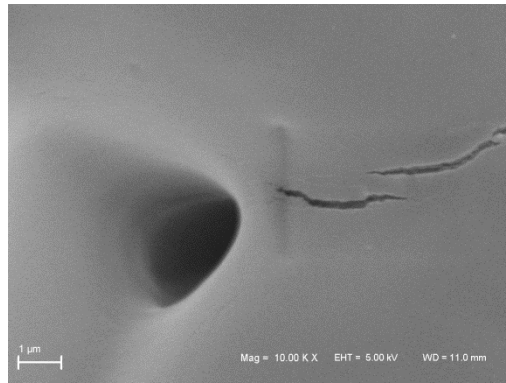
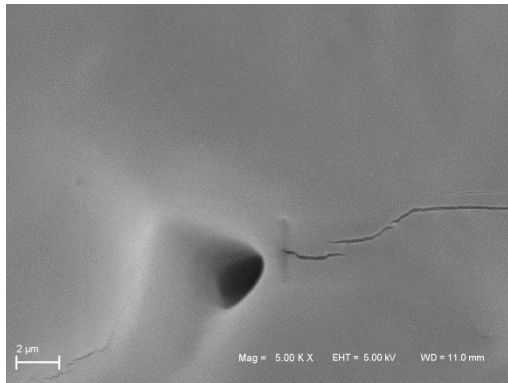


(c) PBAT 30 min de tratamiento UV

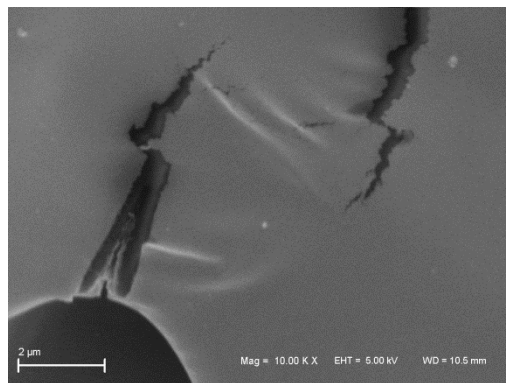
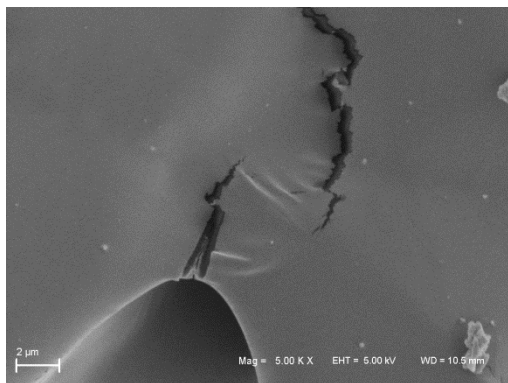
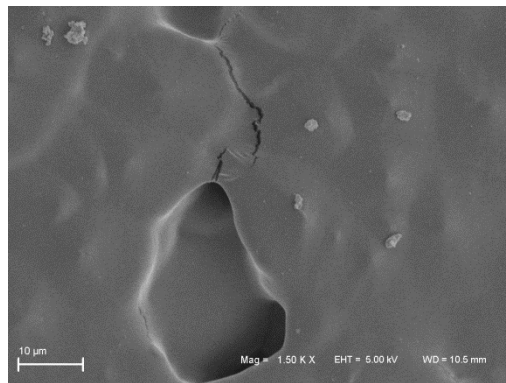
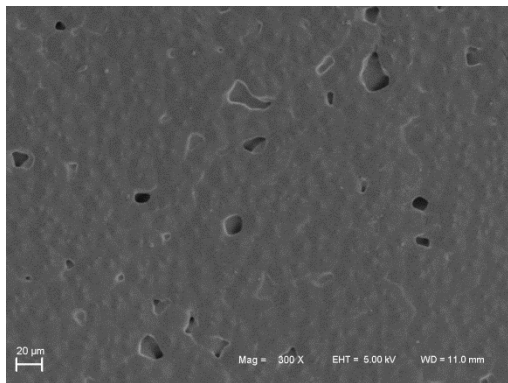


(d) PBAT 60 min de tratamiento UV

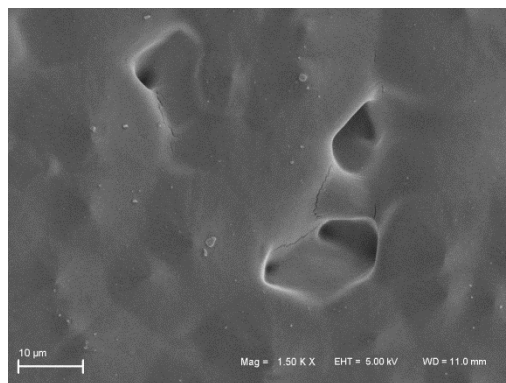
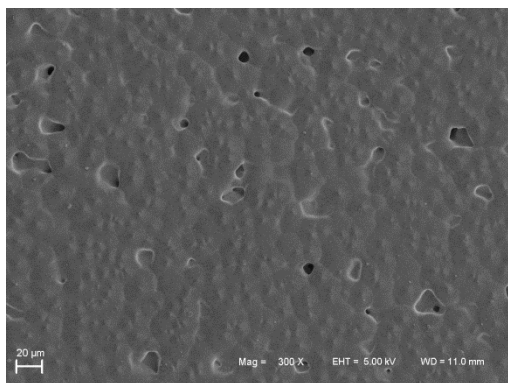


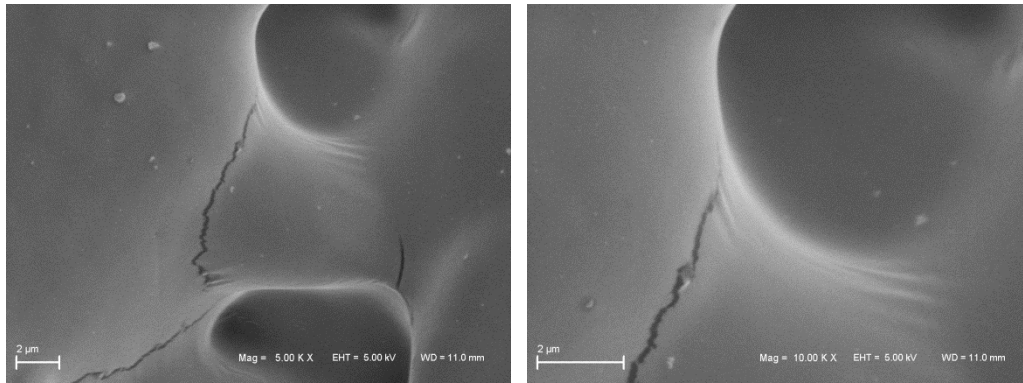


(e) PBAT 90 min de tratamento



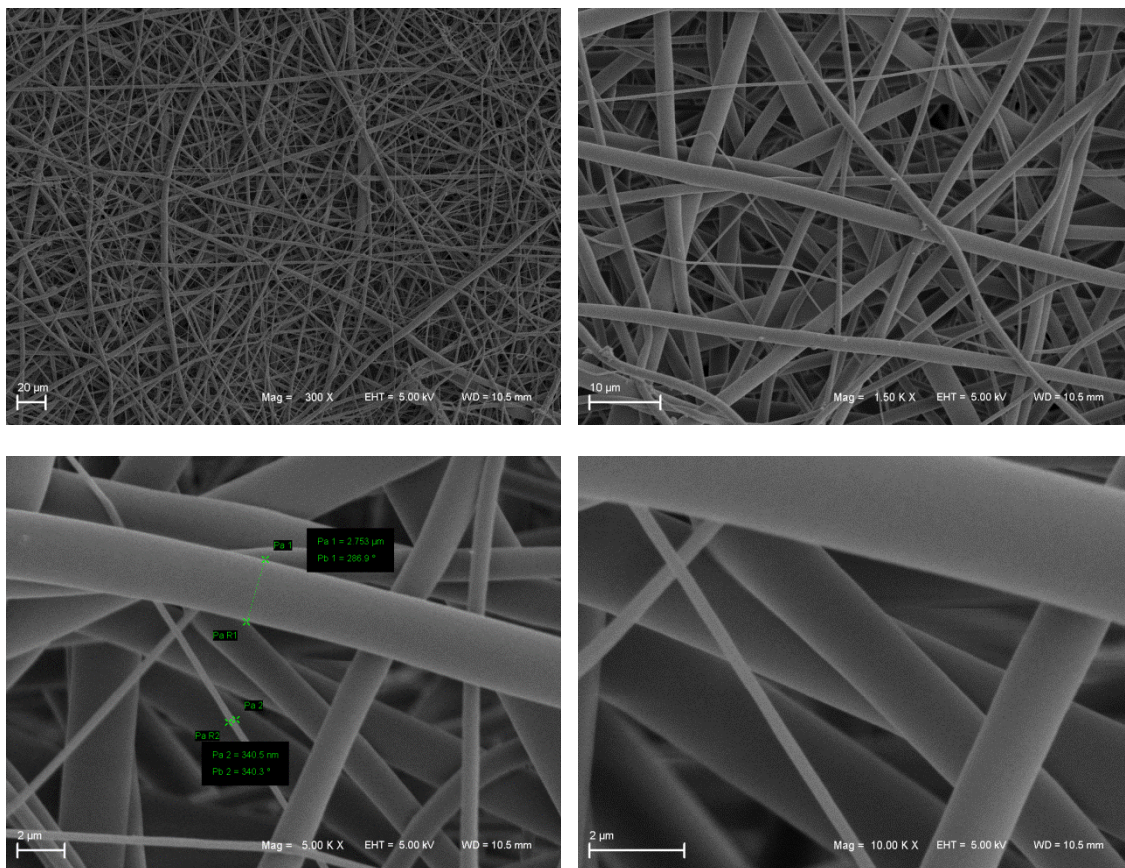
(f) PBAT 180 min de tratamento UV



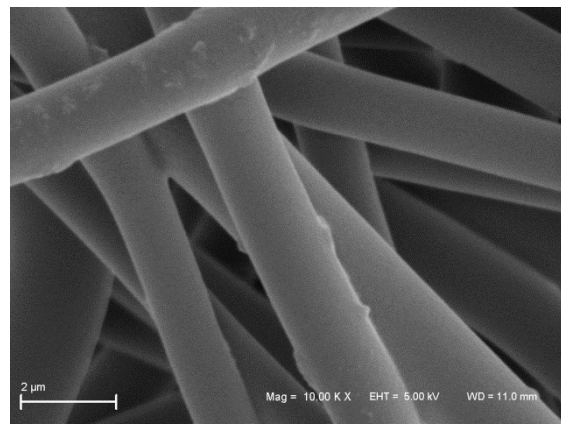
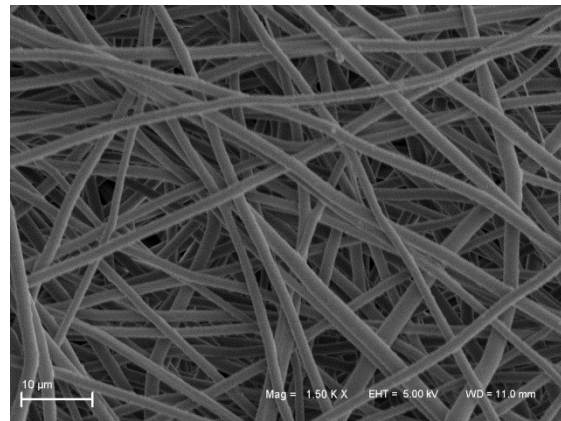
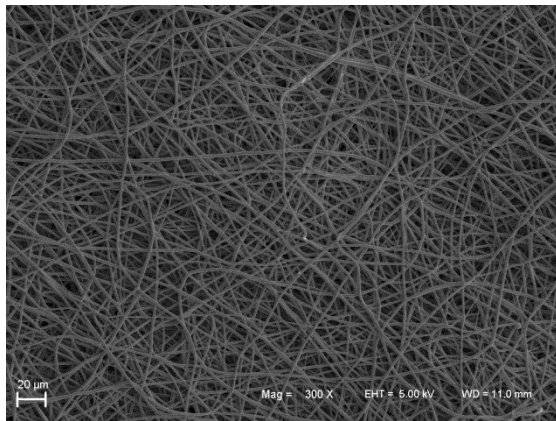


8.2. Anexo 2, imagens de MEV do PBAT preparado por eletrofição nas seguintes magnificações: 300x, 1500x, 5000x e 10000x.

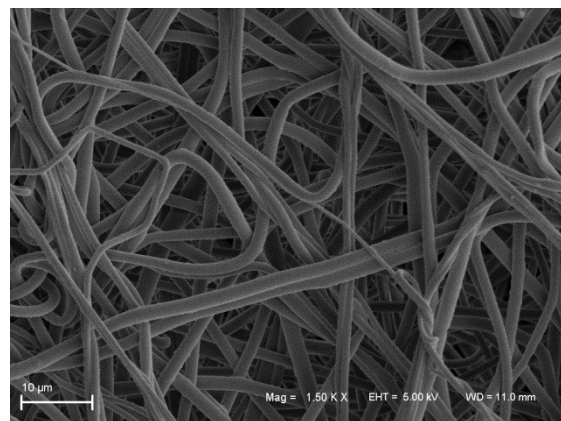
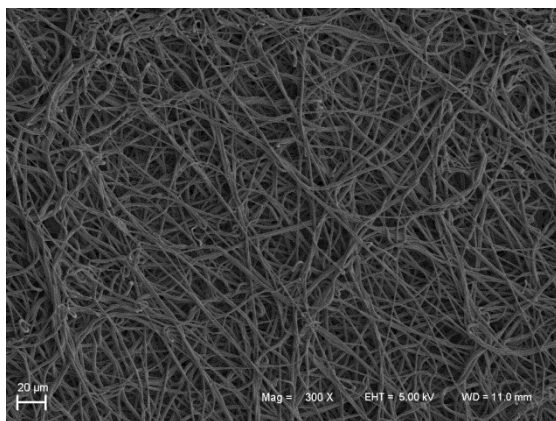
(a) PBAT sem tratamento

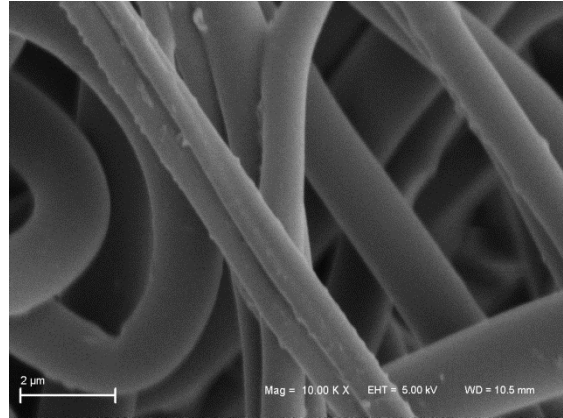
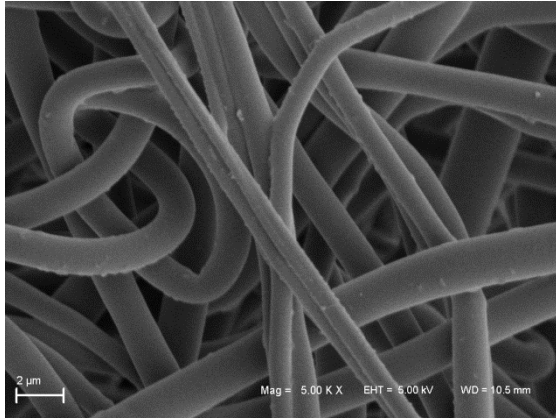


(b) PBAT 5 min

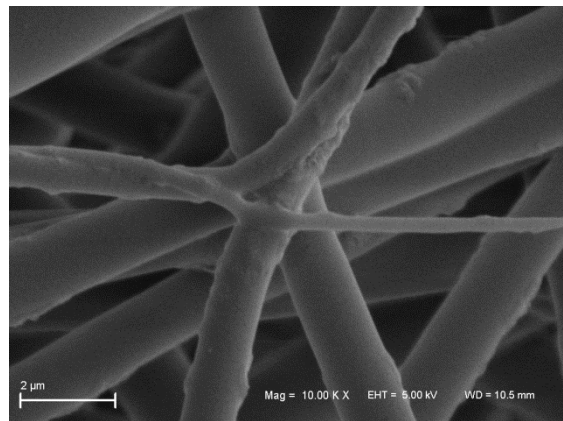
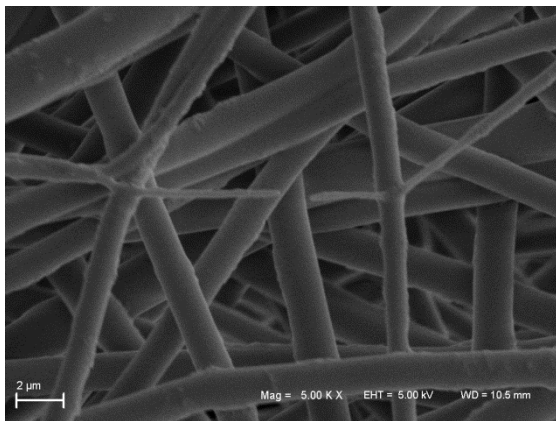
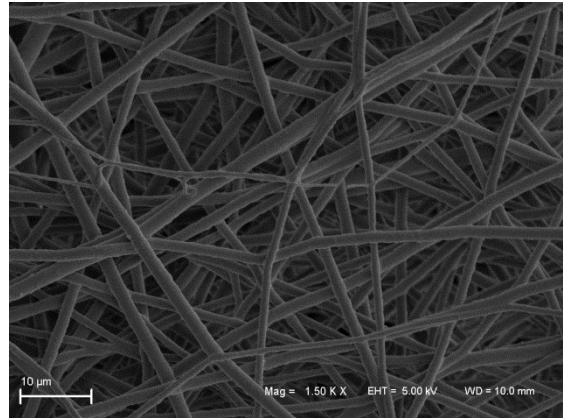
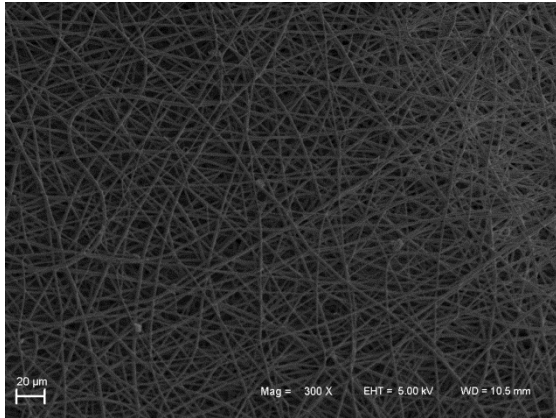


(c) PBAT 10 min

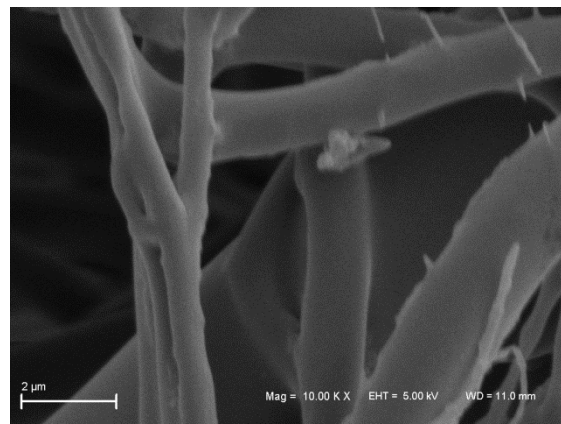
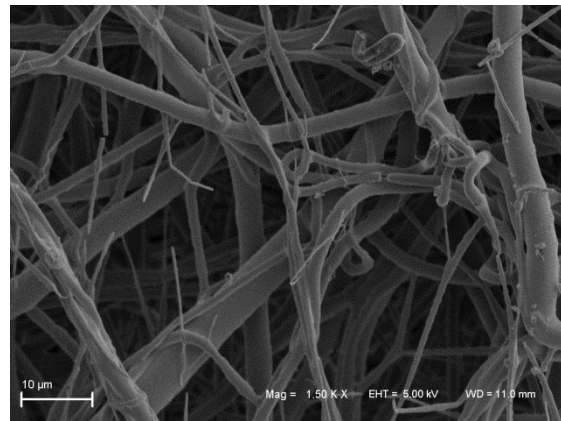
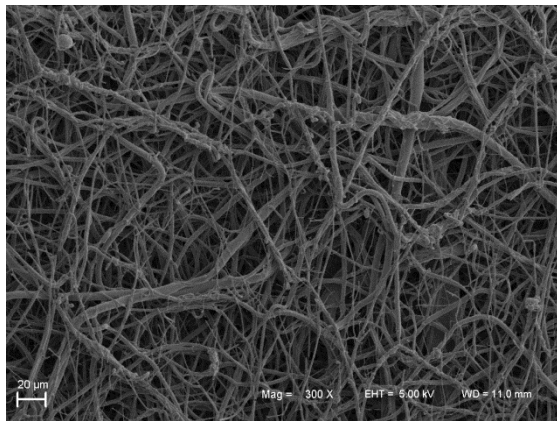




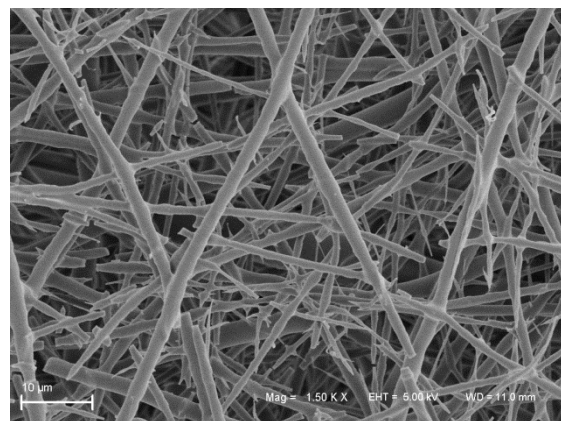
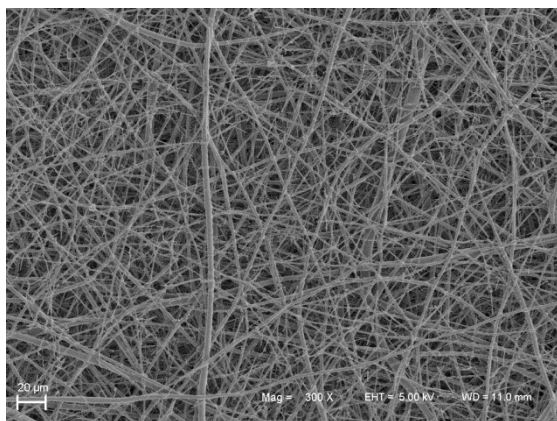
(d) PBAT 30 min

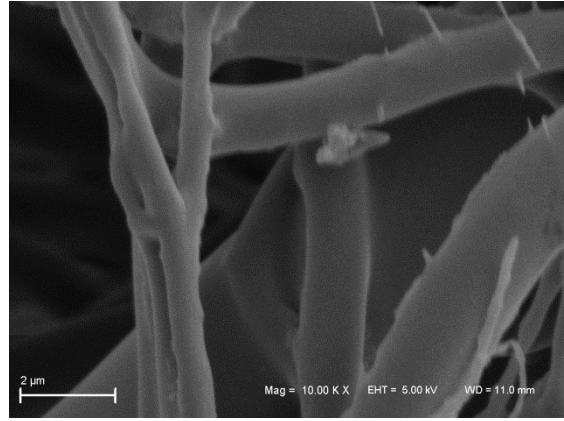
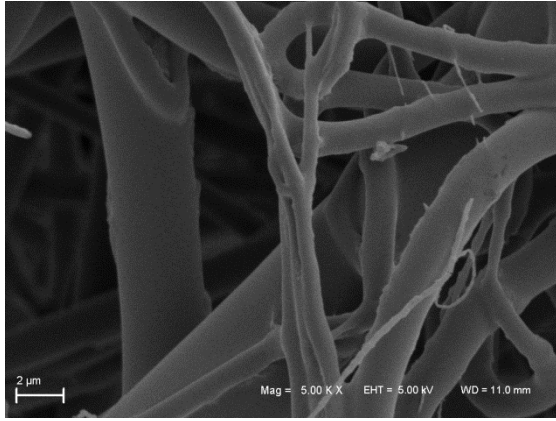


(e) PBAT 60 min



(f) PBAT 180 min





8.3. Anexo 3, espectros do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA.

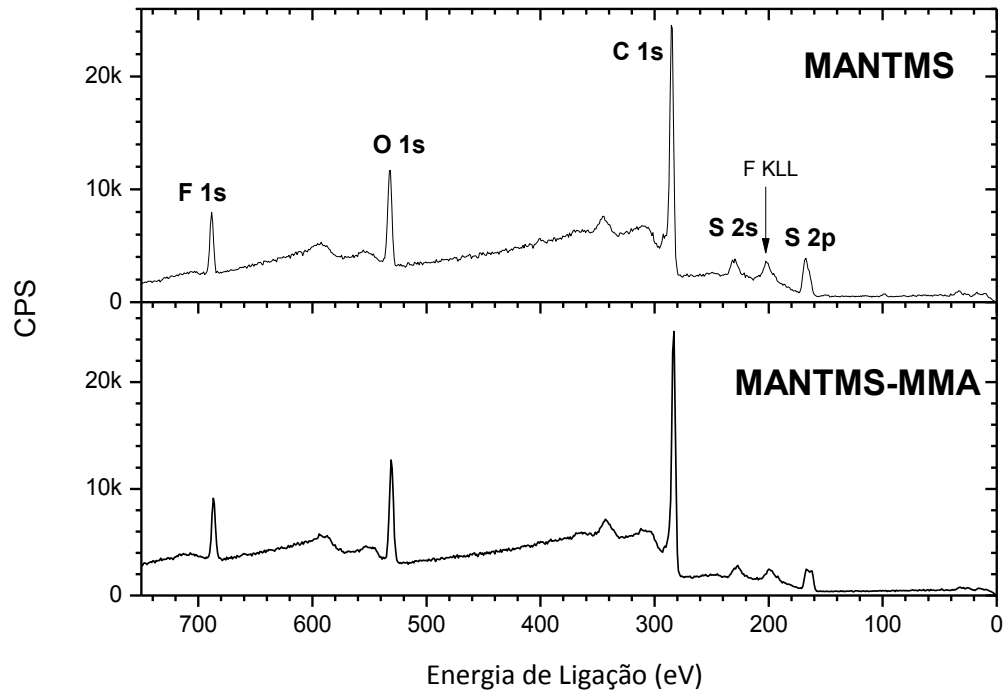


Figura 1. Espectro de varredura do XPS de filmes finos do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA.

Tabela 1. Composição elementar do homopolímero MANTMS e do copolímero MANTMS-MMA calculado do espectro de varredura de XPS. Os dados mostram o efeito da irradiação seletiva conforme a energia de excitação e tempo de irradiação.

Atribuições (orbital final)	Energia (eV)	Tempo de tratamento (min)	Homopolímero MANTMS				Copolímero MANTMS- MMA			
			Composição elementar (%)				Composição elementar (%)			
			F1s	O1s	C1s	S2p	F1s	O1s	C1s	S2p
Sem tratamento		0	4.2	8.6	74.2	13.0	3.4	8.8	79.3	8.5
C1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$	285.3	1	2.1	10.2	78.6	9.1	3.6	10.2	75.3	10.9
		5	1.3	10.0	81.6	7.1				
		15	0.7	10.6	84.5	4.2				
C1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$	288.0	1	3.2	12.1	72.1	12.6				
		5	3.2	11.2	73.9	11.7	3.2	9.6	77.0	10.2
C1s $\rightarrow \sigma^*_{C-F}$	294.5	1	3.4	8.3	74.9	13.4				
		5	2.5	12.3	75.7	9.5	3.0	9.4	77.1	10.5

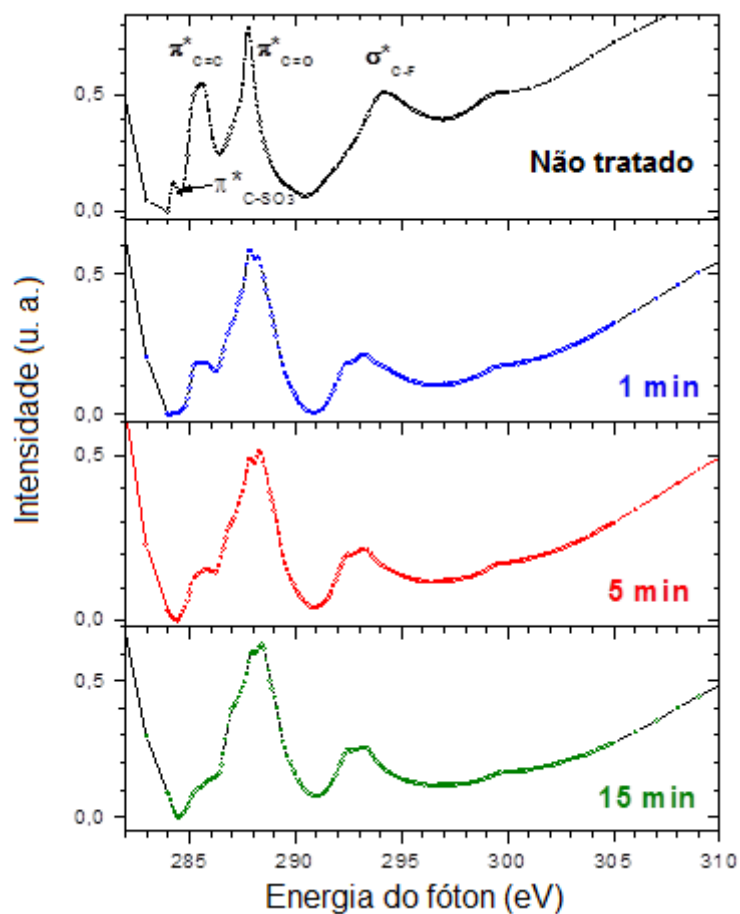


Figura 2. Espectros de NEXAFS de filmes finos do homopolímero MANTMS antes e depois da irradiação SR em diferentes tempos irradiação. Energia de excitação corresponde a transição $C1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285,3 eV).

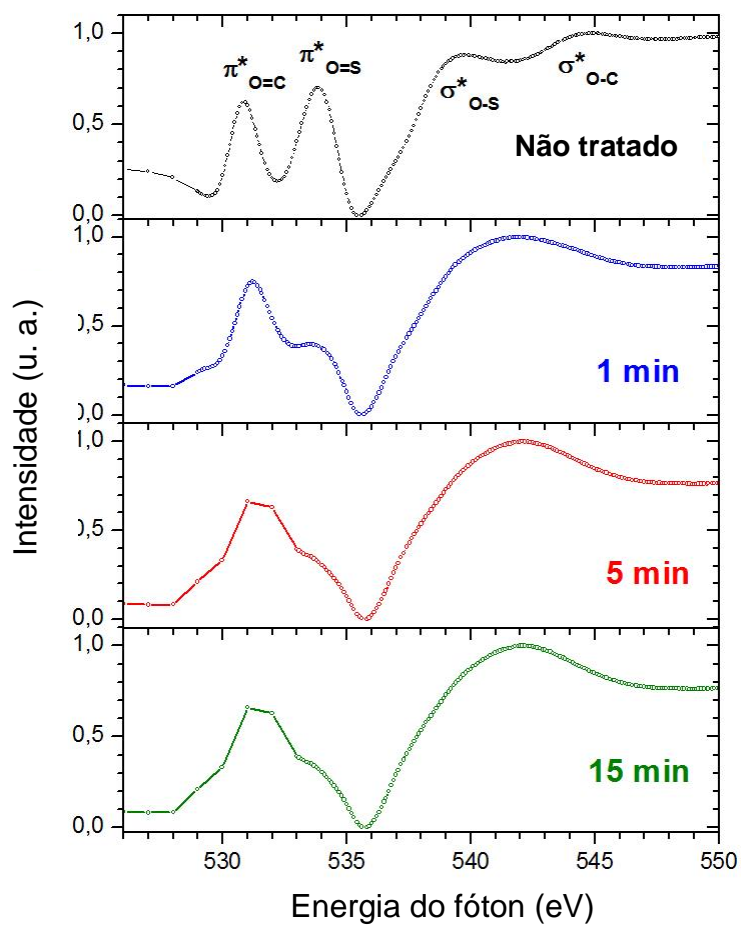


Figura 3. Espectro de NEXAFS do oxigênio do homopolímero MANTMS não irradiado e irradiado em diferentes tempos de irradiação. Energia de excitação da transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ (285.3 eV).