

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Maura de Almeida Bueno

**TRATAMENTO A PLASMA EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO DE FEROMÔNIOS
NO MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS**

SOROCABA

2025

Maura de Almeida Bueno

**TRATAMENTO A PLASMA EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO DE
FEROMÔNIOS NO MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, para obtenção do título de Mestra em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Orientador: Prof.º Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

Sorocaba

2025

B928t Bueno, Maura de Almeida
Tratamento a plasma em sistemas de liberação de feromônios no
manejo integrado de pragas / Maura de Almeida Bueno. -- Sorocaba,
2025
110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

1. Ciência dos materiais. 2. Dispositivo processado a plasma. 3.
Agricultura - Transferência de tecnologia. 4. Feromônios. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Tratamento a plasma em sistemas de liberação de feromônios no Manejo Integrado de Pragas

AUTORA: MAURA DE ALMEIDA BUENO

ORIENTADOR: JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO**
Data: 04/06/2025 16:24:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Controle e Automacao / Unesp - Instituto de Ciencia e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba

Documento assinado digitalmente
 **MARIA CAROLINA BLASSIOLI MORAES**
Data: 29/05/2025 21:19:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Drª. MARIA CAROLINA BLASSIOLI MORAES (Participação Virtual)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Brasília / DF


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Controle e Automacao / Instituto de Ciencia e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Sorocaba

Sorocaba, 02 de abril de 2025

Dedico esse trabalho a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos laboratórios que foram a base desta pesquisa, o Laboratório de Plasma Tecnológico (LAPTEC) e o Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat), que forneceram não apenas infraestrutura, mas também um ambiente inspirador para a realização deste trabalho.

Expresso minha gratidão aos parceiros de projeto, a UNESP e a Embrapa Recursos Genéticos, bem como aos estimados Professores Bortoleto, Nilson Cruz e Leonardo Fraceto, e à pesquisadora Marcia Clara Blassioli, cuja orientação e colaboração foram fundamentais para o desenvolvimento deste estudo.

Não posso deixar de agradecer também aos meus familiares e amigos de laboratório e de trajetória, cujo apoio incondicional e encorajamento constante foram a luz que guiou meu caminho durante este percurso desafiador.

Que este trabalho contribua não apenas para o avanço da ciência, mas também para inspirar futuras gerações de pesquisadores a perseguirem seus sonhos e acreditarem no poder do conhecimento para transformar o mundo.

“Digo: o real não está na saída nem na chegada:
ele se dispõe para a gente é no meio da travessia.”

João Guimarães Rosa

RESUMO

Os materiais poliméricos são amplamente utilizados em diversas áreas tecnológicas. Apesar de suas excelentes características, frequentemente os polímeros carecem de propriedades de superfície adequadas para atender diretamente às exigências de desempenho. Nesse sentido, a modificação de superfície é fundamental para converter esses materiais em produtos finais de alto valor.

Na agricultura, septos de borracha butílica são utilizados como sistema liberador de feromônio, como forma de monitorar e controlar os insetos praga da cultura e assim diminuir a resistência aos pesticidas, mitigar os efeitos ambientais causados pelo uso excessivo de produtos químicos, garantindo a produtividade. Um desafio enfrentado por esses dispositivos é manter uma taxa de liberação consistente ao longo do tempo. Conforme indicado pela literatura, essa liberação depende de dois principais elementos: 1) as características do dispositivo liberador que afetam a velocidade de difusão matriz-feromônio e 2) a evaporação da molécula volátil no ambiente. Dessa forma, aprimorar os dispositivos liberadores de feromônio para alcançar uma taxa de liberação ideal é objeto de interesse e dedicação em várias áreas científicas, como entomologia, química, ecologia e outras.

As técnicas convencionais de modificação superficiais baseadas em tratamentos químicos e físicos, estão perdendo aceitação devido a preocupações ambientais e questões de uniformidade. Nesse contexto, o tratamento a plasma atmosférico surge como uma alternativa viável a ser explorada, permitindo a modificação das superfícies poliméricas sem afetar suas propriedades volumétricas. Essa técnica é capaz de alterar propriedades como adesão e molhabilidade do material.

Este trabalho tem como objetivo investigar os efeitos do tratamento com jato de plasma atmosférico sobre as propriedades superficiais da borracha butílica utilizada como dispositivo liberador de feromônio. Foram caracterizados o feromônio (2,6,10-trimetiltridecanoato de metila) e o septo de borracha butílica por espectroscopia no infravermelho e simulação molecular. O feromônio foi impregnado no material, sendo avaliadas sua interação físico-química e o perfil de liberação, também por espectroscopia. O septo foi tratado com plasma em diferentes condições de gás e tempo, e caracterizado por medidas de ângulo de contato, energia de superfície, FTIR, EDS e MEV, visando compreender as modificações de adesão, morfologia e estabilidade do material tratado

Palavras-chave: Manejo integrado; feromônio; borracha butílica; dispositivos de liberação controlada; perfil de liberação; tratamento a plasma

ABSTRACT

Polymeric materials are widely used in various technological fields. Despite their excellent characteristics, polymers often lack adequate surface properties to directly meet performance requirements. In this regard, surface modification is essential to convert these materials into high-value final products.

In agriculture, butyl rubber septa are used as pheromone release systems to monitor and control crop pest insects, thus reducing pesticide resistance, mitigating the environmental effects caused by excessive chemical use, and ensuring productivity. A challenge faced by these devices is maintaining a consistent release rate over time. As indicated in the literature, this release depends on two main elements: 1) the characteristics of the release device that affect the matrix-pheromone diffusion rate, and 2) the evaporation of the volatile molecule in the environment. Therefore, improving pheromone release devices to achieve an optimal release rate is a subject of interest and dedication in various scientific fields, such as entomology, chemistry, ecology, and others.

Conventional surface modification techniques based on chemical and physical treatments are losing acceptance due to environmental concerns and issues of uniformity. In this context, atmospheric plasma treatment emerges as a viable alternative to be explored, allowing the modification of polymer surfaces without affecting their bulk properties. This technique can alter properties such as adhesion and wettability of the material.

This study aims to investigate the effects of atmospheric plasma jet treatment on the surface properties of butyl rubber used as a pheromone-releasing device. The pheromone (2,6,10-trimethyltridecanoate methyl ester) and the butyl rubber septum were characterized by infrared spectroscopy and molecular simulation. The pheromone was impregnated into the material, and its physicochemical interaction and release profile were evaluated, also using spectroscopy. The septum was treated with plasma under different gas compositions and exposure times, and characterized by contact angle measurements, surface energy, FTIR, EDS, and SEM analyses, aiming to understand the changes in adhesion, morphology, and stability of the treated material.

Keywords: Integrated pest management; pheromone; butyl rubber; controlled-release devices; release profile; plasma treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Complexo de percevejos - principais inseto praga da cultura da soja. a) : percevejo marrom (<i>Euschistus heros</i>); b) percevejo-pequeno-verde-da- soja (<i>Piezodorus guildinii</i>); c) percevejo verde (<i>Nezara viridula</i>).....	30
Figura 2. Danos do complexo de percevejos em grãos de soja.....	31
Figura 3. Comportamento da população dos percevejos-pragas da soja.....	31
Figura 4. Septo de borracha butílica utilizado como dispositivo liberador de feromônio no Manejo Integrado de Pragas.....	36
Figura 5. Representação das cadeias poliméricas a) cadeia linear. b) cadeia ramificada. c) cadeia com ligações cruzadas e em rede.....	37
Figura 6. Estrutura da borracha butílica.....	39
Figura 7. Constituintes do plasma.....	41
Figura 8. Representação do ângulo de contato de um líquido em contato com um substrato sólido.....	53
Figura 9. Representação do módulo de Reflectância Total Atenuada (do inglês ATR) na Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR).....	55
Figura 10. Interação de feixes de elétrons em uma superfície ideal.....	57
Figura 11. Relação entre tensão de aceleração e número atômico (Z).....	57
Figura 12. Representação esquemática do sistema a plasma utilizado nesse trabalho.....	61
Figura 13. Código efetuado no Prompt de Comando.....	65
Figura 14. Estrutura química da substância ativa metil 2,6,10 trimetiltridecanoato constituinte do feromônio sexual.....	68
Figura 15. espectros teóricos sobrepostos gerados por simulação.....	71

Figura 16. Comparação entre espectros computacionais de diferentes moléculas.....73

Figura 17. Espectros de FTIR provenientes de simulação computacional da borracha butílica.....75

Figura 18. Espectros simulados de FTIR sobrepostos.....76

Figura 19. Espectros de FTIR mostrando os picos característicos do feromônio sexual do percevejo marrom da soja (*E. heros*) coletados por diferentes equipamentos.....77

Figura 20. Espectro no infravermelho de picos característicos da parte interna do septo de borracha butílica usado como liberador de feromônio na agricultura.....79

Figura 21. Mapeamento dos pontos da análise de FTIR por camadas do septo de borracha butílica usado na agricultura.....81

Figura 22. Espectro camada por camada de picos característicos do septo de borracha butílica usado como liberador de feromônio na agricultura.....81

Figura 23. Espectros experimentais de FTIR sobrepostos.....82

Figura 24. Espectro do dispositivo de borracha formulado com feromônio sexual do inseto praga (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 04 semanas.....83

Figura 25. Espectro dos dispensadores formulados com feromônio (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 4 semanas, destacando a região do grupo funcional carbonila ($C=O$).....83

Figura 26. Espectros dos dispensadores, analisados camada por camada, 1 dia após a formulação com o feromônio metil 2,6,10-trimetiltridecanoato.....84

Figura 27. Espectros dos dispensadores, analisados camada por camada, semana após a formulação com o feromônio metil 2,6,10-trimetiltridecanoato.....85

Figura 28. Espectro comparativo do ponto designado 01 e cada coleta de medição ao longo de 4 semanas.....85

Figura 29. Espectros camada por camada da região do grupo funcional carbonila (C=O) de dispensadores formulados com feromônio (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 4 semanas.....86

Figura 30. Espectro no infravermelho do septo de borracha butílica antes e após exposição ao tratamento a plasma em diferentes condições de gás de trabalho.....88

Figura 31. Espectro no infravermelho do septo de borracha butílica antes e após tratamento em diferentes tempos de exposição ao plasma trabalho.....88

Figura 32 .Concentração de porcentagem atômica da borracha butílica após tratamento a plasma a) série A; b) série B.....90

Figura 33. Representação do mapa pontual da borracha butílica.....91

Figura 34. Concentração pontual de porcentagem atômica da borracha butílica após tratamento a plasma.....92

Figura 35. Micrografia do septo de borracha butílica sem tratamento.....93

Figura 36. Micrografias do septo de borracha após tratamento a plasma. tratamento com 100% Ar; b) tratamento com 99%Ar + 1% O₂; c) tratamento com 98% Ar + 2% O₂.....94

Figura 37. Micrografias coletadas do septo de borracha após diferentes tempos de exposição ao tratamento a plasma de 98% Ar + 2% O₂. a) 2 minutos de tratamento b) 4 minutos de tratamento c) 6 minutos de tratamento d) 8 minutos de tratamento.....95

Figura 38. Representação da medida de ângulo de contato entre um líquido polar e a superfície do septo de borracha butílica.....96

Figura 39. Média de ângulo de contato antes e depois do tratamento da série A e B.....96

Figura 40. Recuperação hidrofóbica da borracha butílica exposta ao tratamento a plasma, em diferentes condições, ao longo de 9 e 7 dias.....98

Figura 41. Média de ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar após 10 min de tratamento a plasma.....99

Figura 42. Ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar ao longo de 7 dias.....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais insetos-pragas da agricultura brasileira.....	27
Tabela 2. Diferentes tipos de liberadores, inseto praga e formulação e estudo da taxa de liberação.....	35
Tabela 3. Classificação do plasma.	43
Tabela 4. Parâmetros do equipamento gerador de plasma Kinpen IND.....	62
Tabela 5. Simulação e otimização da molécula do feromônio sexual do percevejo marrom da soja	69
Tabela 6. Identificação das linhas de absorção do espectro do feromônio, do percevejo marrom da soja, geradas por simulação computacional.....	72
Tabela 7. Simulação e otimização molecular das moléculas presentes na borracha butílica.....	74
Tabela 8. Identificação e atribuição de grupos moleculares observados nos espectros do feromônio coletado em diferentes equipamentos	78
Tabela 9. Identificação e atribuição de grupos moleculares observados nos espectros do septo de borracha butílica	80
Tabela 10 .Média de ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar.....	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2 . FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1. Manejo Integrado de Pragas (MPI)	25
2.1.1. Semioquímicos	26
2.1.2. A possibilidade do uso de semioquímicos no Manejo Integrado de Pragas e o avanço no estudo.....	26
2.2.. Dispositivos liberadores de feromônio	33
2.2.1. Septo de borracha butílica.....	37
2.3. Modificação de superfície em materiais poliméricos	39
2..4 Plasma	40
2.4. Polímeros tratados a plasma.....	43
2.5. Caracterizações do material	52
2.5.1. Ângulo de contato e Energia de superfície	52
2.5.2. Espectroscopia do infravermelho (FTIR).....	54
2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	55
2.5.4. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	58
2.5.5. Simulação molecular.....	58

3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1. Aparato experimental.....	60
3.2. Preparo dos objetos de pesquisa	62
3.3. Parâmetros do tratamento.....	62
3.4. Estudo molecular: simulação	63
3.5. Caracterização do material.....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1Investigação do feromônio do percevejo marrom da soja (E. Heros)e do dispositivo de borracha butílica por meio de simulações.....	68
4.1.1. Simulação computacional do feromônio.....	68
4.1.2. Simulação do dispositivo de borracha butílica.....	73
4.1.3. Sobreposição dos espectros simulados	76
4.2. Investigação do feromônio do percevejo marrom da soja (E. Heros) e do dispositivo de borracha butílica em laboratório.....	76
4.2.1. FTIR experimental do feromônio.....	76
4.2.2. FTIR Experimental do dispositivo de borracha butílica.....	78
4.2.3. Sobreposição de espectros experimentais.....	82
4.3..... Análise formulação/impregnação por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	82

4.4. Investigação do material e avaliação do efeito do tratamento a plasma.....	86
4.4.1. Estrutura molecular após tratamento.....	87
4.4.2. Estrutura molecular : Envelhecimento.....	89
4.4.3.Composição elementar.....	89
4.4.4. Morfologia e topografia após tratamento.....	93
4.4.5. Molhabilidade.....	95
4.4.6. Recuperação hidrofóbica.....	97
4.4.7. Energia de superfície.....	99
5.. CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS.....	103

1. INTRODUÇÃO

Diante do desafio global da fome, a adoção da agricultura modernizada foi proposta como uma estratégia para aumentar a produção de alimentos e otimizar os sistemas agrícolas. Esse processo culminou, na década de 1960, na Revolução Verde, que intensificou a produção de alimentos em escala global por meio da introdução de avanços tecnológicos derivados da Revolução Industrial, incluindo a motorização e mecanização dos processos produtivos, além da aplicação intensiva de insumos químicos, como adubos, fertilizantes e agrotóxicos (JOHN; BABU, 2021; ZAMBENEDETTI et al., 2021) . Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020), as últimas quatro décadas, de 1975 a 2019, a produção de grãos aumentou de 38,1 milhões de toneladas para 232,6 milhões de toneladas, o que representa um crescimento de 510%. Entretanto, o uso e a manutenção de grandes áreas de cultivo implicam no uso abundante de defensivos agrícolas, gerando impacto negativo ao meio ambiente. Como forma de resposta ao uso indiscriminado desses produtos químicos, e de maneira a garantir a produtividade, surge em 1970 o Manejo Integrado de Pragas (MIP) (BARZMAN et al., 2015).

O MIP, idealizado pelos cientistas Stern e sua equipe, surgiu como uma abordagem sustentável e equilibrada para o manejo de pragas, com o objetivo de diminuir a resistência aos pesticidas, mitigar os efeitos ambientais causados pelo uso excessivo de produtos químicos, promover a segurança alimentar ao reduzir os resíduos químicos nos alimentos e assegurar a produtividade a longo prazo da agricultura. (NARANJO; ELLSWORTH, 2009; STERN et al., 1959; FAO, 2023) É nesse âmbito que o Manejo Integrado de Pragas abre espaço para intervenções não tóxicas, como o uso de semioquímicos para influenciar o comportamento de insetos-praga dentro da cultura. A prática integra estratégias de controle, considerando princípios ecológicos, econômicos e sociais, priorizando métodos mais adequados para manter as populações de pragas em níveis que não causem danos econômicos à safra.

Os semioquímicos são substâncias químicas envolvidas na comunicação entre organismos, como inseto-inseto, planta-planta e inseto-planta. O feromônio é uma subdivisão dessa categoria, e é usada para influenciar

no comportamento de indivíduos da mesma espécie. Seu uso como ferramenta no MIP inclui diferentes formas de aplicação, como: 1) controle e monitoramento; 2) detecção; 3) desorientação. (BLASSIOLI-MORAES et al., 2019^a; MART; ARADOTTIR; BRUCE, 2014).

Desde a primeira caracterização de feromônio em laboratório já se passaram mais de meio século (BUTENANDT, 1959). A eficácia do uso de feromônio no MIP é documentada em 1987 por Wall e seus colaboradores. Em 2015, Prety e Bharucha (2015), analisaram o impacto do uso de feromônio no MIP examinando os resultados obtidos na Ásia e na África e constataram um aumento médio na produtividade de 40,9%, juntamente com uma redução de 30,7% no uso de defensivos agrícolas. O uso de feromônios para monitorar insetos na agricultura permite a detecção precoce de infestações por meio de formulações em armadilhas iscadas. Sua formulação requer quantidades bem definidas, de feromônios, para sua liberação em campo. Esses dispositivos de liberação são desenvolvidos com atributos que asseguram a retenção dos feromônios, proporcionando uma taxa de liberação específica durante o período de atividade do inseto-alvo (VILELA; LUCIA 1987; SUCKLING, 2000).

Em 1966, foi publicado o primeiro feromônio sexual de inseto-praga presente na agricultura brasileira, o feromônio sexual da mariposa *Trichoplusia ni* (BERGUER, 1966). Desde então, foram publicados 111 estudos sobre feromônios de insetos-praga agrícolas, com uma média de 2,2 publicações anuais. Esses trabalhos identificaram cerca de 250 compostos, dos quais 66% possuem atividade de atração sexual, 10,3% são feromônios de agregação e 9,4% atuam como feromônios de alarme ou trilha (ZARBIN; RODRIGUES, 2009). Os avanços no estudo e aplicação do feromônio ganha força no final do último século (ALDRICH et al., 1994; ČOKL et al., 2021a; THOMAZINI, 2009). Atualmente são 28 feromônios registrados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento em conjunto com Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e empregados no manejo de pragas brasileiro (ZARBIN; RODRIGUES, 2009; IBAMA, 2023). O avanço na síntese e aplicação do feromônio, como ferramenta chave no MIP brasileiro, é demonstrado pela trajetória do estudo do feromônio sexual do percevejo marrom

da soja (*E. heros*). O complexo de percevejos é hoje o principal agente danificador dos grãos na cultura, causando baixa na produtividade da safra. O MIP -Soja monitora os resultados do manejo na cultura da soja nos últimos 10 anos. De acordo com informações da CONAB (2023), o mais recente levantamento (safra 2022/2023) indicou um aumento de 6,2% na área de cultivo de soja no Brasil, acompanhado por um aumento na produtividade de 15,9%. Essa combinação culminou em uma produção nacional de 154,62 milhões de toneladas de grão de soja em 2023, representando aumento de 23% em relação à safra anterior. Em estudos conduzidos pelo MIP-Soja abrangendo 453 áreas plantadas, verificou a média de aplicações de defensivos agrícolas em unidades assistidas e não assistidas pelo Manejo Integrado. Ao comparar os resultados, foi observado o triplo de aplicações em áreas não assistidas pelo MIP. A variação média de níveis de ação, de 2,99 para 1,02 nas áreas assistidas, tem um impacto direto nos custos e na produtividade da cultura. Enquanto o custo médio por hectare nas unidades assistidas foi de R\$133,66, nas unidades não assistidas o custo foi de R\$ 382,92 por hectare.

Em 2014, Silva et. al, buscaram investigar a eficiência do uso do feromônio em comparação ao tradicional modo de controle de pragas na cultura da soja, o pano de batida. O feromônio foi colocado em campo em formulações de 1,0 mg em matriz polimérica. Comparando os resultados entre as áreas tratadas e não tratadas pelo MIP, as áreas tratadas com armadilha iscada tiveram redução de 50% de aplicação de defensivos agrícolas aquela safra. O avanço no estudo na área vem elucidando e oferecendo oportunidade de retorno econômico para os agricultores e benefícios ambientais para a sociedade.

Os dispositivos liberadores de feromônio formulados em matriz sólida polimérica, como o septo de borracha butílica, são amplamente utilizados no controle de pragas agrícolas. No entanto, apresentam desafios significativos, especialmente no que diz respeito à manutenção de uma taxa de liberação constante ao longo do tempo. A eficácia da liberação dos semioquímicos depende essencialmente das características do dispositivo, que determinam a difusão entre a matriz liberadora e o substância impregnada. (ALFARO-CID et al., 2009; GOLUB; WEATHERSTON; BENN, 1983; HOFMEYR I'; BURGER, 1995; (KRUGER, 2000) Para garantir a eficácia em estratégias de

Manejo Integrado de Pragas (MIP), esses dispositivos devem assegurar uma concentração atmosférica suficiente para a detecção pelos insetos-alvo durante todo o período de atividade da praga, além de apresentarem reprodutibilidade em sua fabricação. No entanto, a dificuldade em atingir uma cinética de liberação de ordem zero e a redução da concentração dos semioquímicos à medida que aumenta a distância do dispensador limitam sua eficiência a curtas distâncias. Como consequência, é necessário um número elevado de dispositivos no campo, o que implica maior demanda por mão de obra. Adicionalmente, a baixa biodegradabilidade dos polímeros utilizados nas formulações representa um impacto ambiental significativo.

A otimização desses dispositivos, visando aprimorar a taxa de liberação e sua sustentabilidade, constitui um campo de pesquisa multidisciplinar, abrangendo áreas como entomologia, química e ecologia. Estudos ressaltam a importância do desenvolvimento de formulações que conciliem eficiência prolongada e menor impacto ambiental (HASSEMER et al., 2017; VERHEGGEN et al., 2011).

A despeito de suas excelentes características, os polímeros frequentemente não possuem propriedades de superfície que atendam diretamente às necessidades de desempenho de aplicação. Geralmente, requisitos como hidrofobicidade, boa adesão e composição química são essenciais para sua aplicação. Por isso, as técnicas de modificação de superfície, capazes de transformar esses materiais acessíveis em produtos acabados altamente valiosos, tornaram-se uma parte crucial das indústrias de polímeros. A aceitação dos tratamentos químicos e físicos para a modificação superficial de polímeros tem diminuído devido a preocupações ambientais e questões relacionadas à uniformidade e reprodutibilidade. Em resposta às limitações dos tratamentos convencionais, a técnica de tratamento a plasma atmosférico é aliada para modificar as superfícies de polímeros, alterando suas propriedades químicas e físicas sem afetar suas propriedades no bulk. Propriedade como adesão e molhabilidade podem ser alteradas.

O plasma é um gás ionizado composto diversas espécies, incluindo elétrons, íons positivos, radicais livres, átomos e moléculas em estados fundamentais e excitados. Seu sistema complexo possui uma variedade de

mecanismos de modificação de superfície, sem alteração propriedades do bulk do material. (FRIDMAN, 2008; NEHRA; KUMAR, 2001). Nesse sentido, na modificação das propriedades superficiais dos polímeros tratados a plasma é necessário que se considere os vários mecanismos de interação plasma-polímero. Isso inclui a remoção das camadas moleculares e resíduos da superfície, quebra de cadeias e formação de ligações cruzadas, além da ativação da superfície através da inserção de grupos polares. (CARRINO; MORONI; POLINI, 2001; CHAN; KO; HIRAOKA, 1996b; PETASCH et al., 1995^a KOSTOV et al., 2014b)

Estudos como os de Martinez e Sanches (2006) comparam o desempenho de técnicas de baixa pressão e pressão atmosférica, ressaltando as vantagens operacionais e ambientais do plasma atmosférico. Pesquisadores como Kostov et al. (2014) e Fricke et al. (2011) têm investigado os efeitos de parâmetros como composição gasosa, tempo de exposição, fluxo de gás e distância de aplicação, utilizando diferentes dispositivos comerciais. Os resultados indicam que o tratamento com plasma atmosférico promove o surgimento de grupos funcionais oxigenados na superfície dos polímeros, contribuindo para o aumento da energia superficial e, conseqüentemente, para a melhoria de propriedades como a adesão.

Os estudos evidenciam o potencial do plasma atmosférico como uma alternativa a métodos convencionais, como o uso de agentes químicos agressivos, reforçando a relevância de se aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos físico-químicos envolvidos e a otimização dos parâmetros de tratamento.

Portanto, diante da preocupação/empenho da comunidade científica na busca da redução do uso de defensivos agrícola e mantendo a produtividade da cultura, e frente ao avanço de estudos do tratamento a plasma em materiais poliméricos, o presente trabalho busca corroborar com os avanços de pesquisa na área. Desse modo, o presente estudo tem o objetivo de investigar os efeitos do tratamento com jato de plasma atmosférico sobre as propriedades superficiais da borracha butílica utilizada como dispositivo liberador de feromônio, com foco na adesão, estrutura superficial e estabilidade do material tratado. Os objetivos mais específicos são: a) A caracterização do feromônio e o material

polimérico utilizado como dispositivo por meio de espectroscopia no infravermelho e simulação molecular, com vistas à compreensão de suas propriedades químicas e pureza. b) A formulação do dispositivo impregnado com feromônio e avaliar sua interação físico-química com o polímero, utilizando espectroscopia FTIR em camadas, com o intuito de compreender a dinâmica de difusão e adesão do composto ao material. c) Aplicar o tratamento de jato de plasma atmosférico ao dispositivo em diferentes condições de gás e tempos de exposição. d) Avaliar as modificações superficiais promovidas pelo tratamento de plasma por meio de análises de ângulo de contato, energia de superfície, espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os objetos de investigação, ambos fornecidos pela Embrapa Recursos Genético e Biotecnologia, são:

a. Feromônio: Substância ativa do feromônio sexual do percevejo marrom da soja (*Euschistus heros*) - 2,6,10 trimetiltridecanoato de metila.

b. Dispositivo liberador: Septo de borracha butílica comercial.

Para melhor disposição dos dados e da discussão, o estudo será apresentado em três etapas:

1) A investigação do feromônio e do dispositivo: os objetos foram caracterizados por meio de espectroscopia no infravermelho para a identificação de sua assinatura espectral dos grupos presentes na molécula. Em paralelo, para melhor compreensão da dinâmica molecular e para verificação de pureza dos objetos de pesquisa, foi feito um estudo molecular por meio de simulação computacional.

2) Formulação, análise físico química e perfil de liberação: O feromônio foi impregnado no septo, sua interação físico química foi avaliada por meio de espectroscopia no infravermelho em camadas, e paralelamente sua taxa de liberação também foi avaliada.

3) Investigação do material e avaliação do tratamento: Os tratamentos foram realizados em Argônio puro, e uma mistura de até 2% de Oxigênio. O

septo foi caracterizado antes e após tratamento por meio de medidas de ângulo de contato e energia de superfície, espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Manejo Integrado de Pragas (MPI)

O Manejo Integrado de Pragas (MIP) foi desenvolvido como resposta às limitações observadas na abordagem convencional de controle de pragas, no século passado, caracterizada pelo uso indiscriminado de defensivos agrícolas em função do avanço da Revolução Verde no mundo. Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO,2023), o MIP foi concebido como uma estratégia mais sustentável e equilibrada para o controle de pragas, visando à minimizar a resistência dos insetos a pesticidas, reduzir os impactos ambientais decorrentes do uso excessivo de produtos químicos, promover a segurança alimentar por meio da mitigação de resíduos químicos em alimentos e à garantia da sustentabilidade a longo prazo da prática agrícola. Arquitetado pelos cientistas/entomologistas Stern, Smith, Van Den Bosch e Hagen em 1959, essa abordagem tem como objetivo otimizar a eficácia do controle de pragas, considerando variáveis biológicas, climáticas e agrícolas, além de promover práticas mais responsáveis e sustentáveis no setor, frente a Revolução verde instalada. (NARANJO; ELLSWORTH, 2009; STERN; SMITH; BOSH, 1959)

O Manejo Integrado de Pragas, traz a possibilidade de desenvolver intervenções não tóxicas utilizando, como por exemplo, os semioquímicos para influenciar o comportamento de insetos-praga. A abordagem favorece a utilização integrada e sinérgica de estratégias de controle, juntamente com decisões bem fundamentadas baseadas em princípios ecológicos, considerações econômicas e sociais. Com o objetivo de dar prioridade a métodos de controle mais apropriados e manter as populações de pragas em níveis que não causem prejuízos econômicos.

2.1.1 Semioquímicos

Os semioquímicos são substâncias químicas responsáveis pela comunicação entre organismos, transmitindo informações sobre comportamento, localização ou estados biológicos. Essas substâncias são usadas por organismos vivos para influenciar o comportamento de outros membros da mesma ou de diferentes espécies. Existem dois tipos principais de comunicação mediada pelos semioquímicos: feromônios e aleloquímicos.

Os feromônios são subdivididos em categorias específicas de acordo com sua função. Os feromônios sexuais, por exemplo, são liberados para atrair membros do sexo oposto da mesma espécie para a reprodução. Por sua vez, os feromônios de alarme são emitidos em resposta a uma ameaça ou predador, alertando outros membros da mesma espécie sobre o perigo iminente. Já os feromônios de agregação são utilizados para atrair membros da mesma espécie para uma área específica, geralmente para formar grupos ou agregações. Quanto aos aleloquímicos, esses possuem ação interespecífica. Neles incluem os cariomônios, que beneficiam o receptor, muitas vezes explorados por predadores para localizar presas. Os alomônios, por sua vez, beneficiam o emissor, sendo usados para afastar predadores ou competidores. Por fim, os sinomônios beneficiam tanto o emissor quanto o receptor, promovendo interações mutualísticas ou defensivas (BLASSIOLI-MORAES et al., 2019).

2.1.2 A possibilidade do uso de semioquímicos no Manejo Integrado de Pragas e o avanço no estudo

O emprego de semioquímicos no MIP apresenta algumas aplicações, como: 1) monitoramento: feromônios usados como atrativos em armadilhas para monitorar a intensidade de pragas, permitindo melhor compreensão comportamental da população. 2) detecção: feromônios usados para detectar infestação de inseto-praga 3) confusão sexual: usado para interferir nos processos de acasalamento. (BLASSIOLI-MORAES et al., 2019)

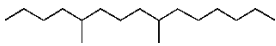
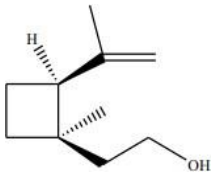
A prática de monitoramento e controle são utilizados para programar tratamentos somente quando os limiares são excedidos, permitindo manter o controle populacional do inseto-praga, bem como reduzir o uso de defensivos.

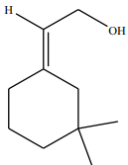
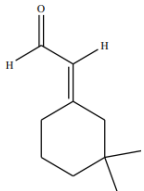
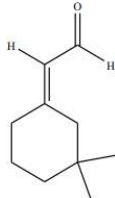
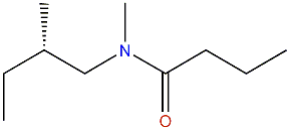
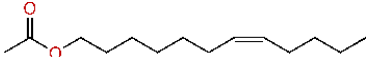
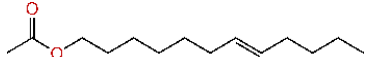
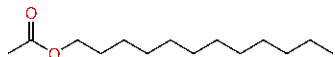
Com mais de um século de pesquisa, a primeira publicação sobre a identificação de feromônios remonta a 1959 (BUTENANDT, 1959). Um estudo abrangente conduzido pelo químico alemão Von Adolf Butenant elucidou a estrutura química do feromônio sexual mariposa da seda (*Bombyx mori*).

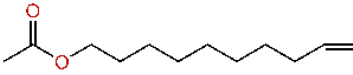
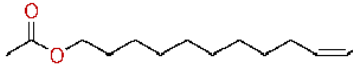
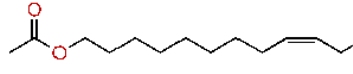
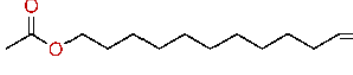
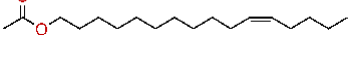
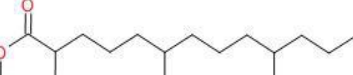
A eficácia do uso de formônio no controle de pragas já é consolidada. (BAKER; HEATH, 2005; WANG et al., 2022; WALL et al., 1987). Prety e Bharucha (2015) examinaram os resultados de estudos no continente asiático e africano investigando os impactos do uso de feromônios no MIP, e observaram um aumento médio na produtividade de 40,9%, juntamente com uma redução de 30,7% no uso de defensivos agrícolas.

O grande avanço da área no Brasil se dá nos últimos 20 anos (ALDRICH et al., 1994; ČOKL et al., 2021a; THOMAZINI, 2009). Foram identificados, nesse período, 250 diferentes compostos feromoniais (ZARBIN; RODRIGUES, 2009). Estudos, no âmbito da pesquisa com semioquímicos, contemplam ¼ dos insetos pragas da agricultura Brasileira. Hoje, há ao menos 28 feromônios registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (ZARBIN; RODRIGUES, 2009;). A tabela abaixo traz algum dos principais insetos pragas que se encontram na agricultura brasileira.

Tabela 1. Principais inseto-praga da agricultura brasileira

Inseto	Cultivo	Feromônio	Composto ativo	Estrutura química
Bicho- Mineiro (<i>Leucoptera Coffella</i>)	Café	Sexual	5,9- dimetilpentadecano	
Bicudo-do- Algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Sexual e Multicomposto	GRANDISOL (+)-cis-2- isopropenil-1- metil-ciclobutano- etanol)	

Bicudo-do- Algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Sexual e Multicomposto	GRANDLURE II ((Z)-2-(3,3-Dimetilciclohexilideno) etanol)	
Bicudo-do- Algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Sexual e Multicomposto	GRANDLURE III ((Z)-(3,3-Dimetilciclohexilideno) acetaldeído)	
Bicudo-do- Algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Sexual e Multicomposto	GRANDLURE IV ((E)-(3,3-Dimetilciclohexilideno) acetaldeído)	
Broca-de-Cana (<i>Migdolus fryanus</i>)	Cana-de- açúcar	Sexual	N-2's-Metilbutila- 2-metilbutilamida	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	Z7-12:Ac Acetato de (Z)-7-dodecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	E7-12:Ac Acetato de (E)-7-dodecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	12:Ac Acetato de dodecila	

Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	Z9-12:Ac Acetato de (Z)-9-dodecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	Z10:Ac Acetato de (z)-10-tetradecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	Z9-14:Ac Acetato de (Z)-9-tetradecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	Z11-16:Ac Acetato de (Z)-11-tetradecenila	
Lagarta-do-Cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Milho	Agregação e Multicomposto	E11-16:Ac Acetato de (E))-11-tetradecenila	
Percevejo Marrom da Soja (<i>Euschistus heros</i>)	Soja	Sexual	metil 2, 6, 10 trimetiltridecanoato de metila	

Fonte: (BACCA et al., 2006; BATISTA-PEREIRA et al., 2006; LEAL et al., 1994; TUMLINSON, 1969)

O uso de feromônios para monitorar insetos no ambiente agrícola possibilita a detecção precoce de infestações, através de um sistema sensível de formulação em armadilhas iscadas. A técnica que requer quantidades precisas de feromônios no campo, em formulações adequadas. Essas formulações devem apresentar uma taxa de liberação estável, de modo a mimetizar a natureza (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; HASSEMER et al., 2017; THOMAZINI, 2009)

O progresso no estudo da síntese e na aplicação do feromônio sexual do percevejo marrom da soja, o principal inseto-praga na cultura da soja no Brasil, bem como sua relação com danos causados na produtividade da colheita é amplamente investigado (ALDRICH et al., 1994; BORGES et al., 2011;

ČOKL et al., 2021; DA SILVA et al., 2014; LAUMANN et al., 2007; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; BORGES et al., 1998). Os percevejos da família Pentatomidae formam o complexo de insetos que danificam diretamente os grãos de soja no Brasil, os principais são: percevejo marrom (*Euschistus heros*), percevejo-pequeno-verde-da-soja (*Piezodorus guildinii*), percevejo verde (*Nezara viridula*); sendo este primeiro a espécie mais abundando na região centro-sul (Fig. 1) (HOFFMANN-CAMPO et al., 2000). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), o Brasil lidera o consumo global de agrotóxicos, totalizando aproximadamente 719,5 mil toneladas em 2021, volume superior à soma do consumo da China e dos Estados Unidos. A cultura da soja é a principal responsável por essa demanda, absorvendo cerca de 63% dos agrotóxicos comercializados no país (FAO, 2021; IDEC, 2022). Por se alimentarem dos grãos, o complexo impacta significativamente seu rendimento e qualidade. Ao causarem murcha e má formação dos grãos e vagens, a planta de soja não amadurece normalmente, permanecendo verde na época da colheita (fig. 2). Seus danos são irreversíveis, a partir de determinados níveis populacionais, afetando diretamente o rendimento e a qualidade das sementes (CORRÊA-FERREIRA; ANTÔNIO; PANIZZ, 1999).

Figura 1. Complexo de percevejos - principais inseto praga da cultura da soja. a) : percevejo marrom (*Euschistus heros*); b) percevejo-pequeno-verde-da-soja (*Piezodorus guildinii*); c) percevejo verde (*Nezara viridula*)



Fonte: (CORRÊA-FERREIRA; ANTÔNIO; PANIZZ, 1999).

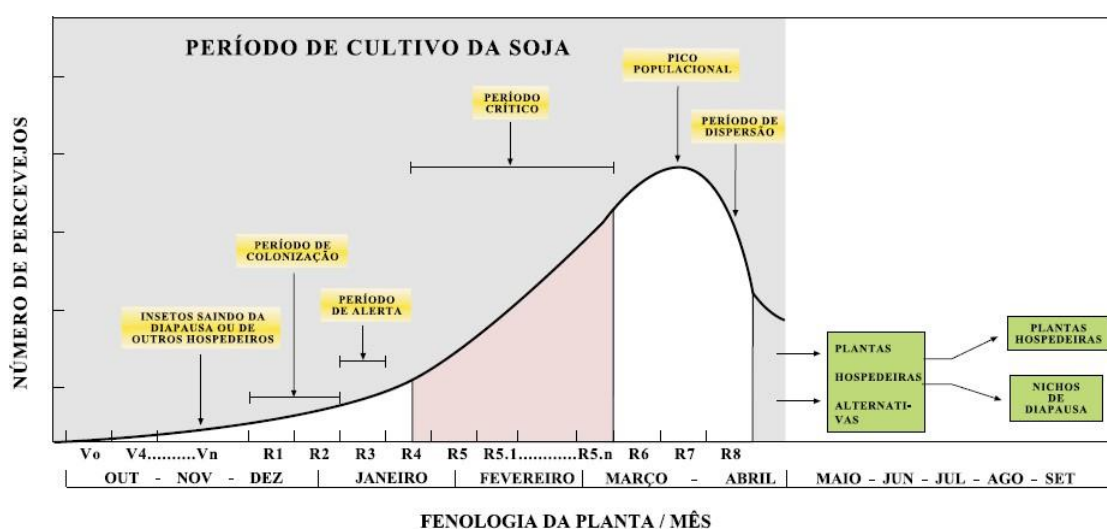
Figura 2. Danos do complexo de percevejos em grãos de soja



Fonte: (RICARDO et al., 2010)

O comportamento da população de percevejos é ilustrado na figura 3.

Figura 3. Comportamento da população dos percevejos-pragas da soja



Fonte: (CORRÊA-FERREIRA; ANTÔNIO; PANIZZI, 1999).

O programa MIP-Soja, implementado na década de 70 no Brasil, vem monitorando os resultados do manejo integrado de pragas nas ultimas 10 safras. Segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) em levantamento da safra 2022/2023 a área cultivada com soja no Brasil aumentou em 6,2%, totalizando 44,077 milhões de hectares, representando um incremento de 2,54 milhões de hectares em comparação com a safra anterior. Além disso, a produtividade apresentou um aumento de 15,9%, passando de 3.026 kg/ha na safra 2021/2022 para 3.508 kg/ha na safra atual. Essa combinação de aumento

da área cultivada e da produtividade resultou em uma produção nacional de 154,62 milhões de toneladas de grãos de soja na safra 2022/2023, representando um aumento significativo de 23,2% em relação à safra anterior. (CONAB, 2023)

Em 2023, o MIP-Soja, no estado do paraná, monitorou e comparou a densidade populacional do complexo de percevejos em áreas submetidas ao Manejo Integrado de Pragas (MIP) e áreas não submetidas a esse manejo (CARNEVALLI et al., 2023). O estudo abrangeu pelo menos 453 áreas plantadas em 101 municípios, com inspeções semanais. Os insetos alvo da investigação foram as lagartas e o complexo de percevejos. O Manejo de Pragas, idealizado por Stern e colaboradores (1959), enfatiza que mesmo entre as espécies consideradas pragas, existem infestações que podem ser toleradas sem redução na produtividade. Portanto, o uso de inseticidas é justificado somente quando a população de pragas atinge ou ultrapassa os níveis de a  o (NA). De acordo com o programa, o NA para percevejos   de 2 por metro de pano de batida proporcionando resultados significativos na diminuição do uso de inseticidas e, conseqüentemente, na redução dos custos de produção, sem comprometer a produtividade. Estudos com feromônio mostram que, ao alcançar 1,7 insetos por hectare, a intervenção se torna necessária. No estudo, nas unidades assistidas (UA), a média de aplicações de inseticidas para controle de insetos-pragas foi de 1,02 na safra 2022/2023, enquanto nas unidades não assistidas (UNA), a média foi de 2,99, representando o triplo de aplicações em comparação às UNAs. Esse aumento no número de aplicações impacta diretamente nos gastos com insumos e operações agrícolas. Nas UAs, o custo estimado com as aplicações de inseticidas foi de R\$ 133,66/ha para a média de 1,02 aplicações, equivalente a 0,9 sacas de soja ou 1,3% da produtividade média. Por outro lado, nas UNAs, o custo médio estimado foi de R\$ 382,92/ha para as 2,99 aplicações, o que representa um custo de 2,6 sacas de soja ou 3,8% da produtividade (CARNEVALLI et al, 2023).

A adoção do MIP-Soja no Brasil tem proporcionado resultados significativos na diminuição do uso de inseticidas e, conseqüentemente, na redução dos custos de produção, sem comprometer a produtividade. Assim, o uso de feromônio como dispositivos liberadores no MIP representa a possibilidade de retorno econ mico para os agricultores e benefícios ambientais para a sociedade, tornando-se uma referência em práticas agrícolas sustentáveis.

2.2 Dispositivos liberadores de feromônio

A aplicação de feromônios no MIP exige o uso de dispositivos liberadores, materiais projetados para armazenar e liberar essa substância de forma controlada. Esses liberadores são projetados com características que permitem a retenção dos feromônios, garantindo uma liberação específica durante o período de atividade do inseto-alvo. Esse período pode variar de alguns dias a vários meses, dependendo das necessidades da cultura e do inseto-praga. Fundamentalmente os dispositivos devem ter algumas características principais:

- **Cinética de liberação:** Devem permitir que a taxa de liberação do feromônio seja próxima à considerada adequada para as condições do campo e a intensidade da praga.
- **Adaptação:** Devem ser adaptáveis às características da liberação desejada, ou seja, a diferentes tipos de feromônios, condições climáticas, tipo de tratamento, etc.;
- **Formulação:** Devem garantir, quando necessário, que a liberação de misturas de feromônios seja feita de forma precisa e com a proporção adequada. Muitos feromônios de insetos são compostos por uma mistura de compostos, que frequentemente apresentam diferenças de volatilidade. (VILELA; LUCIA, 1987; (SUCKLING, 2000)

Atraentes para uso em armadilhas, comercialmente os feromônios são formulados em materiais poliméricos, a grande maioria em septos de borracha butílica. Comercialmente três tipos de liberadores foram desenvolvidos: a) liberadores de matriz sólida para impregnação; b) formulações líquidas para aerossóis; c) e reservatórios. Contudo, a taxa de liberação de muitos desses substratos não pode ser prontamente controlada e apresenta uma considerável variação ao longo do tempo e com as alterações de temperatura. Novos dispositivos liberadores visam abordar esses problemas, e buscam proteger os componentes dos raios UV, o que, de outra forma, poderia levar à degradação e/ou isomerização da substância. Uma formulação adequada deve assegurar a

liberação controlada do feromônio. (GOULART et al., 2015; VERHEGGEN et al., 2011). Além disso, a eficácia dos dispositivos depende do atendimento a critérios específicos relacionados à cultura e ao inseto-alvo, como: a concentração da substância deve ser suficiente para ser detectada pelos insetos de interesse; a liberação deve ser estável ao longo de todo o período de atividade dos insetos; a fabricação dos dispositivos deve ser reproduzível. Os feromônios impregnados em matriz sólida podem apresentar taxas de liberação diferentes de um dispositivo para outro devido à variedade de materiais que podem ser utilizados na constituição da matriz, como citado por Heuskin e colaboradores em seu trabalho investigativo (2011). Um desafio para os liberadores de matriz sólida inclui a dificuldade em manter uma taxa de liberação constante ao longo do tempo. De acordo com a literatura a liberação depende essencialmente das características do dispositivo liberador que vão garantir a velocidade de difusão matriz-feromônio. A influência das condições ambientais também vem sendo investigadas, (ALFARO-CID et al., 2009; GOLUB; WEATHERSTON; BENN, 1983; HOFMEYR I'; BURGER, 1995; KRUGER, 2000; DAT, 2024) .

A tabela 2 apresenta listagem de alguns dispositivos de matriz sólida de liberação lenta, juntamente com os feromônios e os métodos de avaliação da taxa de liberação.

Tabela 2 - Diferentes tipos de liberadores, inseto praga e formulação e estudo da taxa de liberação

Material do dispositivo	Feromônio e inseto praga	Método de avaliação da taxa de liberação	Referência
Polietileno	Mariposa do cacau (<i>Conopomorpha cramerella</i>) - (E,Z,Z)- e (E,E,Z)-4,6,10-hexadecatrienil acetato e álcool correspondente	Método de extração total do solvente. Taxa de liberação de primeira ordem	Zhang et al. (2008)
Septo de borracha	Mariposa da maçã (<i>Cydia pomonella</i> L.) ((E,E)-8,10-dodecadien-1-ol.	Coleta de voláteis em cartuchos de Porapak Q + eluição por solvente.	Kehat et al., 1994
PVC	Mariposa do arroz - (<i>Scirpophaga incertulas</i>)	Coleta de voláteis em cartuchos Tenax + eluição com solvente.	Cork et al., 2008
Microcápsulas: feromônio imobilizado em um substrato poroso revestido com uma membrana de filme de polímero	Mariposa da maçã (<i>Cydia pomonella</i> L.) ((E,E)-8,10-dodecadien-1-ol.	Gravimétrico	Stipanovic et al., 2004
Para filme	Mariposa oriental (<i>Grapholita molesta</i>) (Z-8-acetato de dodecenila E-8-acetato de dodecenila)	Coleta volátil em cartuchos Super Q + eluição com solvente.	Atterholt et al., 1999

Dentre as aplicações de feromônios no MIP, um exemplo amplamente estudado no Brasil é o uso do feromônio sexual do percevejo-marron da soja (*Euschistus heros*). Numerosos esforços têm sido direcionados à exploração desse semioquímico, visando compreender seu comportamento, otimizar sua aplicação e aprimorar estratégias para o controle da praga. Investigações abrangentes abordando seu comportamento biológico, comunicação, alimentação, química molecular e sua eficácia como atrativo em armadilhas integradas ao Manejo Integrado de Pragas (MIP) demonstram uma consistência promissora (HOFFMANN-CAMPO et al., 2000; BORGES et al., 2011a, 2011b; ČOKL et al., 2021b; CONTI et al., 2021; CORRÊA-FERREIRA; DE

AZEVEDO, 2002; DA SILVA et al., 2014; (BORGES et al., 1998); LAUMANN et al., 2007). O feromônio é usado como dispositivo liberador de feromônio por meio de armadilhas iscadas, e são comercialmente formuladas em septo de borracha butílica e outros tipos de iscas (GOULART et al., 2015).

Figura 4. Septo de borracha butílica utilizado como dispositivo liberador de feromônio no Manejo Integrado de Pragas



Fonte: Autoria própria.

Da Silva e colaboradores (2014), buscaram avaliar a eficiência de sua formulação e seu uso no MIP, comparando-o ao método tradicional. A inspeção direta de culturas por meio de exploração muitas vezes é trabalhosa e pouco eficiente em larga escala na agricultura. Utilizando em campo as armadilhas iscadas com feromônio, formuladas em septos de borracha e em lure, impregnadas com 1,0 mg de metil 2,6,10 trimetiltridecanoato, ambos importados, respectivamente, das empresas ISCA Technologies (EUA) e Fuji Flavor (Japão), foi possível definir parâmetros estratégicos para sua aplicação, como: instalação e localização em campo na copa da plantação; chegada dos percevejos no final da fase vegetativa (V7); troca das armadilhas a cada 30 dias, sendo uma por hectare; monitoramento semanal das armadilhas durante 71 dias, abrangendo todo período reprodutivo da soja (R1-R9); nível de controle de praga de 1,7; Comparando os resultados das áreas tratadas e não tratadas pelo MIP, as áreas tratadas com armadilhas apresentaram redução de 50% do uso de agrotóxicos/safra, revelando maior eficiência em relação ao modo tradicional (DA SILVA et al., 2014).

As perspectivas de aplicação de feromônios em programas de Manejo Integrado de Pragas parecem promissoras diante do crescimento da agricultura em escala global. Nesse contexto, o aprimoramento dos dispositivos de liberação

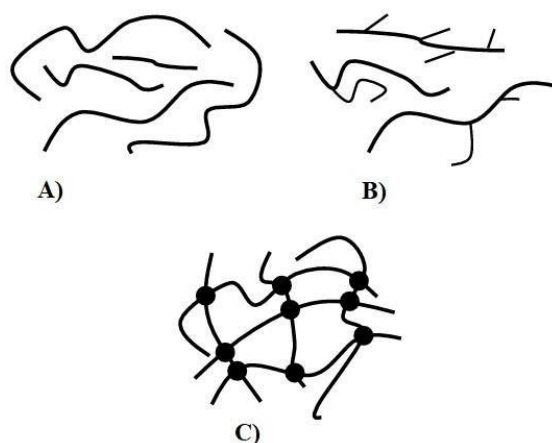
lenta e das formulações é objeto de desejo e esforço de diversas áreas científicas de pesquisa, incluindo entomologia, química, ecologia, entre outras.

2.2.1 Septo de borracha butílica

Conforme evidenciado nesse estudo, os polímeros são materiais amplamente empregados no contexto do manejo integrado de pragas, destacando-se o septo de borracha butílica como o mais prevalente na esfera comercial.

Polímeros são macromoléculas compostas de inúmeras repetições de subunidades, chamadas de mero (poli do grego poly: muitos; mero do grego meros: partes). A depender da quantidade de meros, eles podem ser classificados em homopolímeros e copolímeros. Os homopolímeros são compostos por unidades repetitivas idênticas de um único monômero, enquanto copolímeros são compostos por unidades repetitivas de dois ou mais monômeros diferentes. Em termos da ramificação de suas cadeias, eles podem variar entre polímeros lineares, ramificado e reticulados (BRAZEL; ROSEN, 2012).

Figura 5. Representação das cadeias poliméricas a) cadeia linear. b) cadeia ramificada. c) cadeia com ligações cruzadas e em rede.



Fonte: Adaptado de (BRAZEL; ROSEN, 2012)

Os polímeros podem ser classificados em três categorias principais: elastômeros ou borrachas, plásticos e fibras. Os elastômeros são conhecidos por suas propriedades elásticas, o que significa que podem se deformar

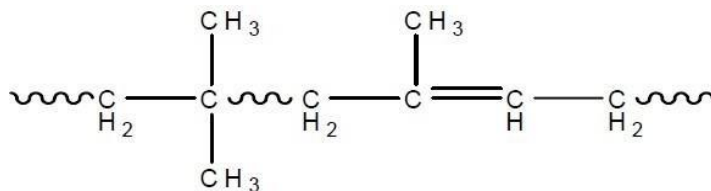
consideravelmente sob carga e retornar à sua forma original quando a carga é removida. Exemplos comuns incluem borrachas naturais, como o látex, e sintéticas, como a borracha butílica. Os plásticos são caracterizados por sua capacidade de serem moldados ou deformados em uma variedade de formas durante o processamento térmico, rígidos em sua forma final. Eles podem ser termoplásticos, que amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados, ou termorrígidos, que não amolecem novamente após o endurecimento inicial. Os plásticos têm uma ampla gama de aplicações, desde embalagens até componentes automotivos e eletrônicos. As fibras são materiais poliméricos com uma estrutura alongada e são usadas principalmente na fabricação de tecidos e materiais têxteis. Elas são conhecidas por sua alta resistência e durabilidade. Exemplos são as fibras sintéticas, como poliéster e nylon. (MANO; MENDES, 2004; BRAZEL; ROSEN, 2012)

Os materiais poliméricos estão conquistando um espaço crescente em diversas aplicações tecnológicas, como na indústria automobilística, aeroespacial, tintas e revestimentos, entre outras. Em todas essas áreas, os polímeros são selecionados devido à sua combinação singular de características, incluindo baixa densidade, resistência à corrosão, durabilidade, facilidade de processamento, custo acessível e capacidade de personalização. Alguns polímeros também exibem propriedades biocompatíveis, tornando-os especialmente atraentes para aplicações biomédicas. Essas propriedades, juntamente com a facilidade de reciclagem e o baixo custo, estão impulsionando o aumento do uso de polímeros na indústria. (WIEBECK; HARADA, 2005; RATNER, et al., 2016)

A borracha butílica, um copolímero de isobutileno e isopreno, é reconhecida por suas propriedades vantajosas que incluem uma boa flexibilidade, elasticidade e resistência à tração. Sua baixa permeabilidade a gases a torna adequada para aplicações de vedação. Além disso, sua excelente estabilidade térmica permite a manutenção das propriedades mecânicas e químicas em uma ampla faixa de temperatura. A resistência ao ozônio e à radiação solar amplia sua utilidade em ambientes externos. Essas características tornam a borracha butílica um material versátil e valioso, utilizado em diversas aplicações industriais, como na fabricação de pneus, vedação de sistemas de ar

condicionado e refrigeração, e fabricação de luvas, entre outras. (MORTON, 1989; DUBEY; PANDEY; RAO, 1995)

Figura 6. Estrutura da borracha butílica



Fonte: (PINHEIRO DE SOUZA; SCAGLIUSI; LUGÃO, 2012)

Conforme visto nesta pesquisa, uma nova direção de aplicação da borracha butílica é sua utilização como dispositivo liberador de feromônio no manejo integrado de pragas. Apesar de suas excelentes características mencionadas anteriormente, frequentemente os polímeros não apresentam propriedades de superfície que atendam diretamente às suas necessidades de desempenho. Em geral, requisitos como hidrofilicidade, boa adesão e composição química são necessários para sua aplicação. Por esses motivos, as técnicas de modificação de superfície, capazes de transformar esses materiais acessíveis em produtos acabados altamente valiosos, tornaram-se uma parte importante das indústrias de polímeros.

2.3 Modificação de superfície em materiais poliméricos

O crescente uso de materiais poliméricos em setores de alta tecnologia tem impulsionado a necessidade de garantir propriedades de superfície específicas para atender às exigências das diversas aplicações, tais como adesão, biomateriais, revestimentos protetores, fricção e desgaste, compósitos, dispositivos microeletrônicos e tecnologia de filmes finos. Para isso, é essencial assegurar uma composição química adequada, controle da hidrofilicidade, rugosidade controlada, condutividade, lubrificação e densidade de reticulação. Diversas técnicas químicas, fotoquímicas, e físicas foram desenvolvidos para tratamentos de polímeros, visando atender suas especificações de aplicação (MAJUMDER; BHOWMICK, 1997; PENN; WANG, 1994; SONG; VANCOS, 2008; VASCONCELLOS; OLIVEIRA; BAUMHARDT-NETO, 1997). Apesar

de nem sempre possuírem as características de superfície desejadas, os polímeros apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, além de serem econômicos e fáceis de processar. Por isso, as técnicas de modificação de superfície são essenciais para transformar esses materiais em produtos finais altamente valorizados na indústria. Porém, a aceitação dos tratamentos químicos e físicos tem diminuído devido a preocupações ambientais e de segurança, assim como questões relacionadas à uniformidade e reprodutibilidade.

Como visto nessa revisão, os dispositivos liberadores de feromônio, feitos de borracha butílica, devem possuir características específicas que permitam a retenção e garantam a liberação lenta do feromônio. Nesse sentido, um tratamento que modifique propriedades superficiais sem alterar o bulk é o ideal.

Frente as limitações dos tratamentos convencionais, a técnica de tratamento a plasma foi desenvolvida para os tratamentos de superfície, alterando as propriedades químicas e físicas das superfícies de polímeros, sem afetar suas propriedades no bulk. Esses tratamentos têm como objetivo produzir grupos funcionais específicos na superfície, alterar a energia de superfície, modificar a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade e modificar a morfologia da superfície (BREWIS, 1993; CHAN; KO; HIRAOKA, 1996; BHOWMICK, 2008)

2.4 Plasma

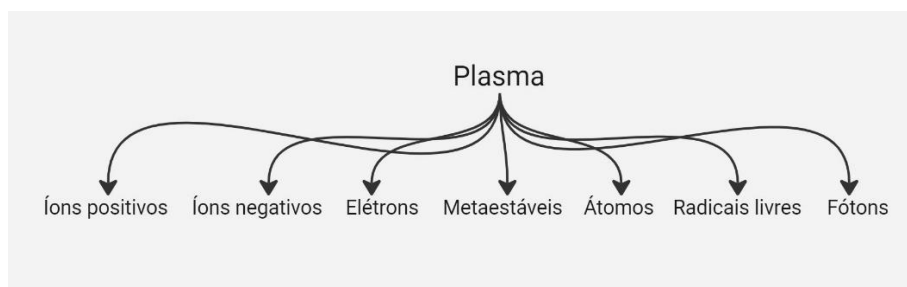
O termo "plasma", derivado do grego "obra modelada", foi introduzido pelo fisiologista Jan Evangelista Purkinje por volta do século XIX para descrever o fluido claro residual do material corpuscular do sangue. Em 1927, o cientista americano Langmuir, interessado na dinâmica de gases relacionada a descargas elétricas, fez uma analogia entre o fluido eletrificado que transporta elétrons, íons e impurezas em alta velocidade e o plasma sanguíneo. Ele foi o primeiro a denominar como "plasma" um gás ionizado (BELLAN, 2004).

A matéria pode ser encontrada em diferentes estados, são eles: sólido, o líquido e o gasoso. Esses estados se distinguem principalmente pelo nível de organização das partículas e pela quantidade de energia que elas possuem. No

estado sólido, os átomos ou moléculas estão fortemente organizados e vibram em torno de posições fixas, o que confere forma e volume definidos ao material. Quando a energia térmica aumenta, essas ligações se enfraquecem, e o material passa ao estado líquido, no qual as partículas ainda interagem, mas com maior liberdade de movimento. Com o fornecimento de ainda mais energia, as partículas se separam completamente umas das outras, dando origem ao estado gasoso. Nesse estágio, a matéria não possui forma nem volume definidos, sendo altamente expansível e compressível. Ao continuar o aumento de energia, chega-se ao plasma, que pode ser considerado o quarto estado da matéria. Nesse estado, os átomos do gás são tão energizados que seus elétrons se separam dos núcleos, originando um conjunto de partículas carregadas. Tal definição é didática, entretanto não comporta a complexidade do plasma.

O plasma é um gás ionizado composto de diversas espécies, incluindo elétrons, íons positivos, radicais livres, átomos e moléculas em estados fundamentais e excitados (Fig. 8). Este meio pode ser caracterizado como eletricamente quase neutro e exibindo comportamento coletivo. Apesar das partículas estarem "livres" devido à ionização do gás, elas ainda estão sujeitas a forças; de fato, as partículas em movimento geram campos magnéticos que interagem entre si, contribuindo para o comportamento coletivo do plasma. Três condições devem ser atendidas para entender o plasma como um meio: (1) comportamento em grupo, que é influenciado pela distância de Debye; (2) quase neutralidade, determinada pela densidade das partículas; e (3) interações eletrostáticas (NEHRA; KUMAR, 2002).

Figura 7. Constituintes do plasma



Adaptado de: (NEHRA; KUMAR, 2002)

O plasma ocorre naturalmente e estima-se que cerca de 99% do nosso universo consiste nesse estado da matéria. Ele pode ser encontrado tanto em

ambientes naturais quanto artificiais e também pode ser induzido em laboratórios. Além disso, o plasma pode existir em uma ampla faixa de temperaturas, pressões e densidades de elétrons.

Com o avanço das pesquisas e das aplicações tecnológicas, os plasmas passaram a ser classificados, de forma geral, em duas categorias principais (tabela 03) : plasma quente e plasma frio, com base em seu equilíbrio térmico e nas temperaturas relativas de seus constituintes. O plasma quente, também chamado de plasma de alta temperatura ou plasma de fusão, é caracterizado por um estado de equilíbrio térmico completo entre todas as espécies presentes: elétrons, íons e átomos neutros possuem, em média, a mesma temperatura elevada. Esse tipo de plasma ocorre naturalmente no interior das estrelas e pode ser reproduzido em laboratório em reatores de fusão nuclear, como os tokamaks, ou em arcos elétricos. Também é gerado em equipamentos industriais como tochas de plasma e dispositivos de micro-ondas, sendo utilizado em processos que exigem altíssimas temperaturas, como o tratamento e destruição de resíduos industriais, hospitalares e até nucleares. A alta temperatura dos plasmas térmicos permite transformar materiais complexos em formas elementares, contribuindo significativamente para a redução de poluentes. No entanto, para muitas aplicações tecnológicas, essas temperaturas extremas são desnecessárias ou até inviáveis, principalmente quando se trata do processamento de materiais sensíveis ao calor. Nesses casos, o mais indicado é o uso do plasma frio, também chamado de plasma de baixa temperatura ou plasma não térmico. Neste tipo de plasma, os elétrons possuem alta energia (temperatura elevada), enquanto os íons e espécies neutras permanecem em temperaturas muito mais baixas, próximas à temperatura ambiente. Ou seja, trata-se de um sistema fora do equilíbrio térmico, em que apenas os elétrons estão em estado excitado. Essa característica é fundamental para aplicações que exigem processos químicos ativados, mas sem o risco de aquecimento excessivo do material tratado. Plasmas frios são amplamente utilizados em tratamento de superfícies poliméricas, esterilização de materiais médicos, modificação de biomateriais, e até mesmo em terapias biológicas e cicatrização de feridas, pois podem interagir com compostos orgânicos de forma seletiva, sem causar danos térmicos. Além disso, os plasmas frios apresentam características valiosas

como não equilíbrio termodinâmico, baixa temperatura do gás, alta densidade de espécies químicas reativas e grande seletividade nas interações químicas, o que os torna extremamente versáteis em diversas áreas da ciência e da indústria. (FRIDMAN, 2008b; FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005; NEHRA; KUMAR, 2002)

Tabela 3. Classificação do plasma

Plasma	Estado	Exemplo
Plasma quente	$T_e \approx T_i \approx T_g, T_p = 10^6 - 10^8 K$ $n_e \geq 10^{20} m^{-3}$	Fusão
Plasma frio	$T_e \gg T_i \approx T_g = 300 \dots 10^3 K$ $n_e \approx 10^{10} m^{-3}$	Glow; Corona; APPJ; DBD.

Fonte: Adaptado de (NEHRA; KUMAR, 2002)

2.4.1 Polímeros tratados a plasma

O plasma é reconhecido como um método poderoso para alterar as propriedades superficiais dos materiais, sendo uma alternativa eficaz, ambientalmente amigável e econômica para ativar superfícies poliméricas. Para melhoria de propriedades superficiais dos polímeros tratados a plasma, diferentes mecanismos de interação plasma-polímero devem ser considerados, uma vez que tal interação ainda não é compreendida completamente. (CARRINO; MORONI; POLINI, 2001; CHAN; KO; HIRAOKA, 1996b; PETASCH et al., 1995a) No processo de ablação, ocorre a remoção de camadas moleculares e resíduos da superfície do material. Além disso, há o fenômeno de quebra de cadeia e formação de ligações cruzadas (crosslink), que acontece durante a interação entre dois ou mais radicais para estabelecer ligações covalentes. Esse processo resulta na quebra de macromoléculas poliméricas e na formação simultânea de radicais livres. Outro mecanismo de interação é a ativação da superfície por meio da inserção de grupos polares na superfície do material. (BASAK et al., 2011a; CARRINO; MORONI; POLINI, 2001; KOSTOV et al., 2014a).

Em 1996, Chan et al. realizaram uma revisão de literatura abrangente, demonstrando a viabilidade das técnicas de tratamento a plasma (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996b).

A pesquisa de Basak et al. envolveu o tratamento da superfície de borracha EPDM (Etileno Propileno Dieno Monômero) vulcanizada com plasma de argônio/oxigênio de baixa pressão, visando melhorar sua adesão e investigar a influência dos parâmetros de tratamento no material. As análises incluíram medição do ângulo de contato, energia de superfície, espectroscopia no infravermelho (FTIR - ATR), microscopia eletrônica de varredura, XPS e AFM. Foram observadas alterações na composição química e na rugosidade do material, atribuídas aos grupos funcionais C-O e C=O, que estão relacionados ao aumento da energia de superfície após o tratamento. Também foi observada a influência da potência e do tempo de tratamento do plasma (BASAK et al., 2011a).

Os filmes de polietileno, polipropileno e polietileno tereftalato foram submetidos a plasmas de oxigênio e hidrogênio em baixa pressão para melhorar a adesão, no trabalho de Petasch e colaboradores. Nele a adesão foi avaliada por testes de tração, enquanto a tensão superficial foi medida com um tensiômetro. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia infravermelha, também foram empregadas para análise. No estudo, os pesquisadores demonstraram a relação entre as partes polares e dispersivas da superfície dos polímeros e a adesão. Foi observado um aumento na parte polar após o tratamento, enquanto a parte dispersiva foi pouco influenciada (PETASCH et al., 1995b).

O estudo conduzido por Gupta e Laborie investigou quatro métodos de ativação de superfície em compósitos termoplásticos reforçados com fibras de madeira com o objetivo de aprimorar a adesão de um revestimento acrílico à base de água. Os tratamentos com ácido crômico e plasma de oxigênio, de baixa pressão, demonstraram maior eficácia. As análises realizadas visaram obter informações sobre a composição química, molhabilidade e topografia das superfícies tratadas. Verificou-se que o ácido crômico atuou principalmente na rugosidade da superfície, enquanto o plasma de oxigênio aumentou significativamente a molhabilidade dos WPCs com água (de $100 \pm 7^\circ$ para $35 \pm 14^\circ$), indicando uma possível oxidação da superfície. O aumento da molhabilidade dos WPCs tratados com plasma de oxigênio foi atribuído à oxidação da superfície e relacionado à rugosidade induzida pelos tratamentos,

embora essa oxidação não tenha sido claramente identificada pelo ATR-FTIR, devido à limitação da técnica, associada à profundidade de penetração do feixe irradiado no material, que varia aproximadamente entre 1 e 10 μm , enquanto a profundidade efetiva do tratamento a plasma se restringe a apenas alguns nanômetros. (GUPTA; LABORIE, 2007).

No estudo de estudo de Moraes e colaboradores (2007), foi empregado o plasma de baixa pressão de argônio e nitrogênio, e outra mistura de argônio nitrogênio e hélio, para a modificação superficial da borracha EPDM (Etileno-Propileno-Dieno-Monômero), com o objetivo de melhorar sua adesão para aplicações aeroespaciais. A avaliação da ativação da superfície foi realizada por meio de caracterizações de ângulo de contato, XPS, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Em ambas as condições de plasma, observou-se uma redução de 70% no ângulo de contato original, destacando a eficácia da técnica de tratamento de plasma superficial. Essa redução foi correlacionada com o aumento da energia de superfície e com a composição química da superfície, evidenciada pela incorporação de 25% de oxigênio. Além disso, foi observada uma diminuição na rugosidade da superfície após o tratamento, de 113 nm para 77 nm (MORAES et al., 2007).

Martinez e Sanches conduziram um estudo comparativo entre diferentes técnicas de tratamento de borracha vulcanizada de estireno-butadieno: plasma de baixa pressão gerado por RF e plasma de tocha atmosférica. Eles também investigaram o impacto das condições dos gases, tanto oxidantes (oxigênio, dióxido de carbono) quanto não oxidantes (nitrogênio, argônio). Em todos os tratamentos, exceto tratamento com nitrogênio, observou-se uma melhoria nas propriedades de adesão superficial da borracha. A comparação entre a aplicação das técnicas também foi investigada, enquanto os tratamentos com plasma de baixa pressão exigem um sistema de vácuo que limita sua aplicação, o tratamento com plasma atmosférico é uma tecnologia que não necessita de vácuo, o que permite seu uso em tratamento de materiais com diferentes formas e tamanhos. Para além de poder ser usada em produção em linha, e amiga do meio ambiente. O trabalho é pioneiro na investigação do tratamento com plasma atmosférico em borracha vulcanizada. Distancias de 0,5 e 1,0 cm com tempo de exposição de 1 e 15 min foram testadas. A menor

distância entre a borracha e o bico da tocha de plasma resultou em uma melhor molhabilidade e na remoção da cera de parafina da superfície da borracha. Quanto maior o tempo de tratamento com a tocha de plasma, maior o grau de oxidação superficial, com a formação de grupos C–O. Dados que corroboram a influência da distância entre o bico do equipamento e a amostra, bem como o tempo de exposição e a recuperação da camada oxidada (MARTÍN-MARTÍNEZ; ROMERO-SÁNCHEZ, 2006) .

Kostov e colaboradores, desenvolveram um equipamento de jato de plasma atmosférico em seu laboratório, operado com argônio e utilizando 10 kV e 37 kHz como fonte geradora do plasma. Neste estudo, o equipamento foi comparado a fonte comercial Miniplus (GBS Elektronik GmbH, Dresden, Alemanha). O objetivo foi determinar as condições ideais de tratamento dos materiais poliméricos estudados (PET, PE, PP). Os parâmetros de tratamento foram estabelecidos experimentalmente, com um fluxo de 1,3 L/min e uma distância de 2,0 cm entre a amostra e o jato. Os parâmetros variáveis de tratamento incluíram a variação do tempo de exposição ao plasma em intervalos de 15, 30, 60 e 90 segundos. A influência do tratamento na superfície dos materiais foi avaliada através da medição do ângulo de contato, com o objetivo de analisar sua influência na molhabilidade do material . Para investigar as alterações na composição química da superfície dos materiais, foram empregadas técnicas de caracterização, incluindo Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétron por Raio X (XPS) . Foi observado um aumento na molhabilidade, refletido por uma redução no ângulo de contato de mais de 40° (por exemplo, o PE variou de um ângulo original de 93,7 para 36,2 após o tratamento). Análises de composição química por XPS detectaram a presença de grupos funcionais relacionados ao oxigênio. O aumento da rugosidade foi observado através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Além disso, foi observada a recuperação hidrofóbica, uma característica dos polímeros. O estudo estabelece uma relação entre o tempo de exposição e o aumento da molhabilidade. Ao comparar os dois tipos diferentes de tratamento a plasma, o estudo destaca o jato de plasma como o principal agente modificador da superfície do material, influenciado diretamente pela composição química da superfície, conforme confirmado pela análise de XPS, e pela rugosidade, conforme observado por AFM (KOSTOV et al., 2014a) .

Na pesquisa de Hämäläinen e Kärki, um jato de plasma atmosférico comercial da Plasmatrete Ltd, com parâmetros otimizados de fábrica e utilizando oxigênio e ar pressurizado, foi empregado para aprimorar a adesão de um compósito de polipropileno e madeira de abeto (*Picea abies*). Os parâmetros de tratamento foram determinados empiricamente e fixados com o bico do equipamento a 9 mm de distância da amostra, com tempos de exposição de 3 e 5 segundos. Para a análise das modificações superficiais, foram utilizadas técnicas de ângulo de contato, Raman e microscopia eletrônica de varredura. A molhabilidade do compósito plástico-madeira foi modificada pelos tratamentos a plasma. O ângulo de contato, que inicialmente era de aproximadamente 120°, após 5 segundos de tratamento, reduziu para aproximadamente 30°. Além disso, observou-se um aumento dos grupos polares na análise de Raman (HÄMÄLÄINEN; KÄRKI, 2013).

Jeong e colaboradores, usaram um jato de plasma para corroer fitas de Kapton, dióxido de silício e tântalo. O equipamento utilizado opera com uma alimentação de RF de 13,56 MHz. Para o tratamento da fita de Kapton, uma mistura de hélio e oxigênio foi utilizada, sendo o hélio empregado como gás de alimentação para manter o plasma. As amostras foram posicionadas a 0,5 cm do bico do equipamento. A espectroscopia óptica realizada para caracterizar o plasma revelou a presença de espécies de oxigênio metaestável ao longo de 10 mm do bico do equipamento, quando as condições de tratamento eram de 150 W de potência, taxa de fluxo de 40 L/min e 0,5% de oxigênio. Isso está relacionado ao tempo de vida longa da molécula de aproximadamente 10 ms. O estudo também evidencia o poder oxidativo das moléculas metaestáveis de oxigênio em materiais orgânicos (JEONG et al., 1998) .

Martinez e Pacio utilizam plasma atmosférico como alternativa ao tratamento com ácido crômico para a modificação de materiais poliméricos. Embora o tratamento com plasma de oxigênio de baixa pressão tenha se estabelecido como eficaz na modificação de superfícies, os pesquisadores neste estudo optaram pelo tratamento com plasma atmosférico frente às limitações do tratamento de baixa pressão (GUPTA; LABORIE, 2007). As vantagens deste método incluem sua rapidez, automação, flexibilidade em tratamentos de superfícies irregulares e a ausência de restrições relacionadas ao sistema de

vácuo, além de considerações ambientais. No estudo, o jato de plasma rotativo da Plasma Treat GmbH, localizada em Steinhagen, Alemanha, foi utilizado. O plasma foi gerado com ar comprimido fornecido pela Air Liquide, com sede em Madrid, Espanha. A distância entre o equipamento e a amostra variou de 1 a 3 cm, o fluxo de gás variou de 0,5 a 8 L/min e o tempo de tratamento foi fixado em 15 minutos. Os compósitos plástico-madeira de polipropileno + madeira, polietileno (PE) + madeira e PVC + madeira foram objetos de estudo. Martinez e Pacio não identificaram mudanças substanciais nos tratamentos com distâncias acima de 1 cm. As condições ideais para a modificação da hidrofobicidade e adesão superficial foram determinadas, e essa melhoria observada está relacionada ao aumento dos grupos polares na superfície do material, relacionada aos grupos C-O e C=O; um aumento na energia superficial de 26 para 65 mJ/m² para PE + Madeira, e uma diminuição na rugosidade, provavelmente associada ao tempo de tratamento, ao fluxo de gás e sua composição (YÁÑEZ-PACIOS; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2017).

Como visto, a aplicação do plasma atmosférico tem sido explorada em diversas áreas da ciência e indústria. O tratamento com plasma atmosférico tem se mostrado útil no processamento de dispositivos eletrônicos flexíveis. A redução de custos associados aos sistemas a vácuo, a otimização do processo e a possibilidade de integração em linhas de produção são vantagens do seu uso, conforme relatado por Kim e colaboradores (KIM et al., 2016).

Na área da biomedicina, a literatura tem elucidado a aplicação de plasma atmosférico contendo argônio e oxigênio para a inibição bactericida e fungicida (KAWAKAMI et al., 2022).

O trabalho intitulado "Plasma for Medicine" traz uma ampla revisão sobre o uso emergente do tratamento a plasma na medicina. Nele, os autores elucidam e dividem sua aplicação em duas principais abordagens: o uso "indireto", visando tratamento de superfícies, materiais ou dispositivos para aplicações médicas específicas, e a aplicação "direta" de plasma sobre o corpo humano ou animal para efeitos terapêuticos. Nesse sentido, o trabalho traz ênfase sobre o uso e eficácia, mais recente, da aplicação do plasma na interação com células vivas, inibição celular/bacteriana/fungicida (VON WOEDTKE et al., 2013).

Na agricultura, muitos esforços têm sido feitos para aplicar jatos de plasma atmosférico, também de maneira direta e indireta (ABD EL-AZIZ; MAHMOUD; ELARAGI, 2014; MISNAL et al., 2022; MUTLU et al., 2023; RAJAN et al., 2023; SARAPIROM; YU, 2021; YAGUAL et al., 2023). El-Aziz e colaboradores, utilizaram um jato de plasma atmosférico de oxigênio para controlar a mortalidade de insetos no manejo integrado de pragas. Os parâmetros dos tratamentos variaram em duas perspectivas: a distância do equipamento e do inseto, e o número de pulsos. Os melhores resultados demonstraram eficácia na mortalidade das larvas e na formação inadequada de adultos pupa (ABD EL-AZIZ; MAHMOUD; ELARAGI, 2014).

O estudo de Yagual e colaboradores, avaliou o efeito do tratamento com plasma, direto e indireto, na podridão da coroa de banana e nas propriedades da fruta. Amostras inoculadas com esporos de fungos foram armazenadas a 13°C por até 42 dias. O tempo de exposição ao tratamento foi variado em 1, 2,5 e 5 min com tensão de 80 kV. Os pesquisadores investigaram as espécies reativas, de oxigênio e nitrogênio, provenientes do plasma atmosférico, principais agentes do efeito modificador. Os tratamentos de plasma mostraram eficácia semelhante ao fungicida na preservação da fruta ao longo do tempo, com poucas alterações nas propriedades físico-químicas das amostras (YAGUAL et al., 2023).

Sarapirom e Yu, trazem um estudo sobre aplicação de diferentes tipos de plasma para tratamento de sementes e seus efeitos. Sementes de girassol foram tratadas e caracterizadas. O estudo apontou mais efeitos significativos em relação a molhabilidade do material no tratamento com jato de plasma atmosférico. O gás de trabalho escolhido foi o argônio com fluxo de 4 L/min por 15s. Os pesquisadores também investigaram as espécies reativas geradas pelo jato de plasma por espectroscopia de emissão óptica (SARAPIROM; YU, 2021).

O estudo investigou o efeito do tratamento com jato de plasma atmosférico na mucilagem das sementes de chia. Utilizando argônio e variando o tempo de exposição do plasma para 30, 60 e 120 segundos, as sementes foram submetidas ao tratamento. Posteriormente, a mucilagem foi extraída para análise das propriedades. Os resultados demonstraram um aumento na consistência e no comportamento de cisalhamento nas amostras tratadas com 30 e 60 segundos,

enquanto as tratadas por 120 segundos apresentaram características semelhantes às do material não tratado. Além disso, o tratamento influenciou a viscosidade e as propriedades elásticas do material, fortalecendo as cadeias poliméricas por meio da ação das espécies reativas do plasma (MUTLU et al., 2023).

A revisão literária conduzida por Minsal e colaboradores aborda a tecnologia de plasma atmosférico destacando seu papel na descontaminação microbiana e no controle de pragas de insetos, bem como na melhoria da qualidade dos grãos de arroz. Além disso, examina a influência dos parâmetros de tratamento no contexto do manejo integrado. O estudo aborda de forma detalhada cada um dos campos investigativos mencionados. O artigo enfatiza a importância da gestão adequada da pós-colheita do arroz e investiga a eficácia da descontaminação microbacteriana utilizando plasma diretamente no arroz. No processo de descontaminação, o tratamento foi conduzido utilizando plasma DBD com uma potência de entrada de 250W, variando o tempo de exposição em 5, 10 e 20 minutos. A contagem microbiana apresentou variação de 4,23 para 1,29 log UFC/g no tratamento com duração de 20 minutos. Na análise da mortalidade de insetos através do plasma atmosférico, os autores destacam a importância do estudo das características do ciclo de vida dos insetos, bem como do armazenamento de grãos, para garantir a preservação e a qualidade dos grãos armazenados. Além disso, os autores enfatizam a eficácia do tratamento com plasma na mortalidade de insetos, como evidenciado pela mortalidade de 100% da *Ephestia kuehniella* e *T. confusum* após uma exposição de 20 segundos de plasma. Em estudos mais recentes, também foram registrados resultados positivos do tratamento em besouros vermelhos da farinha *T. castaneum* em todas as fases de desenvolvimento, desde o ovo até a fase adulta, com um plasma operacional otimizado de 2,5 kV por 15 minutos de exposição. Marisal et al. também revisam dados mais recentes sobre o uso do tratamento a plasma no crescimento e germinação de sementes. Os autores destacam o trabalho de Hashizume et al. (2020), no qual o efeito da exposição ao plasma por 30 segundos e 5 minutos, com uma tensão de 9 kV e 60 Hz, e utilizando gás argônio, resultou em melhorias no crescimento do caule, na altura das mudas, bem como um aumento no índice de colheita. Os autores relacionam essas melhorias ao efeito hidrofílico causado pelo tratamento a plasma. Foram abordados também os parâmetros do reator gerador de plasma, incluindo a potência do sistema, o

gás de trabalho e os tempos de exposição (MISNAL et al., 2022) .

No trabalho de Fricke e parceiros (2011), um jato de plasma atmosférico foi utilizado para modificação superficial de diferente tipo de polímeros. O sistema de plasma utilizado nesse estudo, é o equipamento comercial Kinpen (Neoplas GmbH.). O equipamento consiste em dois eletrodos, um aterrado e o segundo um eletrodo central, com diâmetro interno de 1,6mm e um outro externo de 4mm envolto por quartzo. O sistema possui alguns parâmetros já definidos de fábrica, como a potência elétrica do sistema de 65W e RF de 1 MHz. O sistema permite a mistura de até 2% de um segundo gás. Nesse sentido, influência da mistura de argônio com 1% de oxigênio foi investigada. Foi investigado também a variação do bico do equipamento com a superfície do substrato. Os parâmetros variáveis e explorados do processo foram a variação da mistura de gases e a distância do bico do equipamento vs as amostras a serem tratadas. O fluxo foi mantido em 5 l/min. Em relação ao tratamento, uma ênfase foi dada a remoção de biofilmes, a taxa de remoção do processo foi investigada em função da massa e do perfil de profundidade do polímero tratado. De modo experimental os melhores parâmetros foram encontrados em: + 1% de oxigênio; e 5mm - equipamento vs amostra. O perfil de profundidade, ou seja, a rugosidade, após o tratamento foi investigada a partir da técnica de perfilometria. Os autores mostraram que o processo de etching ocorrido no sistema de jato de plasma atmosférico está relacionado as espécies reativas do oxigênio. As análises indicaram que houve um aumento do perfil de profundidade ao adicionar oxigênio na mistura de gases, e uma diminuição desse mesmo perfil ao aumentar a distância. O estudo mostra que essas modificações estão diretamente relacionadas a distância do equipamento vs substrato, a condição do gás utilizado, bem como a estrutura química do material tratado, e ao tempo de exposição ao tratamento (FRICKE et al., 2011) .

Em outro estudo, Fricke et al. utilizaram um jato de plasma atmosférico para remover substâncias orgânicas, incluindo biofilmes e micro-organismos. O dispositivo utilizado foi o jato de plasma Kinpen 08 (Neoplas GmbH, INP Greifswald), empregado como agente descontaminante em superfícies poliméricas. Foram comparadas duas condições de alimentação de gás: argônio puro e uma mistura contendo 1% de gás oxigênio. A análise das modificações

foi realizada por microscopia e perfilometria, enquanto a caracterização do plasma foi conduzida por meio de espectroscopia de emissão óptica (OES). Os parâmetros de tratamento foram determinados por estudos preliminares, estabelecendo-se um fluxo de 5 l/min e uma distância de 7 mm entre o bico do equipamento e a amostra. O estudo demonstrou a eficácia na remoção de biofilme de *C. albicans* em uma matriz polimérica de PEEK (Poli(éter-éter-cetona)). Biofilmes tratados por 60 segundos de exposição ao plasma de argônio e oxigênio apresentaram ação de remoção significativa em contraste com o tratamento apenas com argônio. Ao aumentar o tempo de exposição para 300 segundos, a condição com argônio e 1% de oxigênio removeu quase completamente o biofilme. Através da espectroscopia de emissão óptica, os autores observaram linhas espectrais de Ar I entre 670 e 850 nm no plasma de argônio puro, bem como de oxigênio atômico, com alta intensidade, em 777,4 e 844,6 nm no plasma de argônio e oxigênio. Ao comparar a intensidade de emissão de ambos, os autores relataram uma maior razão de OI/ArI no plasma de argônio e oxigênio, de 0,6, em comparação com 0,005 para o plasma de argônio, indicando, por tanto, maior porção de oxigênio no plasma de argônio + 1% de oxigênio e sua influência direta no processo de tratamento plasma-polímero (FRICKE et al., 2012) .

2.5 Caracterizações do material

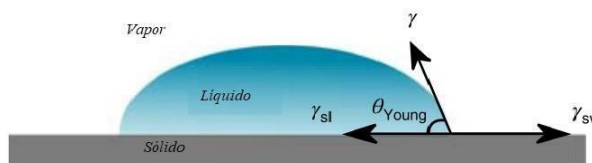
Como mencionado na sessão anterior, a interação entre plasmas e polímeros desencadeia uma série de transformações tanto químicas quanto físicas. Essa interação complexa é responsável pela modificação na composição química, na molhabilidade e na morfologia do material, resultando em propriedades novas e adaptadas às necessidades específicas de aplicação. Os tópicos seguintes elucidam as técnicas de avaliação escolhidas para investigar tais propriedades.

2.5.1 Ângulo de contato e Energia de superfície

A interação entre um líquido e uma superfície sólida pode ser analisada por meio da medição do ângulo de contato (θ), o qual corresponde ao ângulo formado entre a tangente à superfície da gota e o plano da superfície onde ela está depositada, como ilustrado na Fig. 10.

A técnica do ângulo de contato pode ser empregada para avaliar a molhabilidade de materiais. Quando se utiliza um líquido polar, como a água, um ângulo de contato igual ou superior a 90° é indicativo de uma superfície hidrofóbica, enquanto valores inferiores a 90° caracterizam uma superfície hidrofílica.

Figura 8. Representação do ângulo de contato de um líquido em contato com um substrato sólido.



Fonte: Adaptado de (HUHTAMÄKI et al., 2018)

A Equação de Thomas Young, é usada para descrever o equilíbrio estático entre as tensões de um sistema em uma interface entre dois materiais imiscíveis. A equação é expressa da seguinte forma:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Onde:

- γ_{LV} : é a tensão superficial entre o sólido (S) e o vapor (V).
- γ_{SL} : é a tensão superficial entre o sólido (S) e o líquido (L).
- γ_S : é a tensão superficial do sólido (S)
- γ_{LV} : é a tensão superficial entre o líquido (L) e o vapor (V).
- θ : é o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida.

O trabalho de adesão é expresso por Dupré como:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Combinando as equações temos a equação Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1)$$

Fowkes (FOWKES, 1962) sugeriu que a energia superficial pode ser expressa como a combinação das contribuições das interações dispersivas e das não dispersivas, também denominadas polares.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Também é interessante definir a energia de superfície em termos da rugosidade:

$$r = \frac{\cos \theta_{\text{rugosa}}}{\cos \theta_{\text{lisa}}}$$

Essa equação expressa a relação entre a morfologia do material e sua molhabilidade, demonstrando como o ângulo de contato varia em função da rugosidade da superfície do material. (C.Z. LIU A, 2004)

2.5.2 Espectroscopia do infravermelho (FTIR)

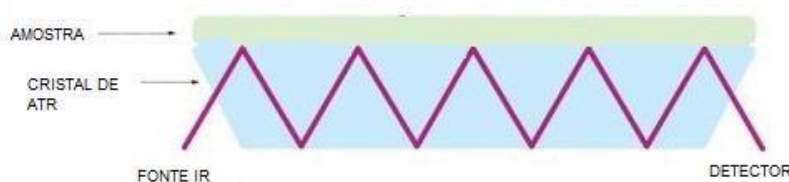
A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica empregada para identificar e analisar materiais com base nas interações moleculares com a radiação infravermelha. Essa técnica proporciona dados sobre a estrutura molecular do material ao identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

A operação da técnica FTIR se fundamenta na absorção de radiação infravermelha pelas ligações químicas presentes nas moléculas, por meio de vibrações. As vibrações associadas podem ocorrer de duas maneiras: 1) deformação axial: Nesse tipo de vibração, os átomos em uma molécula se movem ao longo do eixo de ligação entre eles. Isso pode resultar em alongamento ou compressão da ligação química, dependendo da direção do movimento. 2) Vibração de deformação angular: Nessas vibrações, os átomos em uma molécula se movem em direções perpendiculares ao eixo de ligação entre eles. Isso leva a uma mudança no ângulo entre as ligações químicas adjacentes na molécula (PAVIA et al., 2010).

O espectro gerado pelo equipamento mostra a intensidade da radiação infravermelha absorvida pela amostra em relação à frequência da radiação (número de onda cm^{-1}). A intensidade possibilita a identificação dos grupos presentes, uma vez que cada pico está associado a uma vibração específica de ligação química ou grupo funcional na molécula. A posição, altura e largura dos picos fornecem informações sobre a identidade, quantidade e ambiente químico dos grupos funcionais na amostra. Já a frequência está relacionada a densidade de tais grupos. Podemos relacionar a intensidade de um pico como: quanto maior é a absorção de energia nessa frequência e mais abundante é o grupo funcional ou a estrutura molecular correspondente na amostra (PAVIA et al., 2010).

Existem diferentes modos de coletar o espectro FTIR, tais como transmissão, absorção e reflexão, sendo selecionados conforme a necessidade analítica. No modo de transmissão e/ou absorção, a radiação infravermelha é direcionada através da amostra, onde uma parte é transmitida e outra é absorvida pela amostra. No modo de reflexão, o feixe de radiação incidente é absorvido em parte pela amostra, enquanto o restante é refletido. Na técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR), usada nesse estudo e representada na figura 11, a radiação penetra em uma pequena profundidade na superfície da amostra, fornecendo informações sobre a camada superficial em uma escala micrométrica (HILLBORG; GEDDE, 2020).

Figura 9. Representação do módulo de Reflectância Total Atenuada (do inglês ATR) na Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR)



FONTE: Adaptado (METTER TOLEDO, 2024)

2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Desde 1935, com Max Knoll a microscopia eletrônica de varredura (MEV) vem sendo explorada por diferentes grupos de pesquisa. O MEV é empregado para capturar imagens de alta resolução da superfície de um material,

utilizando um feixe de elétrons para escanear e detectar os elétrons, resultando na produção de uma imagem tridimensional minuciosa da topografia da superfície da amostra. (BOGNER et al., 2007; WELLS, 2006)

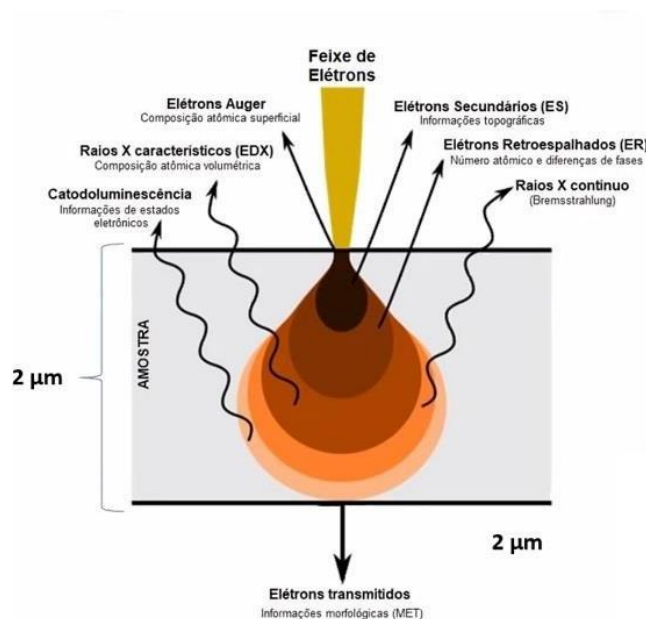
No desenvolvimento da microscopia, dois pontos foram fundamentais para sua melhoria: o uso de filamento para emissão de elétrons e o revestimento com material condutivo. Nesse sentido, os pontos mais relevantes, ressaltados por pesquisadores da área, seguem aqui:

- Spot size (diâmetro do feixe): O diâmetro do feixe é crucial para a resolução da imagem, sendo essencial mantê-lo o menor possível para capturar até mesmo as características na ordem nanométrica da amostra.
- Tensão e composição: Os elétrons, primários, incididos só poderão ejetar elétrons das amostras quando sua energia for superior à das amostras. De tal modo que a tensão deve ser escolhida levando em consideração a composição da amostra.
- Condutividade elétrica da amostra: Para evitar carga eletrostática, a superfície da amostra deve ser recoberta com material condutivo.
- Distância de trabalho: Quanto menor a distância melhor será a resolução.

A interação entre elétrons e amostra é influenciada pela penetração do feixe, ocorrendo através de espalhamento elástico e inelástico (figura 12). No espalhamento elástico, o elétron interage com o núcleo da amostra, seguindo o modelo de espalhamento de Rutherford. Devido à massa muito menor do elétron em comparação com a do núcleo, a energia é conservada. É importante notar que a força de interação predominante neste sistema é a força de Coulomb, que é proporcional à carga atômica (número atômico Z). No segundo caso, o elétron, ao interagir com o núcleo da amostra, também interage com os elétrons ao seu redor, resultando em espalhamento inelástico, pois sua energia não é conservada. Os elétrons mais suscetíveis a essa abordagem são os da camada externa e próximos à superfície. Percebe-se então que a penetração do feixe de elétrons é determinada pela composição do material, o que afeta tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Especificamente, o espalhamento inelástico é mais pronunciado em materiais com um alto número atômico (Z) do que em materiais com um baixo número atômico (BOGNER et al., 2007;

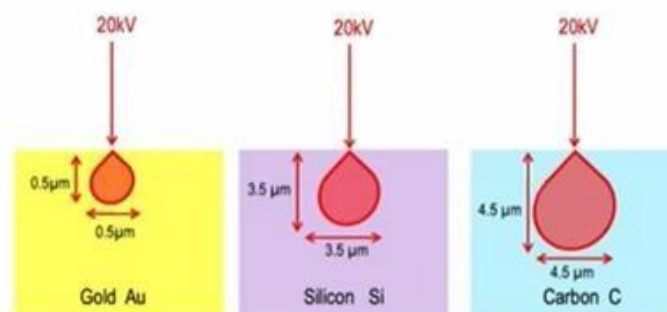
GOLDSTEIN et al., 2003; BOZZOLA; RUSSEL, 1999).

Figura 10. Interação de feixes de elétrons em uma superfície ideal.



Fonte: (SILVA, 2023)

Figura 11. Relação entre tensão de aceleração e número atômico(Z) .



Fonte: (SILVA, 2023)

De ambas as interações, o elétron pode se tornar um Elétron Retroespalhado, onde existe apenas uma colisão, e/ou Elétron Secundário (do inglês SEI). Os elétrons secundários (SEI) são elétrons que são expelidos dos átomos da amostra devido a interações inelásticas entre os elétrons energéticos do feixe primário e os elétrons da amostra e são os que melhor possuem resolução. Nesse caso, a profundidade do feixe pode variar de 1 a 10 nm para metais e materiais orgânico, como pode ser visto na figura 11.

2.5.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O progresso na técnica de EDS foi impulsionado por diversos avanços ao longo do tempo, incluindo melhorias em detectores de raios X. Em 1968, foi descrito por Fitzgerald e sua equipe o uso pioneiro de um detector de raios X de estado sólido de silício dopado com lítio (Si(Li)) em um micro analisador de sonda de elétrons. Apesar das limitações iniciais na resolução de elementos adjacentes, essa implementação demonstrou a viabilidade de integrar detectores de raios X a instrumentos de feixe de elétrons. Tais progressos foram relevantes para a consolidação da técnica EDS como uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais em diversas aplicações científicas e industriais (GOLDSTEIN et al., 2003).

A técnica EDS é empregada para a análise da composição química de materiais por meio da detecção dos raios X característicos, emitidos quando um material é irradiado com um feixe de elétrons de alta energia. Durante a interação dos elétrons do feixe com os átomos do material, ocorre a remoção de elétrons dos orbitais internos dos átomos. Como resultado, os elétrons dos níveis energéticos mais externos transitam para níveis mais baixos, liberando energia na forma de raios X característicos. A energia desses raios X é específica para cada elemento químico presente no material, possibilitando a identificação dos elementos e a determinação de suas concentrações relativas. O princípio fundamental da técnica EDS consiste na aquisição do espectro de raios X emitidos pelo material em análise. Um detector de raios X é empregado para medir a energia e a intensidade dos raios X detectados. Por meio da análise das características dos picos de energia no espectro, é viável identificar os elementos presentes no material e quantificar suas concentrações relativas (GOLDSTEIN et al., 2003; SCIMECA et al., 2018).

2.5.5 Simulação molecular

Os softwares de modelagem molecular são amplamente empregados em diversas áreas da química, bioquímica, biologia molecular e ciências dos materiais, sendo utilizados para estudar e simular o comportamento de moléculas e sistemas moleculares. Essas ferramentas possibilitam a construção,

visualização, otimização e análise de estruturas moleculares em diferentes níveis de detalhe, abrangendo aspectos como visualização molecular, modelagem molecular e dinâmica molecular.

Mediante a importância da efetivação de estudos quanto às propriedades das moléculas de feromônio, a Química Computacional emerge como uma ferramenta relevante para a ampliação da compreensão sobre essas estruturas. Essa subdivisão interdisciplinar da Química configura-se como uma ferramenta apropriada para a efetuação de cálculos das singularidades das estruturas analisadas. Logo, é possível apreender suas características no que tange às configurações eletrônicas, às conformações dos aspectos moleculares, aos variados padrões de energia, à dinâmica e à reatividade dos sistemas estudados. (FERNANDES, 2015)

Os preceitos aplicados à Química Computacional, com especial enfoque na vertente da Modelação Molecular ou Simulação Molecular, estão alicerçados às teorias da mecânica clássica e quântica, ao eletromagnetismo e à termodinâmica estática (FERNANDES, 2015)

A modelagem dispõe de metodologias particulares, sendo as de maior destaque o *ab initio* e o DFT (Density Functional Theory). A partir delas, obtém-se informações concernentes à espectroscopia (ressonância magnética nuclear, infravermelho, massa etc.), à cinética química e bioquímica, à otimização de energia e à integração e perturbação termodinâmicas (FERNANDES, 2015).

Nesse estudo, os softwares Avogadro e ORCA foram selecionados, os quais apresentavam-se nas versões 4.2.1.

O software Avogadro é uma ferramenta de código aberto utilizada para visualização e simulação molecular. Ele permite a manipulação de estruturas moleculares tridimensionais de forma dinâmica, possibilitando a realização de diversas análises no sistema. Com o Avogadro, pode-se construir e visualizar moléculas em três dimensões, editar geometrias moleculares, otimizar estruturas, calcular propriedades moleculares, realizar simulações de dinâmica molecular, entre outras funcionalidades. Além disso, o software é compatível com uma variedade de formatos de arquivo, simplificando o processo de importação e exportação de estruturas moleculares entre diferentes programas.

Devido à sua ampla gama de recursos e funcionalidades, o Avogadro é uma ferramenta versátil e poderosa para a visualização e análise de estruturas moleculares em diversos contextos científicos e educacionais (GARG; NEGI, 2020; TORRES QUEZADA et al., 2017). O software é retratado como sendo um software de interface gráfica, que visa demonstrar visualmente a configuração estrutural das moléculas. Destarte, ele proporciona a constituição de arquivos de entrada (input), os quais submetem as condições de cálculos definidas para uma multiplicidade de sistemas relacionados à química computacional (SILVA; SOUZA, 2019). Em decorrência do programa retratado não ser integrado diretamente a uma ferramenta que proporcionasse a efetivação das operações numéricas almejadas, tornou-se necessária a determinação de um segundo meio para exercer essa função. Dessa maneira, o software ORCA foi classificado como essencial para o desenvolvimento das requisições ambicionadas. Ele corresponde a um programa *ab initio* de química quântica fundamentado em metodologias atuais para cálculos referentes às estruturas eletrônicas, a exemplo da teoria do funcional de densidade (DFT) (SNYDER; KUCUKKAL, 2021)

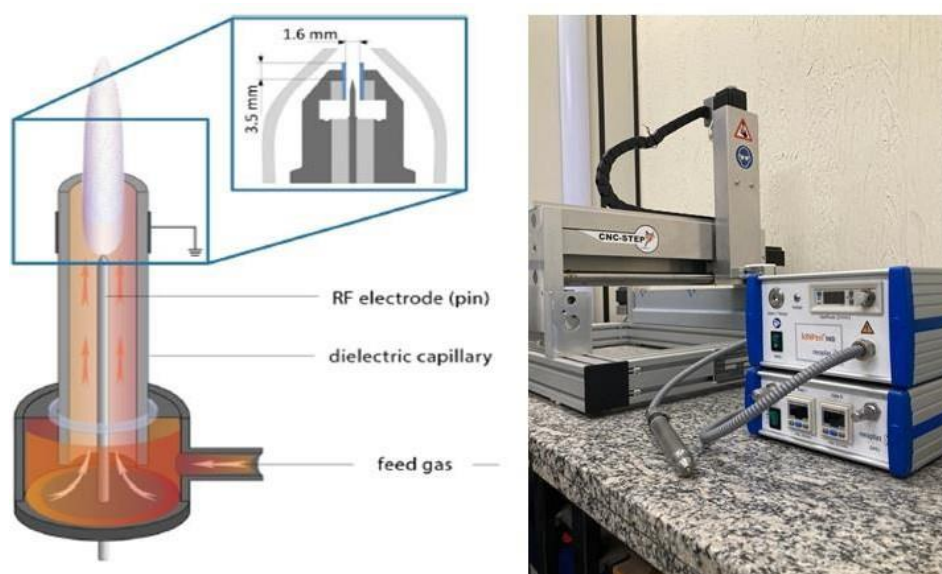
De acordo com o *ORCA Input Library*, o programa “é um pacote SCF-MO *ab initio*, DFT e semi-empírico desenvolvido por Frank Neese *et al.* no Instituto Max Planck para Kohlenforschung” (NEESE et al., 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Aparato experimental

A imagem 12, mostra o equipamento de tratamento a plasma atmosférico utilizado nesse estudo e instalado no Laboratório de Plasma Tecnológico (Laptec) da UNESP de Sorocaba.

Figura 12. Representação esquemática do sistema a plasma utilizado nesse trabalho



Fonte: Autoria própria.

O kINPen IND é um jato de plasma atmosférico usado para tratar superfícies em aplicações industriais, especialmente adequado para materiais sensíveis à temperatura, como polímeros. O equipamento consiste em um eletrodo alimentado do tipo pino dentro de um tubo cerâmico dielétrico, acompanhado de um eletrodo externo aterrado. O eletrodo central acionado possui um diâmetro de 1 mm. A distância entre a ponta e a saída do bico é 3,5 mm. O capilar dielétrico apresenta um diâmetro interno de 1,6 mm e um diâmetro externo de 2 mm, projetando-se cerca de 2 mm para fora da cabeça metálica do equipamento.

O KINPen tem o gás de argônio como fonte de alimentação principal. A introdução de gases redutores ou oxidantes pode ser controlada na faixa percentual de até 2%. O fluxo de gás pode ser visualizado pelo display e controlado pela válvula do sistema. Quando operado com argônio puro, o jato de plasma pode emitir uma pluma visível aproximadamente de 9 a 13 mm de comprimento. Com a adição de gás de alimentação de oxigênio, por exemplo, o comprimento visível do efluente de plasma varia entre 13 e 3 mm para frações de oxigênio de 0% a 1%, respectivamente. A frequência de operação do kINPen é de aproximadamente 1 MHz, situando-se entre o regime de kHz e as frequências de rádio de 13,56 MHz ou superiores, e com uma potência de entrada do dispositivo de aproximadamente 20 W.

Tabela 4. Parâmetros do equipamento gerador de plasma Kinpen IND

Gás	Fluxo (L/min)	Temperatura (°C)
Ar; He; até + 2% outro gás	3 a 8	35 - 50

Utilizando o aparato acima o tratamento foi realizado conforme detalhamento nas sessões seguintes.

3.2 Preparo dos objetos de pesquisa

As amostras de septo de borracha butílica (20mm x 33mm) dimensionadas em 5mm x 5mm, foram analisadas em triplicata para assegurar a precisão dos dados. A limpeza foi realizada com banho ultrassônico em três fases de 480 segundos cada: primeiro, em água deionizada e detergente por 480 segundos; depois, submetidas a um segundo ciclo com água destilada; por fim, imersas em álcool isopropílico. Após a limpeza, as amostras foram peneiradas em 1mm x 1mm e armazenadas em placas de Petri.

O feromônio foi armazenado em recipiente de vidro e armazenado em temperatura ambiente.

3.3 Parâmetros do tratamento

Dada a complexidade da interação entre plasma e polímero, foi selecionado um conjunto de variáveis do processo (como fluxo de ar, distância entre o equipamento e as amostras, condições do gás de trabalho e tempo de exposição) para realizar uma série de testes experimentais.

A disposição da amostra foi estabelecida com uma distância de 5 mm entre o bico do equipamento e a amostra, permitindo que a pluma de plasma toque o substrato. O uso de uma máquina CNC (Controle Numérico Computadorizado), com seu controle automatizado e alta precisão, garante a padronização dessa distância, assegurando repetibilidade no processo. Admitiu-se um fluxo de 5 litros por minuto. Ambos parâmetros permaneceram fixos ao longo dos tratamentos. O gás de trabalho e o tempo de exposição ao tratamento foram parâmetros variáveis e são divididos em duas séries: A e B. Na série A,

as condições do gás de trabalho foram variadas dentro dos aspectos otimizados do equipamento. Ou seja, o Argônio foi utilizado como gás de alimentação do sistema a plasma e gradualmente, foi adicionado um segundo gás, de oxigênio, até capacidade máxima do equipamento em 2%, enquanto o tempo de tratamento foi mantido em 2 minutos. A resultante são três condições: A.1) 100% Ar; A.2) 99% Ar + 1% O₂; A.3) 98% Ar + 2% O₂. A série B foi conduzida variando o tempo de exposição ao tratamento em 4, 6 e 8 minutos, enquanto a condição de gás de trabalho foi mantida em +2% O₂. A investigação segue no sentido de avaliar o efeito dessas variáveis na modificação superficial do material.

3.4 Estudo molecular: simulação

Para a simulação química, foram utilizados dois computadores com configurações diferentes: o primeiro com Windows 7, CPU Intel Core i7 de 64 bits (3,06 GHz, 16 GB RAM, 8 núcleos) e o segundo com Windows 7, CPU Intel Core 2 Duo de 64 bits (3,00 GHz, 3,94 GB RAM, 2 núcleos). Para a obtenção de dados estruturais das substâncias investigadas neste estudo, foram utilizadas as bases de dados PubChem e Pherobase. O PubChem, mantido pelo National Center for Biotechnology Information NCBI, fornece informações detalhadas sobre compostos químicos, incluindo estrutura molecular. O Pherobase, por sua vez, é uma base especializada em semioquímicos, disponibilizando dados sobre estrutura química.

A posteriori, efetuou-se a otimização no Avogadro de 11 distintas disposições geométricas do feromônio metil 2, 6, 10 trimetiltridecanoato (Tabela 07). Utilizou-se o campo de força MMFF94 como parâmetro. Efetivou-se, juntamente, a otimização inicial dos monômeros da borracha butílica, isobutileno e isopreno. Esse processo foi seguido pelo estudo de uma configuração com apenas um representante dessas moléculas ligadas e pelo acréscimo proporcional 1:1 progressivo delas, completando 4 operações. Conforme descrito no manual do programa mencionado, seu emprego é recomendado para simulações com moléculas orgânicas (JEKYLL, 2022).

Subsequentemente, houve a definição da sintaxe aplicada para a delimitação do arquivo de entrada através do software Avogadro e Notepad++,

seguindo critérios descritos por De Paula (2021). Ela estava centrada no código exposto a seguir:

```
“ %maxcore 20000! B3LYP OPT FREQ RIJCOSX def2-TZVPP
NormalPrint Grid7 NoFinalGrid TightSCF %scf “
```

Como forma de elucidação acerca das respectivas significações da programação supracitada, recorreu-se ao manual do software ORCA versão 4.2.1. Alega-se que cada comando representou uma respectiva funcionalidade para que houvesse a obtenção do arquivo de saída resultante. Posto isso, afirma-se que: a conformação “%maxcore 20000” está associada à “global memory use”, ou seja, é responsável por atribuir uma referida quantia de memória para a efetivação dos cálculos. Vale enfatizar que ela é descrita em megabytes (MB). Logo, constata-se que, nesse caso, foram destinados 20000 MB para a simulação; a condição “B3LYP” é um funcional híbrido que seleciona o método DFT; as palavras-chave “OPT” e “FREQ” são incumbidas de solicitar opções algorítmicas específicas, introduzindo, respectivamente, operações de otimização geométrica, a partir de coordenadas redundantes internas, e o monitoramento das determinações de frequências; o emprego da base “RIJCOSX” propiciou a designação de aproximações operacionais, viabilizando análises e a concepção do arquivo de saída de modo mais veloz; a especificação “def2-TZVPP”, pertence a um conjunto de bases def2 do grupo Karlsruhe, refere-se a uma disposição que possui funções recentes de polarização; a alternativa “NormalPrint” corrobora para a verificação dos orbitais moleculares (MOs), também denominados orbitais de Löwdin; as construções “Grid7” e “NoFinalGrid” são conceitos-chave que invocam métodos particulares, os quais remetem, na devida ordem, a grade DFT de integração e a transformação do recurso de grade final; o aspecto “TightSCF” foi aplicado com o intuito de mitigar o ruído gerado nos gradientes, como forma de substituição da configuração “NormalSCF”, a qual pode provir dados equívocos; e por fim o “%scf” incide como um controle do procedimento SCF. (NEESE et al., 2012).

Posteriormente, a determinação do registro input possibilitou a expressão dos comandos para a constituição do output a partir do Prompt de Comando no Windows. Nessa perspectiva, redigiu-se no referido sistema o código expresso na figura 3.

Figura 13. Código efetuado no Prompt de Comando.

```
Microsoft Windows [versão 6.1.7601]  
Copyright (c) 2009 Microsoft Corporation. Todos os direitos reservados.  
C:\Users\laptac>cd..  
C:\Users>cd..  
C:\>cd orca  
C:\Orca>c:\orca\orca.exe borracha2.inp>borracha2.out
```

Fonte: Autoria própria.

Enfim, os arquivos de saída foram verificados no Avogadro. Destaca-se que os espectros resultantes expuseram um deslocamento previamente aguardado, o qual foi corrigido. Com isso, converteu-se o Scale Factor de 1 para 0,963.

3.5 Caracterização do material

As análises seguintes investigaram as alterações químicas e físicas na superfície do polímero, provocadas pela atuação do plasma. 1) goniometria e energia de superfície ; 2) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ; 3) espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e 4) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a caracterização do feromônio, foram utilizados 3 µL da substância em sua forma pura. Para a formulação, empregaram-se 150 µL do feromônio + 150 µL de hexano PA (Dinâmica Química LTDA). Os septos impregnados com a solução foram acondicionados em capela de exaustão e mantidos em isolamento por 8 horas. As análises subsequentes foram realizadas ao longo de 30 dias, com coletas realizadas 24 horas após a formulação e, posteriormente, 1^a, 2^a, 3^a e 4^a semana após.

As análises foram conduzidas antes e após o tratamento, visando a comparação e avaliação do efeito do tratamento na modificação da superfície da amostra. Devido à natureza polimérica do material e sua conhecida suscetibilidade ao envelhecimento, as investigações foram direcionadas para compreender as modificações ocorridas durante esse processo. Para tal fim, as caracterizações de molhabilidade e a estrutura química das amostras, foram realizadas em intervalos de tempo específicos nas primeiras 5 horas após o

tratamento (10 minutos, 1 hora, 3 horas, 4 horas e 5 horas), além de períodos estendidos de 9 e 7 dias para as séries A e B, respectivamente. As análises de composição química e morfologia das amostras, EDS e MEV, foram feitas na primeira hora após o tratamento.

Todas as caracterizações foram realizadas nos laboratórios da UNESP de Sorocaba: Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LapTec) e Laboratório Multiusuário de Análise e Caracterização de Materiais (LMCMAT)

- **Goniometria**

As análises de ângulo de contato foram conduzidas em um ambiente com temperatura controlada, utilizando o equipamento Ramé-Hart 100-00. O método empregado para avaliar a molhabilidade do material foi o de gota sésil. Nesse processo, um volume de 2 μL foi estabelecido, e foram realizadas 10 medições para cada gota, totalizando 30 medidas. Os resultados, nesse estudo, expressam a média aritmética e o desvio padrão dessas medições.

- **Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A avaliação da estrutura química de ambas amostras foram conduzida por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), empregando um equipamento da marca Jasco, modelo 410 FTIR, no modo ATR (MIRacle TM Single Reflection ATR, PIKE). Cada amostra foi submetida a 128 varreduras na faixa de 4000 a 520 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Além disso, os espectros foram normalizados para a faixa [0,1] para facilitar a visualização dos picos, utilizando o software Origin 2018 64-bit.

A avaliação da estrutura química por camadas foi realizada utilizando um microscópio de FTIR Bruker, modelo LUMOS II utilizando o software OPUS 8.7 como interface de coleta e análise. As amostras foram expostas a 128 varreduras na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , utilizando background automático, abertura de alcance “open” e baixa pressão do cristal de ATR. Os dados espectrais foram processados no software OPUS 8.7, incluindo compensação atmosférica, remoção de ruído e normalização. As amostras, cortadas em dimensões de 5 x 2 mm, foram analisadas no modo matriz (4x4) para abranger

tanto as áreas internas quanto externas, bem como o bulk do material.

- **Microscopia eletrônica de varredura**

Para investigação da morfologia da amostra de borracha butílica, foi usado o microscópio eletrônico de varredura Jeol (JSM-6010). As micrografias foram adquiridas na escala de 1 - 10µm, por feixe de elétrons secundários (SEI), com a tensão de aceleração de 10kV e spot size de 30. A aplicação de revestimento por sputtering, utilizando ouro e paládio, foi necessária devido à natureza isolante das amostras. O sputtering foi realizado na metalizadora Desk V, da fabricante Denton Vacuum, com corrente de 30 mA por 120 segundos.

- **Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

O Detector de raio X Dry SD Hyper (EX-94410T1L11), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura supracitado, foi utilizado para análise de composição elementar da superfície da amostra. A análise foi obtida utilizando tensão de aceleração de 10kV, com escala de 5µm e spot size de 70. As análises foram coletadas por dois métodos: mapa e pontual. Na análise de “mapa”, o feixe de elétrons realiza varreduras na área de interesse da amostra, coletando espectros de energia resultantes dessas varreduras para criar um mapa de distribuição elemental da superfície. Em contrapartida, na análise pontual, o feixe é direcionado a pontos específicos. Nesse trabalho foram escolhidos três pontos de interesse por amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

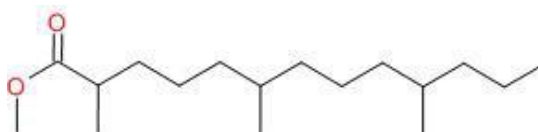
A Para melhor elucidar os resultados obtidos, essa sessão será dívida em duas etapas, sendo eles: 1) A investigação do feromônio sexual do percevejo marrom da soja (*E. Heros*) e do dispositivo de borracha butílica por meio de simulações químicas computacionais e espectroscopia no infravermelho em laboratório 2) A investigação do efeito do tratamento a plasma no septo de borracha.

4.1 Investigação do feromônio do percevejo marrom da soja (*E. Heros*) e do dispositivo de borracha butílica por meio de simulações.

4.1.1 Simulação computacional do feromônio

A figura abaixo mostra a estrutura química da substância ativa do feromônio sexual do percevejo marrom da soja (*e. heros*): o 2,6,10 trimetiltridecanoato de metila. O composto ativo apresenta uma longa cadeia de hidrocarbonetos (CH) por toda sua extensão e ligada um grupo funcional éster (R-COO) em sua extremidade.

Figura 14. Estrutura química da substância ativa metil 2,6,10 trimetiltridecanoato constituinte do feromônio sexual

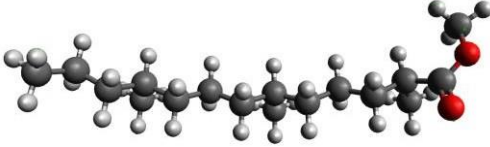
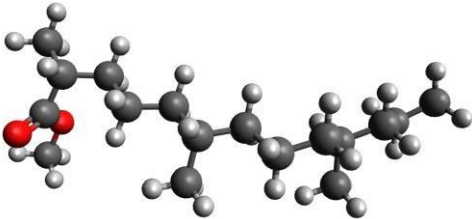
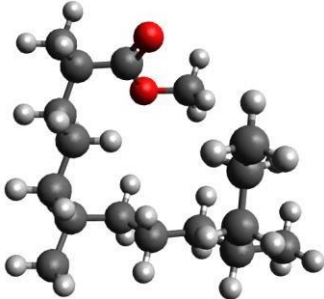
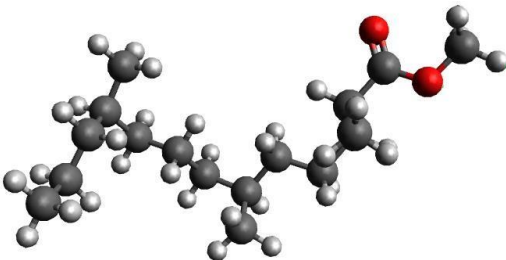
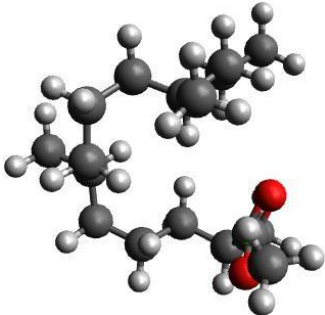


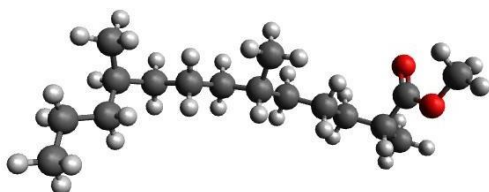
Fonte: Autoria propria.

A caracterização da molécula de feromônio foi feita por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e abordado de duas maneiras: pela simulação computacional, e caracterizações empíricas em laboratório. Os tópicos serão discutidos aqui de maneira separada nas sessões seguintes.

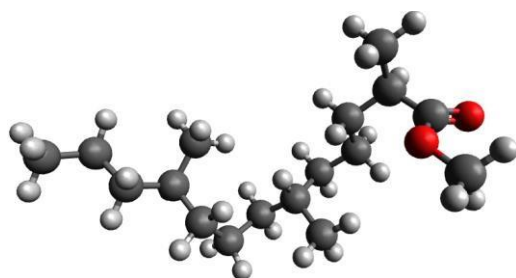
Inicialmente, as moléculas do feromônio foram otimizadas utilizando o software Avogadro. Os resultados desse procedimento estão especificados na tabela 5.

Tabela 5. Simulação e otimização da molécula do feromônio sexual do percevejo marrom da soja

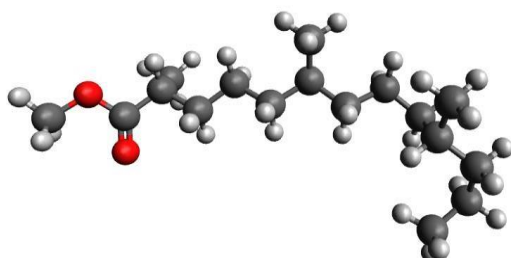
Geometria molecular	Energia potencial do sistema (kJ/mol)
	68,78
	26,39
	21,78
	30,21
	21,27



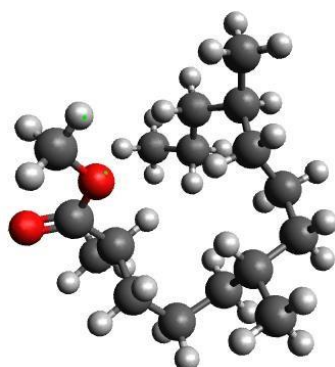
22,88



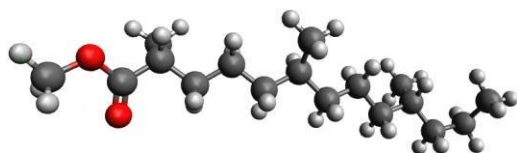
41,87



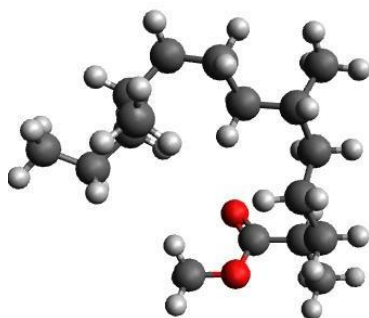
29,64



33,09



28,53



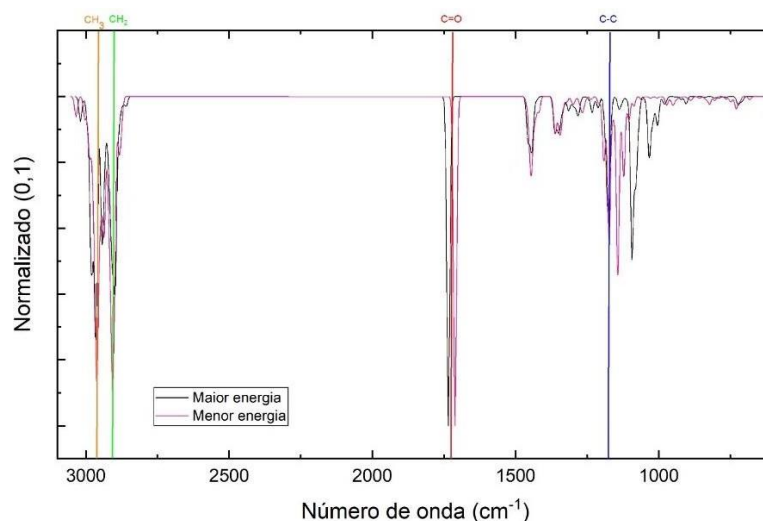
43,99

Fonte: (EL-SAYED, 2002; NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, 2003)

Fundamentando-se nos valores relativos à energia potencial do sistema, referenciada em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, observou-se que houve a manifestação de índices diversos. Porém, selecionou-se para a análise somente as moléculas que se dispuseram com o maior e o menor deles, sendo, respectivamente, as estruturas com energias $68,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $21,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Como consequência, essas configurações foram priorizadas para que ocorresse a obtenção dos espectros de FTIR a serem estudados.

Figura 15. espectros teóricos sobrepostos gerados por simulação



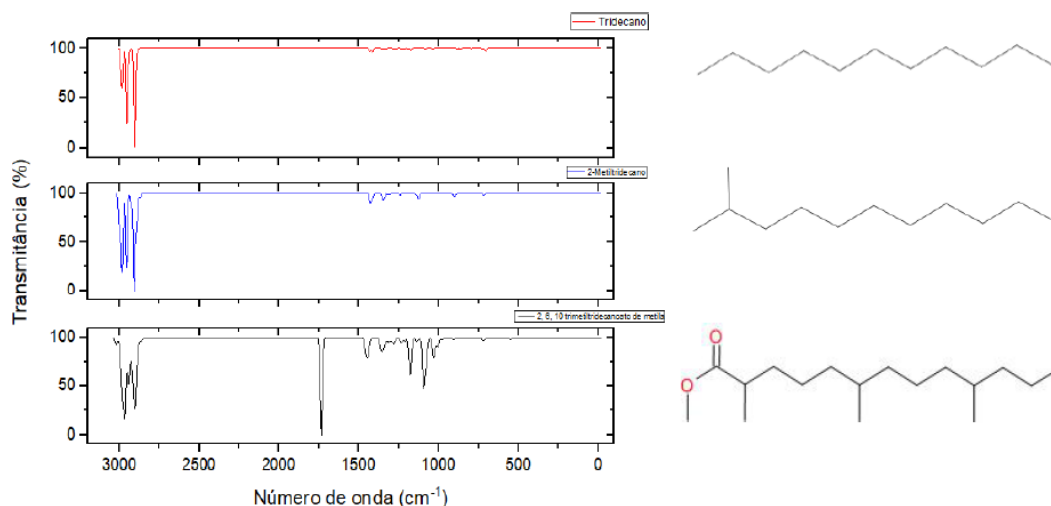
A identificação dos grupos foi feita com base na estrutura molecular do feromônio. A figura acima expõe os espectros teóricos sobrepostos gerados pelo software. Em ambos espectros as vibrações de estiramento do radical CH são observadas na faixa de 3000 – 2800 cm^{-1} , enquanto as vibrações de dobramento, desse mesmo radical, é vistas na região de 1400 cm^{-1} . Vibrações correspondentes ao grupo carboxila C=O é observada em $\sim 1700\text{cm}^{-1}$. Quando comparados é possível observar deslocamento de picos entre os espectros de menor e maior energia, como por exemplo na banda C=O que apresenta pico em 1711 e 1734 cm^{-1} respectivamente. Picos característicos do radical CH_3 é observado em 2984 e 2980 cm^{-1} nos espectros de menor e maior energia. O mesmo pico, também de CH_3 , é observado em ambos espectros em 1361 cm^{-1} , enquanto picos em 1143 e 1122 cm^{-1} aparecem somente no espectro de menor energia, e os picos 1093 e 1033 surgem somente do espectro de maior energia. As demais identificações estão dispostas na tabela 6. Os valores em vermelho indicam identificação restrita ao espectro.

Tabela 6. Identificação das linhas de absorção do espectro do feromônio, do percevejo marrom da soja, geradas por simulação computacional

Atribuições	Menor energia (cm^{-1})	Maior energia (cm^{-1})
C-H estiramento e dobramento : CH_3 - Metil	3034	3019
	2962	2966
	2938	2942
	1445	1445
	1360	1360
C-H estiramento e dobramento : CH_2 Metileno	2906	2900
	1344	1351
C=O	1711	1734
	1266	1282
C-C	1173	1177
	1143	1093

Para compreender de modo mais efetivo acerca da relação de especificidades espectrais relacionadas às categorias de ligações entre átomos particulares, estabeleceu-se a simulação de diversificados tipos de moléculas, mas que possuísem atributos semelhantes ao do feromônio. Os resultados estão expostos abaixo.

Figura 16. Comparação entre espectros computacionais de diferentes moléculas



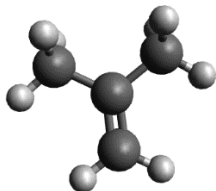
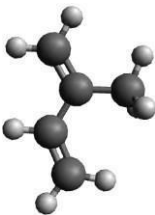
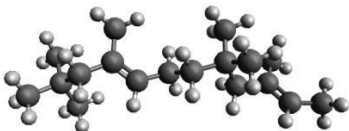
Com base nessas informações, depreendeu-se que a região correspondente ao número de onda 3000 cm^{-1} , evidenciada em todos as situações, denota à predominância de vibrações de estiramentos em CH_3 e CH_2 . Por outro lado, a faixa de aproximadamente 1200 cm^{-1} aponta o aparecimento da ligação C-C. O aspecto da banda no terceiro espectro, especificamente na porção de 1730 cm^{-1} , referência o C=O. Enquanto que a parcela em torno de 1150 cm^{-1} determina a existência de C-O.

4.1.2 Simulação do dispositivo de borracha butílica

A borracha butílica pode ser definida como uma molécula polimérica com características associadas aos elastômeros. Sua estruturação baseia-se em diversas repetições do isobutileno e do isopreno. Preliminarmente, fundamentado nesse fato, elaborou-se a otimização dessas estruturas moleculares isoladamente, bem como de uma configuração formada por cada um dos monômeros e, por fim, de uma terceira disposição, que contava com duas repetições do isopreno e do isobutileno. Dessa forma, os resultados são

expressos na tabela 7.

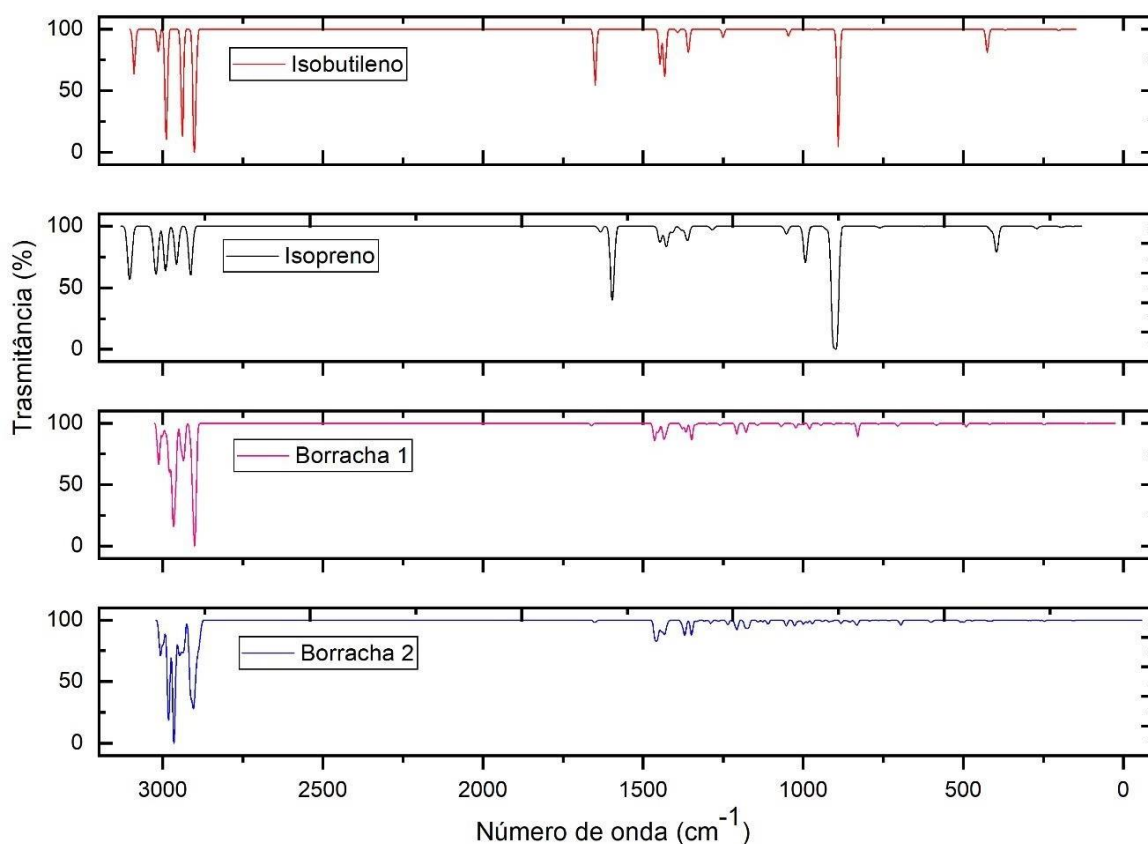
Tabela 7. Simulação e otimização molecular das moléculas presentes na borracha butílica.

Molécula	Geometria molecular	Energia potencial do sistema (kJ . mol ⁻¹)
	Isobutileno	31,40
	Isopreno	31,78
	Borracha butílica (1 repetição)	96,70
	Borracha butílica (2 repetições)	212,73

Fonte: Autoria própria;(NIST, 2013)

O estudo das energias potenciais demonstrou uma propensão de aumento mediante a ampliação composicional da estrutura química. Adiante, as simulações espectrais foram delimitadas, como mostra a imagem 17.

Figura 17. Espectros de FTIR provenientes de simulação computacional da borracha butílica.



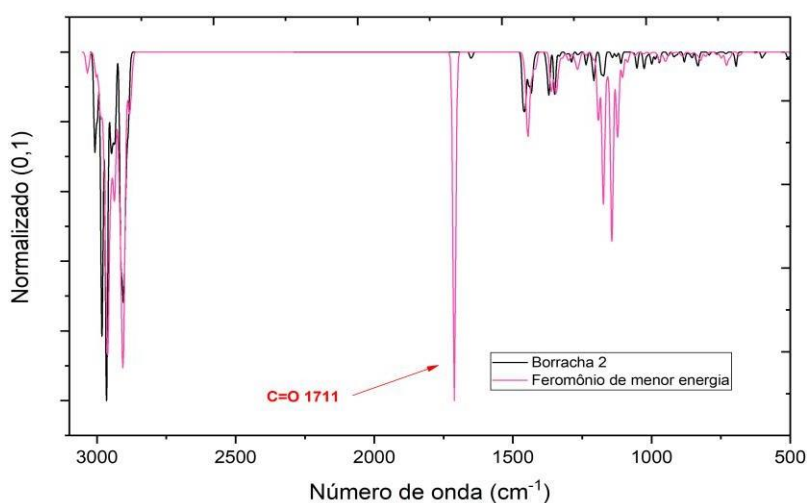
Ao alocar os gráficos paralelamente, conforme exposto acima, atestou-se a presença de regiões espectrais equivalentes e divergentes nas 4 estruturas. À vista disso, menciona-se que, ao analisar o resultado do isopreno, tornou-se factível constatar que, dentre os modos vibracionais e seus respectivos números de onda, em 1596 cm^{-1} ocorreu o estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$. Em 896 e 993 cm^{-1} é possível ver as vibrações de dobramento de $\text{C}-\text{C}$. Semelhantemente, o estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ na molécula do isobutileno efetivou-se, aproximadamente, no número de onda 1650 cm^{-1} . Por sua vez, o estiramento CH_3 e CH_2 efetuam-se, respectivamente, em 2989 cm^{-1} e 2903 cm^{-1} . Acerca das determinações concernentes às conformações moleculares das borrachas simuladas, inferiu-se que o estiramento de $\text{C}=\text{C}$ foi descrito em números de onda análogos entre a totalidade dos compostos verificados, decorrendo-se em 1652 cm^{-1} na borracha 2 e em 1661 cm^{-1} na borracha 1. No que tange ao estiramento CH_3 e CH_2 borracha 2, eles foram observados, na devida ordem, em 2965 cm^{-1}

e 2906 cm^{-1} . Enfim, o estiramento de CH_3 e CH_2 manifestou-se em 2966 cm^{-1} e em 2901 cm^{-1} na borracha 1.

4.1.3 Sobreposição dos espectros simulados

A imagem 18 apresenta os espectros simulados da Borracha 2 e do Feromônio de menor energia sobrepostos.

Figura 18. Espectros simulados de FTIR sobrepostos.



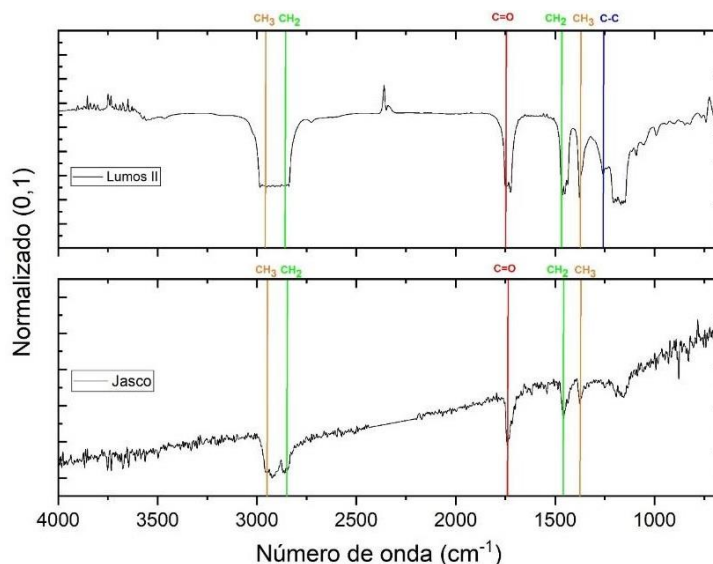
É destacado na imagem o pico do grupo funcional carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em 1711 cm^{-1} , presente no espectro do feromônio e ausente no espectro do dispositivo.

4.2 Investigação do feromônio do percevejo marrom da soja (E. Heros) e do dispositivo de borracha butílica em laboratório

4.2.1 FTIR experimental do feromônio

As imagens abaixo apresentam os espectros de FTIR experimental utilizando dois equipamentos distintos. Os espectros coletados em dois equipamentos de espectroscopia, LUMOS II e equipamento JASCO (Fig. 20).

Figura 19. Espectros de FTIR mostrando os picos característicos do feromônio sexual do percevejo marrom da soja (*E. heros*) coletados por diferentes equipamentos.



Ainda que deslocado, nota-se, a presença dos mesmos grupos moleculares se manifestando na mesma região de ambos espectros. As vibrações características de estiramento e dobramento do grupo CH se apresentam na faixa de 2800 e 1400 cm^{-1} , respectivamente. O primeiro espectro mostra as vibrações de estiramento, simétrico e assimétrico, atribuídas ao radical metil (CH_3) em 2887 e 2949 cm^{-1} , enquanto os picos referentes mesmo radicais são vistos em 2895 e 2956 cm^{-1} noutro espectro

As vibrações de estiramento de CH_2 pode ser vista na região de 2868 cm^{-1} em ambos os espectros. Também em ambos espectros, observa-se as vibrações de dobramento de CH_3 em 1378 cm^{-1} . Além dos hidrocarbonetos, os espectros mostram as vibrações oriundas do grupo funcional éster. Observa-se pico característicos na região do grupo funcional carbonila correspondente as vibrações simétricas e assimétricas em 1724 e 1750 cm^{-1} , enquanto o mesmo grupo funcional pode ser visto na região de 1731 e 1740 cm^{-1} . O estiramento assimétrico de C-O é vista em 1147 cm^{-1} e 1464 no primeiro espectro e em 1456 cm^{-1} no segundo. A tabela 8 apresenta os demais picos encontrados no espectro da substância.

Tabela 8. Identificação e atribuição de grupos moleculares observados nos espectros do feromônio coletado em diferentes equipamentos

Atribuições	Lumos II (cm-1)	Jasco (cm-1)
C-H estiramento e dobramento : CH ₃ - Metil	2984	2991
	2949	2956
	2884	
	1378	1378
C-H estiramento e dobramento : CH ₂ Metileno	2922	2922
	2868	2878
	1464	1456
C-O	1147	
C=O	1724	1715
	1733	1731
	1750	1740
C-C	1260	
	1211	

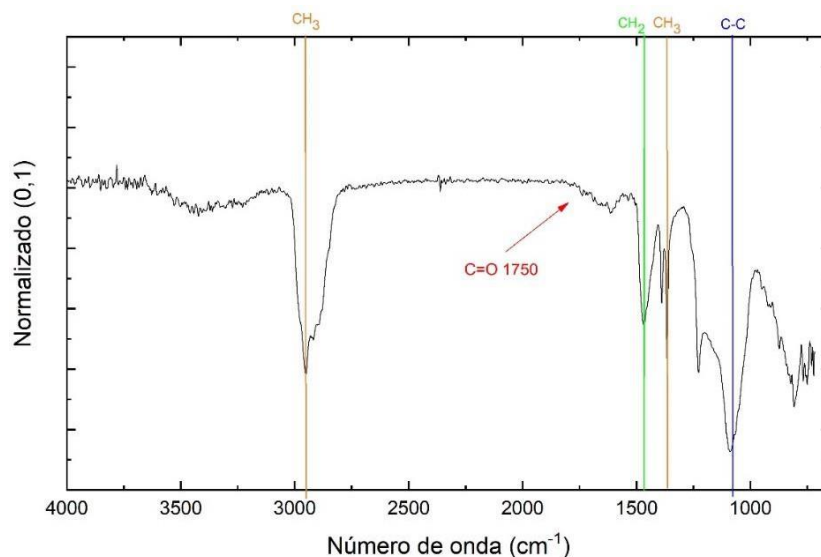
A similaridade dos espectros experimentais sugere consistência nas medidas obtidas em laboratório

4.2.2 FTIR Experimental do dispositivo de borracha butílica

Como já visto, a composição da estrutura química da borracha butílica resulta na combinação de isobutileno e isopreno.

A figura abaixo apresenta os espectros de infravermelho do septo de borracha butílica comercialmente usado no manejo integrado pregas. Exposto, também junto ao espectro, a identificação de linhas de absorção características em relação a sua composição molecular.

Figura 20. Espectro no infravermelho de picos característicos da parte interna do septo de borracha butílica usado como liberador de feromônio na agricultura



As atribuições foram feitas baseadas nas linhas de absorção, forma e intensidade características de cada ligação. A banda que ocorre na faixa de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao grupo CH. As absorções observadas em 2945 e 2922 cm^{-1} indicam vibrações de estiramento assimétrico dos grupos metil, CH_3 , e metileno CH_2 , respectivamente. Vibrações de dobramento, também atribuídas ao grupo C-H, são observadas na região de $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$. Em 1366 e 1464 cm^{-1} é possível ver vibrações dobramento dos radicais CH_3 e CH_2 . As vibrações na região de 1266 - 1044 cm^{-1} estão relacionadas a vibração de estiramento de C-C. A tabela 9 lista os picos assinados grupos presentes no septo de borracha butílica

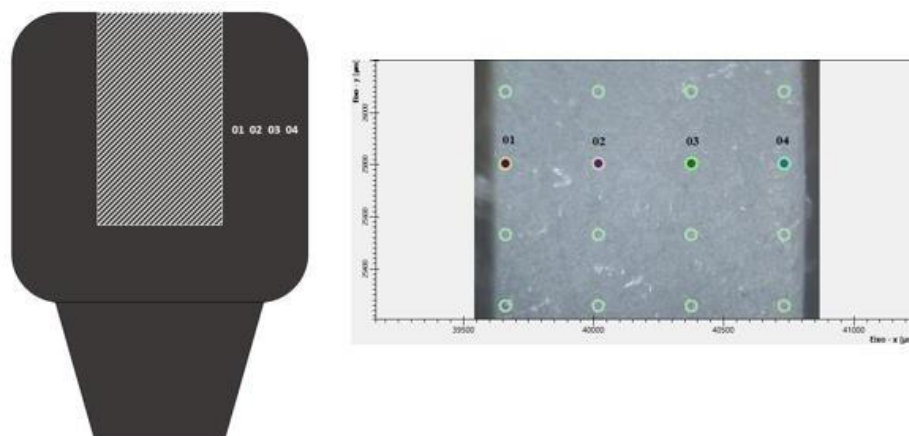
Tabela 9. Identificação e atribuição de grupos moleculares observados nos espectros do septo de borracha butílica

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
C-H estiramento e dobramento : CH ₃ - Metil	3023
	2945
	2892
	2988
	2847
	1447
	1387
	1366
C-H estiramento e dobramento : CH ₂ Metileno	2958
	2922
	2873
	1464
C-C	1264
	1250
	1180
	1139
	1044
	1095

Fonte: (Rangel, 1997; BONILLA-CRUZ et al., 2017; CHARLES; MUTHUSAMY, 2016)

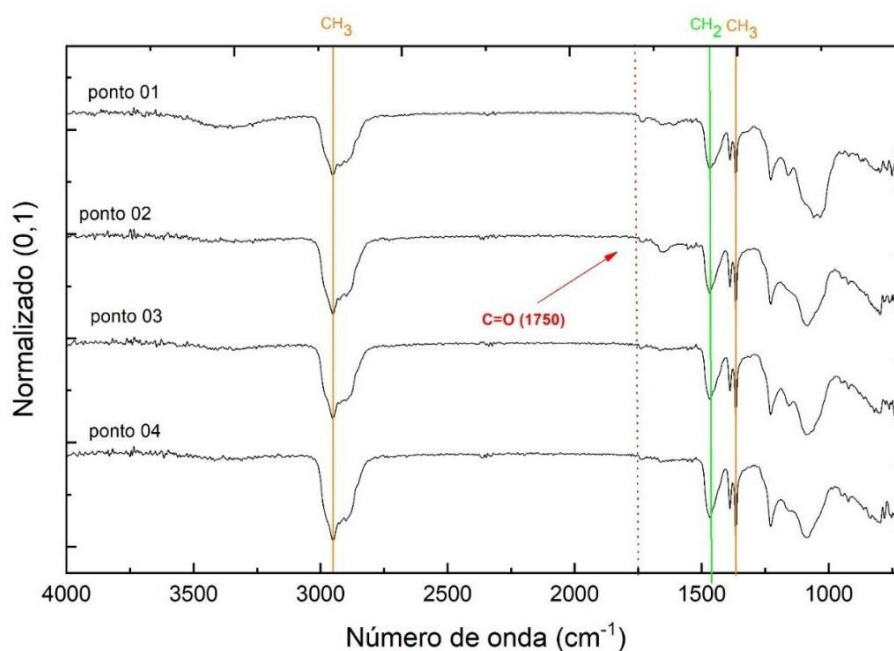
Buscando analisar camada por camada do septo, as análises de FTIR foram tomadas numa matriz de 4x4, resultando num total de 16 espectros. A figura abaixo indica o mapeamento das análises da estrutura molecular do septo de borracha butílica. Uma vez que os espectros pouco se alteram, é elucidado nesse nessa sessão os espectros referentes aos pontos 01, 02, 03 e 04, assim como indicado nas figuras, e coletado da parte interna à externa do septo.

Figura 21. Mapeamento dos pontos da análise de FTIR por camadas do septo de borracha butílica usado na agricultura



Fonte: Autoria própria

Figura 22. Espectro camada por camada de picos característicos do septo de borracha butílica usado como liberador de feromônio na agricultura



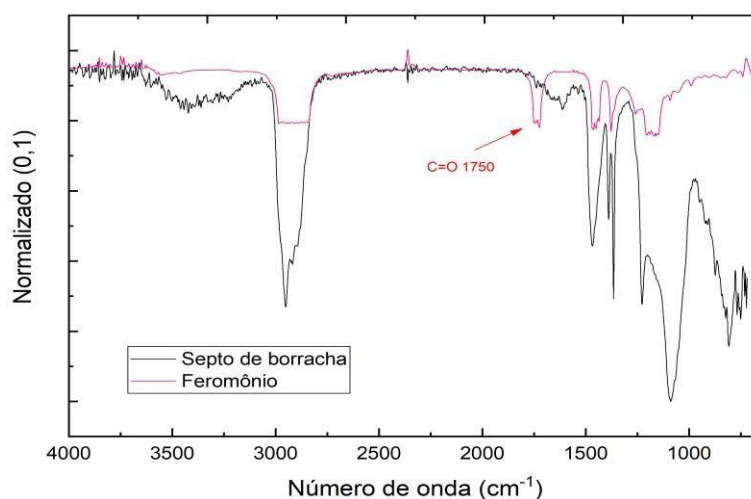
Os picos característicos do grupo CH_3 pode ser visto em todos os espectros em 2945 , 1366 e 1387 cm^{-1} . O pico de metileno, CH_2 , também pode ser vista em 1464 cm^{-1} . Desse modo, nota-se que os mesmos grupos moleculares são encontrados ao longo do bulk do material, indicando a homogeneidade em

sua composição como um todo. Entretanto é interessante notar que o pico característico do grupo C=O, que é observado em 1750 cm^{-1} no espectro do feromônio (figura 20), não se apresenta no espectro do septo de borracha. O pico será utilizado como pico “espião” na etapa de impregnação e análise da taxa de liberação.

4.2.3 Sobreposição de espectros experimentais

A imagem 23 apresenta os espectros experimentais do feromônio coletado pelo equipamento LUMOS II e dispositivo de borracha butílica.

Figura 23. Espectros experimentais de FTIR sobrepostos.



É destacado na imagem o pico do grupo funcional carbonila (C=O) em 1750 cm^{-1} , presente no espectro do feromônio e ausente no espectro do dispositivo.

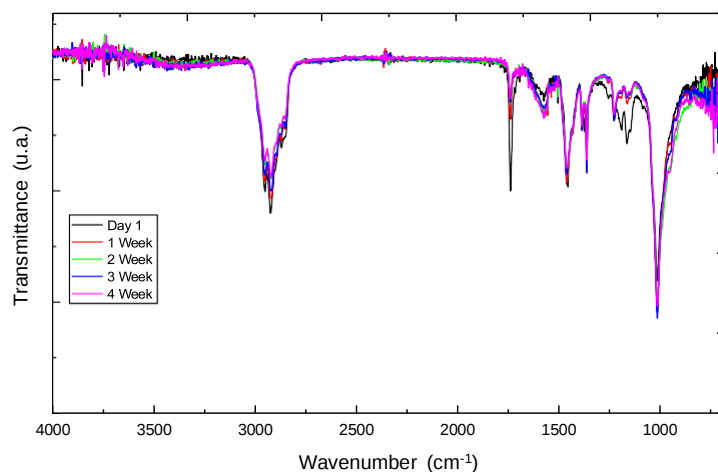
4.3 Análise formulação/impregnação por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Após a formulação, a avaliação físico-química da impregnação do feromônio no dispositivo de matriz sólida polimérica foi investigada por meio de medições de superfície e em camadas utilizando Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).

Proveniente do grupo funcional éster, característico no espectro do

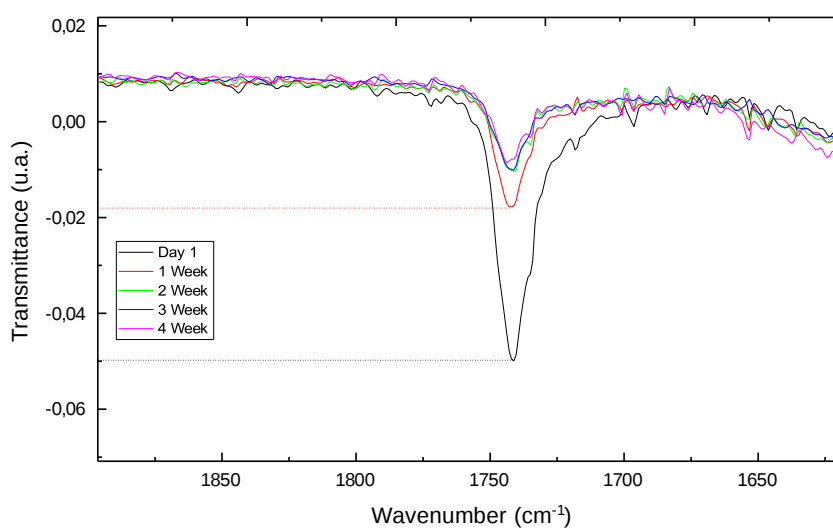
feromônio e ausente no material, a manifestação do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em torno de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ é a região de interesse nesta caracterização. As medições foram coletadas da superfície impregnada do material ao longo de um período de 4 semanas. A imagem 24 apresenta os espectros coletados.

Figura 24. Espectro do dispositivo de borracha formulado com feromônio sexual do inseto praga (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 04 semanas



Destacando a região de interesse, a figura 25 mostra os picos na região do grupo carbonila, manifestando-se em 1741 cm^{-1} ao longo das semanas.

Figura 25. Espectro dos dispensadores formulados com feromônio (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 4 semanas, destacando a região do grupo funcional carbonila ($\text{C}=\text{O}$).



Uma discrepância notável nas intensidades é observada entre o pico correspondente a 1 dia após a formulação e aquele correspondente a uma semana depois. Com os espectros normalizados (0:1), a intensidade do pico no dia 01 é -0,050 (u.a.), enquanto o pico correspondente à semana 1 é -0,018 (u.a.). Esse efeito demonstra a volatilização e liberação, como esperado, do feromônio formulado na matriz sólida polimérica.

Para o monitoramento físico-químico da formulação no interior do material, o septo foi seccionado em um plano transversal perpendicular à base, e sua análise foi realizada conforme o mapeamento da figura 22.

As figuras 26 e 27 apresentam os espectros lineares coletados 1 dia e 1 semana após a formulação. Os demais espectros coletados ao longo das 4 semanas apresentam o mesmo padrão, por essa razão não foram dispostos aqui.

Figura 26. Espectros dos dispensadores, analisados camada por camada, 1 dia após a formulação com o feromônio metil 2,6,10-trimetiltridecanoato.

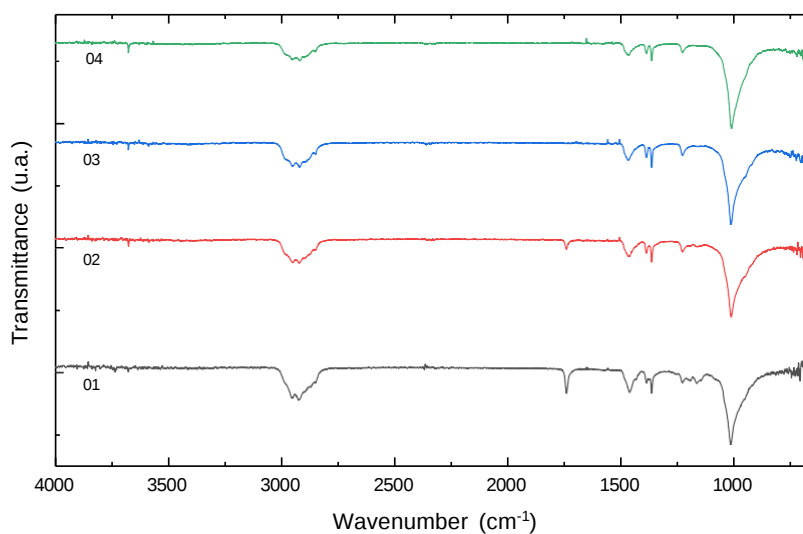
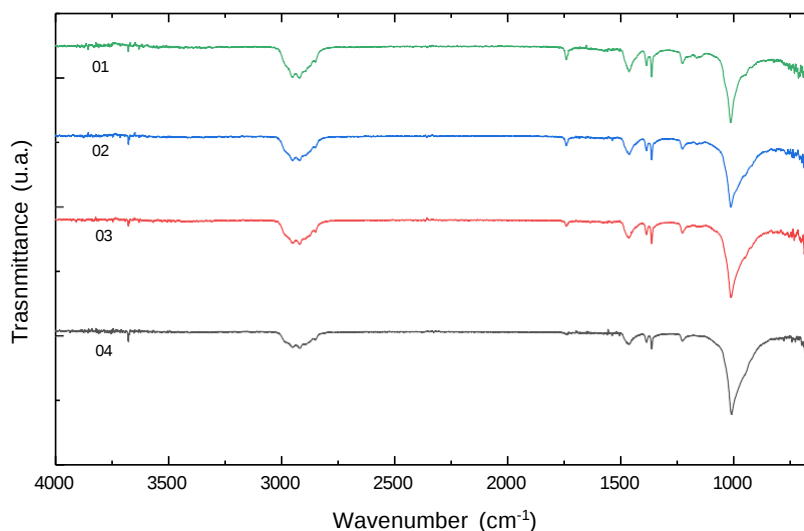


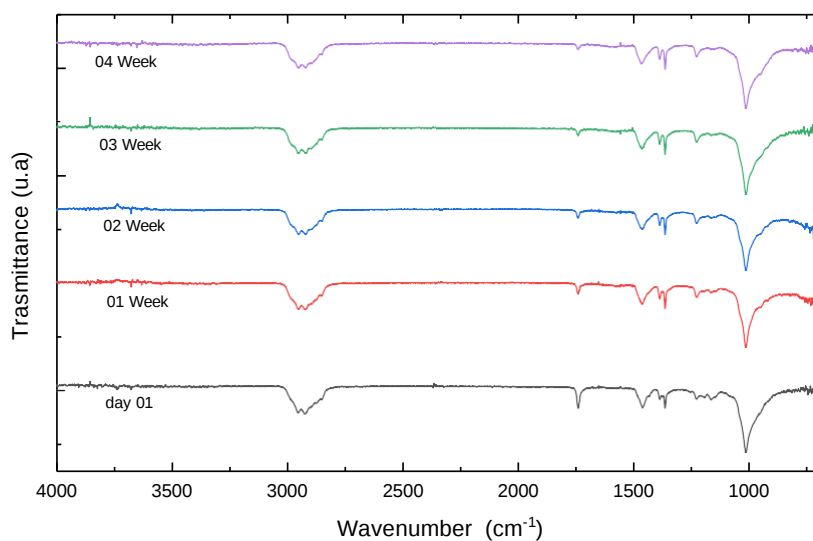
Figura 27. Espectros dos dispensadores, analisados camada por camada, 1 semana após a formulação com o feromônio metil 2,6,10-trimetiltridecanoato.



Em ambos os espectros, é possível observar a diminuição da intensidade do grupo funcional carbonila à medida que o ponto de análise avança para o interior do material. Os espectros também sugerem distribuição homogênea na dispersão e liberação do feromônio na matriz sólida polimérica

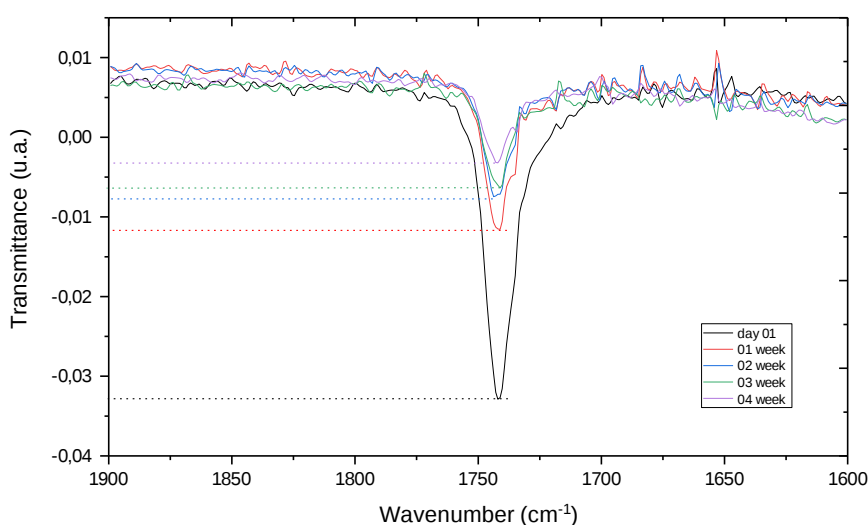
Na figura 28 esta exposto espectro comparativo do ponto designado 01 de cada coleta de medição.

Figura 28. Espectro comparativo do ponto designado 01 de cada coleta de medição ao longo de 4 semanas.



Na imagem 28, podemos comparar a intensidade do pico na região da carbonila no mesmo ponto ao longo das 4 semanas. Observa-se que a intensidade diminui em função do tempo.

Figura 29. Espectros camada por camada da região do grupo funcional carbonila (C=O) de dispensadores formulados com feromônio (metil 2,6,10-trimetiltridecanoato) ao longo de 4 semanas.



A imagem 29 mostra a sobreposição dos espectros coletados, restrita à região de interesse. A comparação das intensidades dos picos revela valores de -0,033, -0,012, -0,0076, -0,0064 e -0,0032 para as amostras analisadas após 01 dia, 01 semana, 02 semanas, 03 semanas e 04 semanas, respectivamente. Nos espectros de FTIR, a intensidade está diretamente relacionada à densidade do grupo molecular identificado, o que sugere um perfil comportamental da taxa de liberação do feromônio formulado na matriz polimérica sólida.

4.4 Investigação do material e avaliação do efeito do tratamento a plasma

Como visto em estudos preliminares, a interação das espécies reativas geradas pelo jato de plasma a pressão atmosférica em polímeros ainda não compreendida completamente. entretanto, sabe-se que dessa interação desencadeia-se diferentes processos que são responsáveis pela modificação

superficial do polímero. Dentre esses processos, a alteração das propriedades superficiais de um material polimérico pode ser alcançada por meio de diferentes mecanismos. Isso inclui a limpeza da superfície para remover resíduos superficiais, a quebra da cadeia polimérica que desencadeia a formação de ligações cruzadas e a inserção de grupos polares na superfície do material (GUPTA; LABORIE, 2007; KIM et al., 2016; KOSTOV et al., 2014a; MISNAL et al., 2022; YÁÑEZ-PACIOS; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2017).

Nota-se, também, nessa revisão o avanço das investigações de materiais poliméricos, frente a versatilidade de uso e aplicação. E a despeito das excelentes características da borracha butílica, pouco se tem investigado sobre ela na literatura. De tal modo que a caracterização do septo, nessa pesquisa, busca, para além dos objetivos já elucidados aqui, preencher essa lacuna.

O septo de borracha butílica foi investigado nesse estudo seguindo abordagem empírica. Como a região de interesse a ser investigada é a área em contato com o feromônio, e não havendo mudança significativa nas caracterizações abordadas, o tratamento e a discussão a seguir ficam restritos a parte interna do septo liberador de feromônio.

4.4.1 Estrutura molecular após tratamento

Abaixo, as figuras mostram os espectros de infravermelhos dos septos de borracha butílica coletados antes e após o tratamento a plasma atmosférico em ambas as séries.

Figura 30. Espectro no infravermelho do septo de borracha butílica antes e após exposição ao tratamento a plasma em diferentes condições de gás de trabalho.

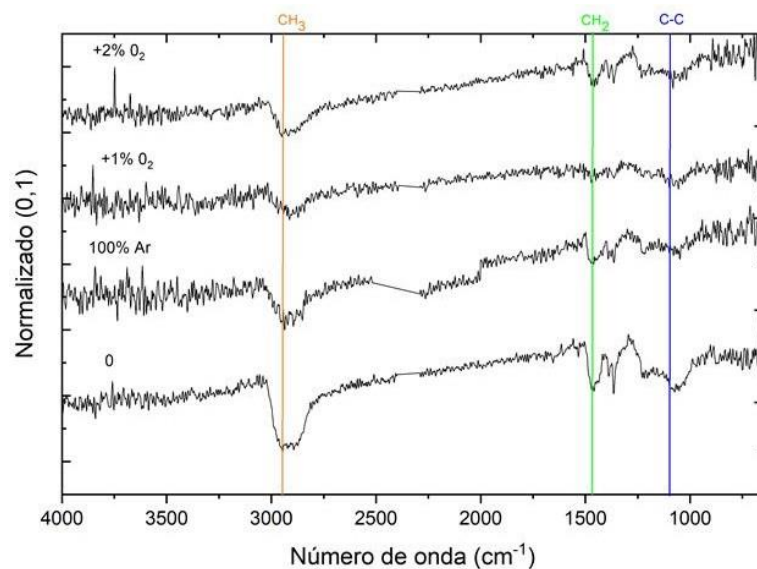
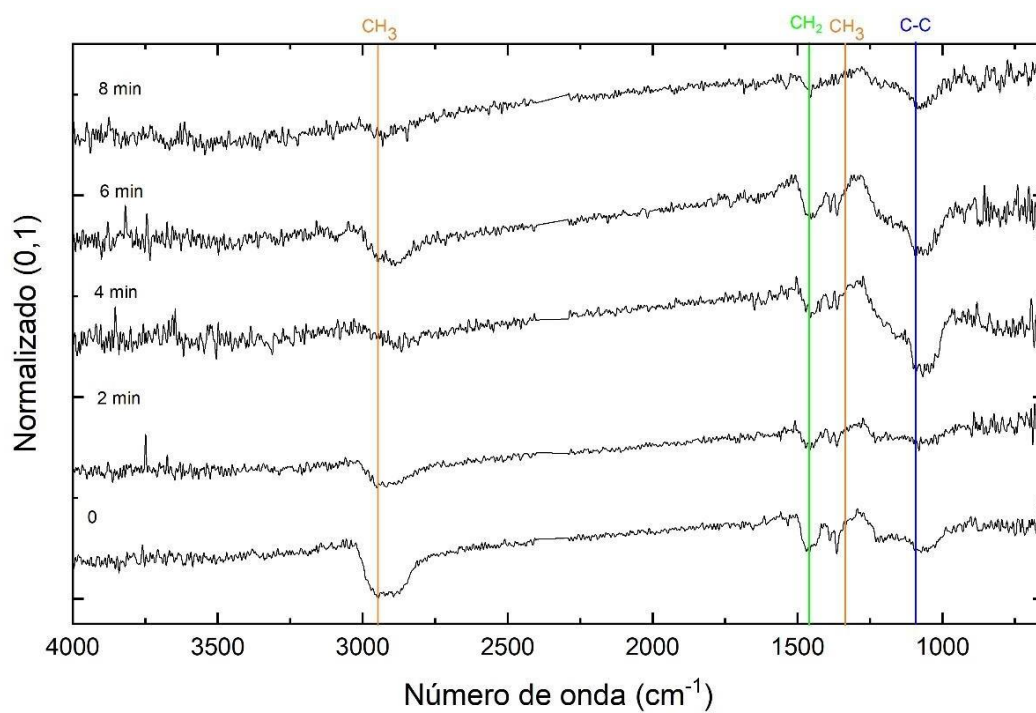


Figura 31. Espectro no infravermelho do septo de borracha butílica antes e após tratamento em diferentes tempos de exposição ao plasma trabalho



Conforme visto em sessões anteriores, a incorporação de grupos

polares, ricos em oxigênio, na superfície do material tem relação direta na redução do ângulo de contato. Nesse sentido, a técnica de espectroscopia de infravermelho foi aplicada para tal investigação.

Observa-se que nas variadas condições de tratamento, evidencia-se a influência do tratamento a plasma na intensidade dos grupos moleculares presentes. Essa intensidade está relacionada a densidade do grupo funcional específico na superfície de amostra. Contudo, ao comparar os espectros do material submetido ao tratamento com o espectro do material não tratado, não são observadas mudanças significativas. Nota-se que, assim como no espectro original, nos espectros tratados há somente a presença de vibrações de grupos característicos do próprio material: os grupos de C-H e C-C. Isso se justifica pela limitação da técnica, que está relacionada à profundidade de penetração do feixe irradiado no material, da ordem de aproximadamente 1-10 μm , enquanto a profundidade efetiva do tratamento a plasma é restrita a apenas alguns nanômetros. Os tratamentos de plasma afetam exclusivamente a camada mais externa da superfície, o que dificulta a detecção de modificações químicas superficiais por meio da análise de FTIR. Nesse contexto, de maneira a sanar a questão supracitada, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) pode ser uma alternativa.

4.4.2 Estrutura molecular : Envelhecimento

Assim como o ângulo de contato, a investigação do comportamento da estrutura molecular do material tratado a plasma foi verificada ao longo de 09 dias. Dentro desse cenário foi possível observar a retomada, a recuperação, à configuração do espectro do material original. 24 horas após os tratamentos, todas as condições, retomam o espectro original. Os espectros não serão discutidos aqui pois não apresentaram nenhuma mudança significativa, assim como mencionado anteriormente

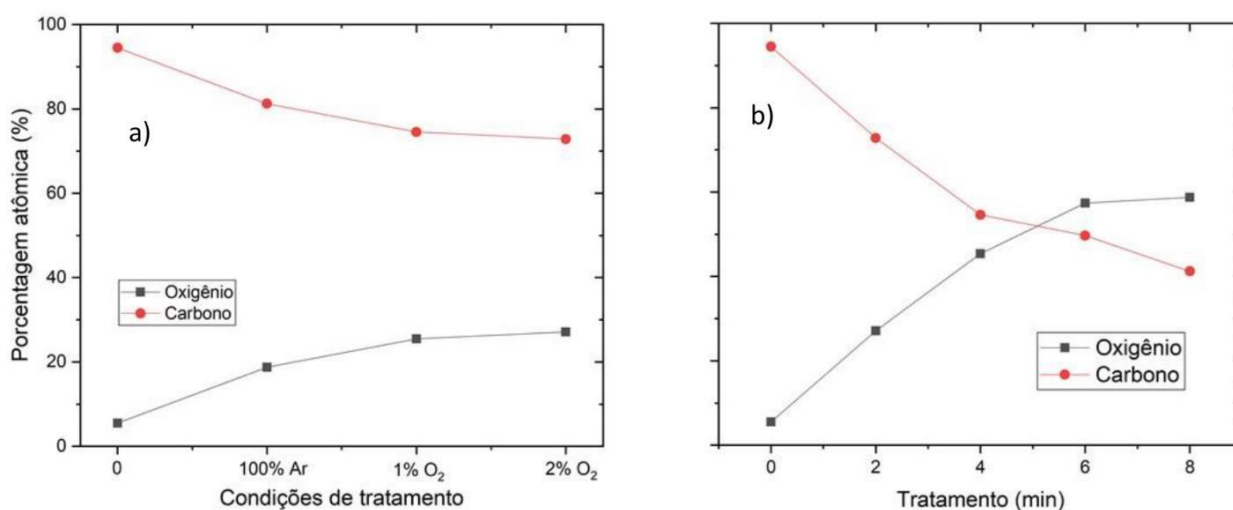
4.4.3 Composição elementar

Se tratando de um composto basicamente formada por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H), e levando em consideração a limitação do equipamento em relação a aquisição e análise de determinados átomos,

investigou-se aqui a porcentagem do Carbono presente originalmente na cadeia polimérica do material, e também do átomo de Oxigênio usado como gás de trabalho no tratamento.

A figura abaixo mostra a porcentagem atômica do septo tratado a plasma nas diferentes condições de gás de trabalho e tempo de exposição. A porcentagem do material sem tratamento algum também é exposta.

Figura 32 .Concentração de porcentagem atômica da borracha butílica após tratamento a plasma a) série A; b) série B.



Nota-se, na figura acima, um comportamento regular na relação entre as condições, e exposição, ao tratamento e a variação da porcentagem atômica elemental relativa da superfície do septo de borracha butílica. Ao adicionar oxigênio ao gás de trabalho o aumento do elemento na superfície do material também aumenta.

A superfície original é rica em carbono, 94,47%, enquanto uma pequena porcentagem, 5,53% fica a cargo do oxigênio. O tratamento a plasma utilizando 100% de argônio (Ar) eleva a porcentagem de oxigênio para 13,23%. Duas hipóteses podem ser consideradas para explicar esse fenômeno. A primeira sugere que o tratamento pode promover a remoção parcial de carbono da superfície do material. Evidências desse processo podem ser observadas nas imagens de MEV (Figura 36), que indicam a ocorrência de modificações morfológicas associadas à "corrosão" da superfície após o tratamento. A

segunda hipótese indica a incorporação de oxigênio na superfície do substrato. Para uma avaliação mais detalhada dessas hipóteses, análises por Espectroscopia de Raios X podem fornecer informações complementares sobre as alterações químicas induzidas pelo tratamento (PETASCH et al., 1995c)(BASAK et al., 2011a). Entretanto, nota-se que ao adicionar +1% de oxigênio ao gás de trabalho (condição de 99% Ar + 1%O₂) a porcentagem de oxigênio na superfície do material aumenta ainda mais, chegando 25,48%. E de maneira gradual, ao adicionar 2% de oxigênio ao gás de trabalho (98% Ar + 2% O₂), a porcentagem de oxigênio aumenta para 27,15 %. Ao expor as amostras de borracha butílica aos variados tempos de tratamento, vê-se de maneira evidenciada a relação entre tempos de tratamento, com 2% de oxigênio, e o aumento relativo de oxigênio na superfície das amostras. O gráfico acima mostra a evolução da concentração atômica do oxigênio em função do tempo de tratamento. Nota-se que a evolução é regular e crescente. Quanto maior o tempo de exposição maior é a concentração do elemento O₂. A porcentagem atômica do oxigênio, que antes do tratamento é de 5,53%, alcança valores de 45,39%, 57,42% e 58,77% em tratamento de 4, 6 e 8 minutos.

Utilizando a mesma técnica, agora num modo mais específico, chamado pontual, a superfície do material foi também investigada. Abaixo segue imagem que mostra os pontos investigados de análise.

Figura 33. Representação do mapa pontual da borracha butílica

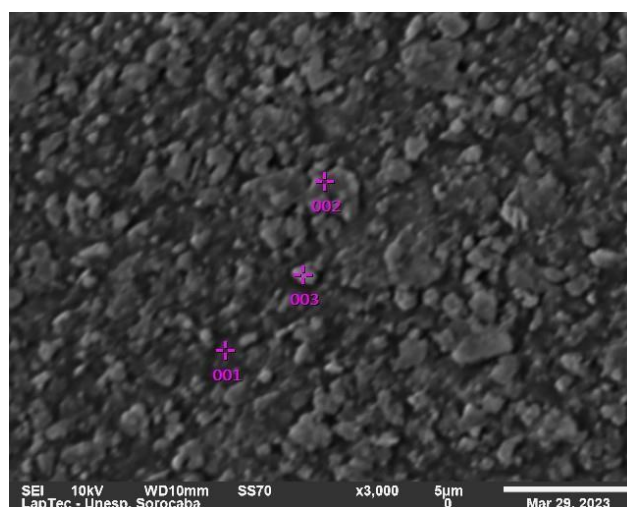
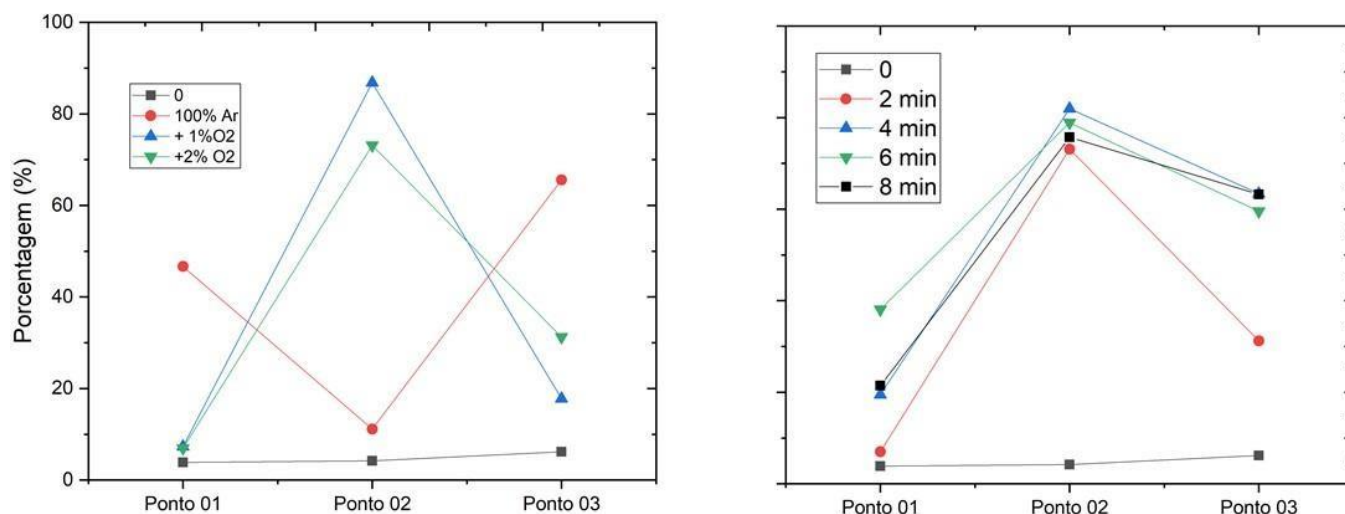


Figura 34. Concentração pontual de porcentagem atômica da borracha butílica após tratamento a plasma



Com exceção da condição 100% Ar, todas as demais análises, série A e B, seguem a mesma estratégia pontual, ou seja, a localização dos pontos escolhidos foi mantida de maneira ordenada. O ponto 01 foi colocado na base do material; ponto 02 em particulados granulares maiores; ponto 03 nos particulados menores. Na figura 33 é exposto o modelo abordado. O modo de estratégia abordado visa a melhor compreensão dos particulados esféricos que surgem após tratamento, e a comparação entre as condições.

Na figura 34, é possível observar a diferença na distribuição da concentração de oxigênio na superfície tratada a plasma das séries A e B. O ponto 01, localizado na base da superfície do material, nas condições de +1% O₂ e +2% O₂, exibe baixas concentrações de oxigênio, registrando valores de 7,32% e 7,24%, respectivamente. Em contraste, o ponto 02, selecionado em grandes particulados esféricos, apresenta concentrações elevadas de oxigênio, alcançando valores de 86,85% e 73,55%. Sob a condição de 100% de Ar, a menor concentração de oxigênio é observada no ponto 02, com 11,15%, enquanto os pontos 01 e 03 registram valores de 47,66% e 65,57%, respectivamente.

Ao analisar a série B, observa-se a maiores concentrações de oxigênio nos pontos 02 e 03, onde localizam-se os grandes e médios particulados

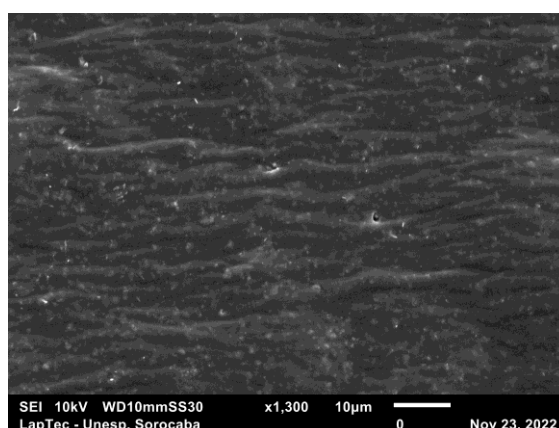
esféricos emergentes após o tratamento a plasma.

Claro, deve-se levar em conta a característica relativa da técnica e o potencial de penetração do feixe inserido, entretanto, a técnica traz indicativo do comportamento e distribuição elementar da superfície do material.

4.4.4 Morfologia e topografia após tratamento

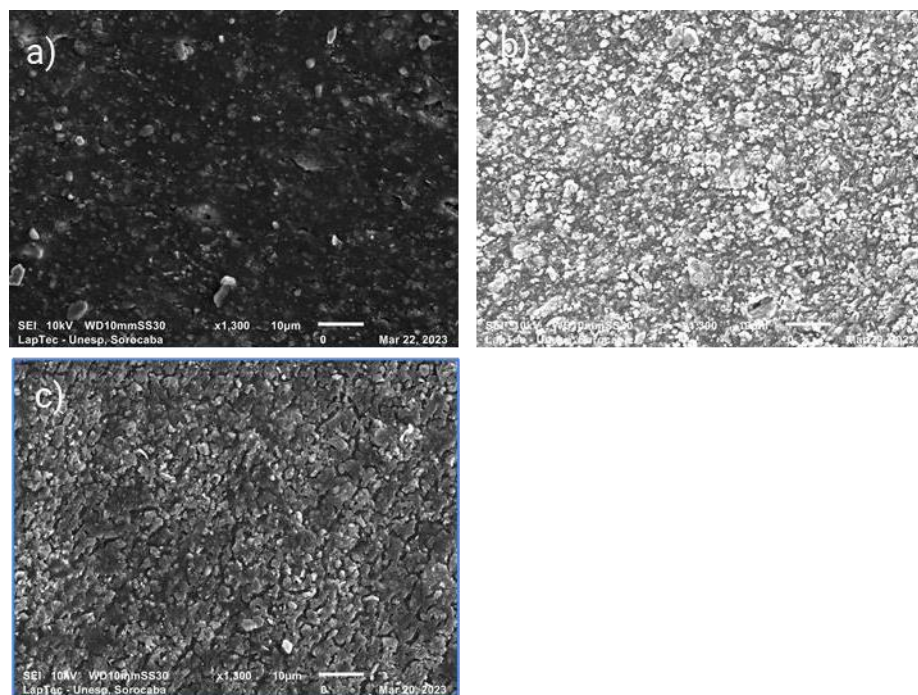
A morfologia do septo de borracha butílica foi investigada usando a microscopia eletrônica por varredura. As micrografias foram feitas no topo, superfície, do material com o intuito de comparar a modificação física do septo sem tratamento com os septos tratados a plasma nas diferentes condições variadas e dispostas nas duas séries A e B.

Figura 35. Micrografia do septo de borracha butílica sem tratamento.



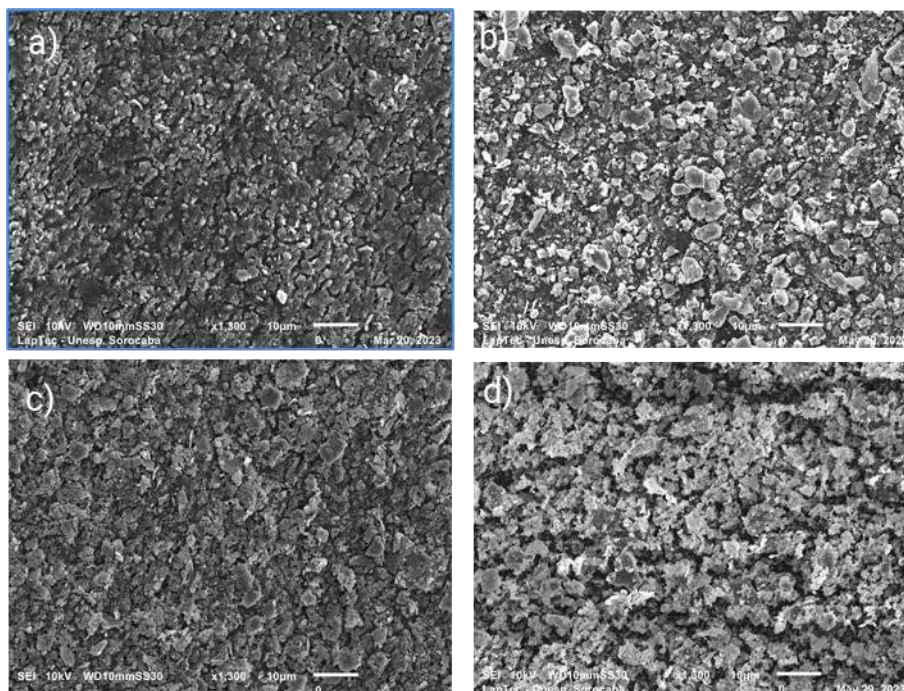
A microscopia permite observar a relação do comportamento das fissuras e particulados esféricos emergentes após o tratamento, nas diferentes condições abordadas nas séries, ou seja, numa certa medida, a técnica permite observar o perfil de rugosidade do material. Observa-se, na figura 35, no septo de borracha não tratado a homogeneidade de sua superfície: lisa, com ranhuras leves, sem fissuras e particulados. As fissuras e particulados podem ser observadas na superfície do material tratado conforme varia-se os gases de trabalho e o tempo de exposição.

Figura 36. Micrografias do septo de borracha após tratamento a plasma. a) tratamento com 100% Ar; b) tratamento com 99%Ar + 1% O₂; c) tratamento com 98% Ar + 2% O₂



Na série A, as fissuras aparecem no tratamento com 100% de argônio de maneira sutil, quando comparada as demais. Ao adicionar oxigênio ao gás de trabalho, nas condições de +1% O₂ e +2% O₂, a superfície apresenta aspecto ainda homogêneo, mas agora com fissuras e particulados esféricos sugerindo uma superfície mais rugosa em relação ao material original não tratado.

Figura 37. Micrografias coletadas do septo de borracha após diferentes tempos de exposição ao tratamento a plasma de 98% Ar + 2% O₂. a) 2 minutos de tratamento b) 4 minutos de tratamento c) 6 minutos de tratamento d) 8 minutos de tratamento

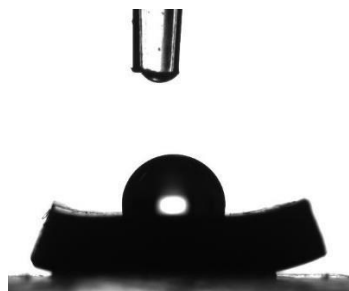


Nota-se, na série B, que à medida que o tempo de tratamento é aumentado, as fissuras e os particulados também aumentam, ou seja, quanto maior o tempo de exposição ao tratamento maior foi a ação oxidativa das espécies reativas do jato de plasma com relação a superfície da borracha butílica. A análise de microscopia por força atômica e perfilometria podem trazer melhor compreensão sobre o perfil de rugosidade do material.

4.4.5 Molhabilidade

O septo de borracha butílica investigado segue o comportamento hidrofóbico já conhecido alguns materiais poliméricos. As análises de ângulo de contato apresentaram valores de $91,63^\circ \pm 4,0$. A figura 38 ilustra.

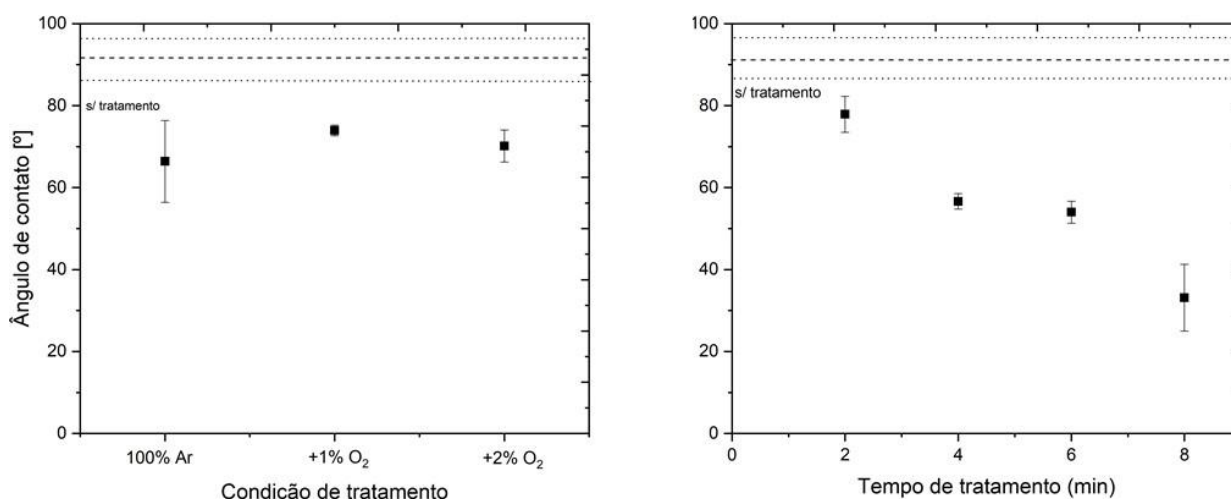
Figura 38. Representação da medida de ângulo de contato entre um líquido polar e a superfície do septo de borracha butílica



Fonte: Autoria própria

A figura 39 mostra o comportamento do ângulo de contato do septo de borracha antes e após exposição ao tratamento a plasma.

Figura 39. Média de ângulo de contato antes e depois do tratamento da série A e B.



De início percebe-se que após o tratamento a plasma atmosférico, o caráter hidrofóbico visto no material sem tratamento dá lugar a hidrofília, e observa-se que essa modificação varia em termos da condição gás de trabalho, série A, bem como o tempo de exposição ao tratamento, série B.

Ao variar a condição do gás de trabalho, vê-se uma diminuição do ângulo original de $91,63^\circ$ para valores de $66,4^\circ \pm 9,98^\circ$, $73,94^\circ \pm 1,32^\circ$ e $70,14^\circ \pm 3,9^\circ$ nas condições 100% Ar, + 1% O₂, +2% O₂ respectivamente. Comparado com ao material não tratado a redução foi de 25,23%; 17,69%; 21,49%, respectivamente. Ao variar o tempo de exposição ao tratamento na série B, observou-se uma redução significativa do ângulo de contato com valor de $58,49^\circ$

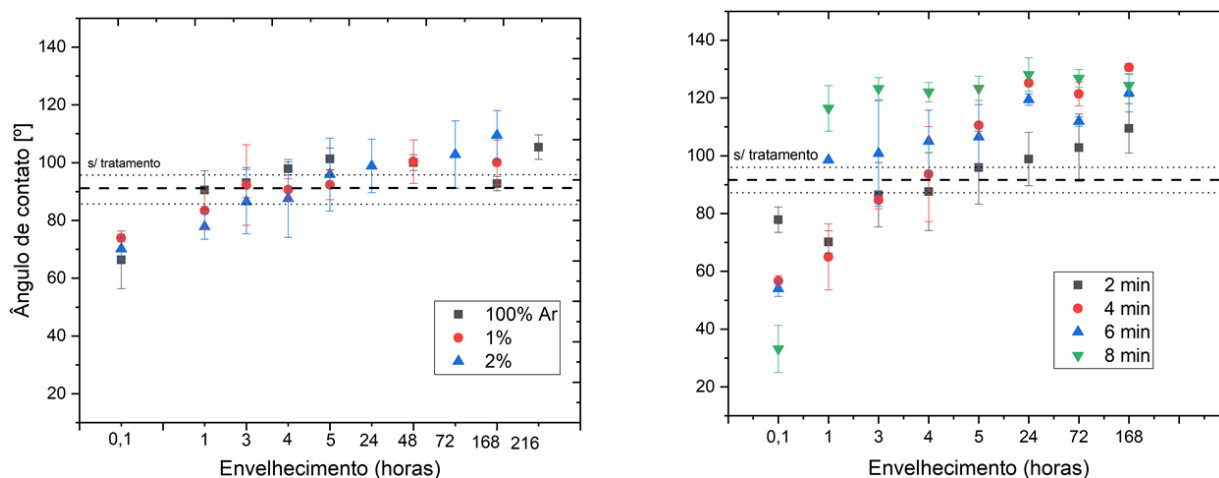
quando o septo de borracha foi exposto a 8 minutos de tratamento a plasma. A exposição do material a esse período de tratamento resultou em uma modificação do ângulo para $33,14^\circ \pm 8,16^\circ$. Nota-se que a diminuição do ângulo de contato está correlacionada ao tempo de exposição ao tratamento, indicando que quanto maior o tempo de tratamento, maior é a redução no ângulo de contato do material. Os resultados específicos mostram reduções nos ângulos de contato de $21,49^\circ$, 35° , $37,63^\circ$ e $58,49^\circ$ para os tempos de exposição de 2, 4, 6 e 8 minutos, respectivamente. Esse padrão apresenta influência direta do tempo de exposição na modificação das propriedades de superfície do material, e os resultados apresentados indicam um aumento da molhabilidade do material tratado.

Ambos os tratamentos, tanto a condição de gás de trabalho quanto o tempo de exposição, alteraram as superfícies do septo de borracha; no entanto, algumas diferenças podem ser observadas. Nota-se aqui que a variação do tempo de exposição resultou em uma modificação mais intensa em todas as amostras, entrando em comunhão com a literatura, que indicaram que os polímeros expostos a tempos diferentes de tratamento apresentam uma maior hidrofilicidade.

4.4.6 Recuperação hidrofóbica

A recuperação hidrofóbica da borracha butílica foi investigada durante 9 e 7 dias para as séries A e B, respectivamente. É importante a investigação de talhada de sua recuperação para sua posterior, e correta formulação. A retomada da hidrofobia apresenta-se em todas as condições, de ambas as séries. A recuperação hidrofóbica, no alcance do valor original, acontece nas primeiras 5 horas após o tratamento.

Figura 40. Recuperação hidrofóbica da borracha butílica exposta ao tratamento a plasma, em diferentes condições, ao longo de 9 e 7 dias.



Cenário da série A, a condição +2% O₂ apresenta recuperação mais lenta, no marco de 5 horas após tratamento, exibindo valor de ângulo de $95,92^\circ \pm 12,65$, enquanto as demais recuperam-se em 3 horas com valores de $93,1^\circ \pm 5,2^\circ$, $92,27^\circ \pm 13,95^\circ$. Nota-se, também, um aumento em relação ao valor original em todas as condições, alcançando valores máximos de $105,4^\circ$, $100,37^\circ$ e $109,46^\circ$ ao longo de 09 dias.

Na série B, remanescente da série A, a condição com 2 minutos de tratamento ainda apresenta recuperação mais lenta quando comparada aos depois tempos de exposição, 4, 6 e 8. No mesmo sentido os tratamentos de 6 e 8 minutos apresentaram as mais rápidas recuperações, em 1 hora após tratamento, com valores de $98,57 \pm 0,1$ e $116,43 \pm 7,89$. Nota-se que já na primeira hora os valores não são apenas recuperados ao original, mas ficam ainda mais altos. No sétimo dia o tratamento de 4 min apresenta o mais elevado ângulo, $\sim 130^\circ$, enquanto os tratamentos de 6 e 8 min exibem valores de $\sim 120^\circ$ e 124° .

Conhecido como envelhecimento, a recuperação hidrofóbica é um comportamento típico dos polímeros tratados a plasma. Seu mecanismo de recuperação deve ser abordado de maneira a compreender melhor a interação do polímero com ar atmosférico envolto, bem como a rotação de sua cadeia em seu próprio eixo. Após o tratamento, o armazenamento da amostra em ambiente

controlado, como em atmosfera de Argônio, para posteriores análises em sua molhabilidade podem trazer melhor compreensão do mecanismo de recuperação da borracha butílica.

4.4.7 Energia de superfície

Para análise de energia de superfície, e de seus componentes dispersivo e polar, e as medidas de ângulo foram tomadas utilizando água (H_2O) e diiodometano (CH_2I_2) como líquidos de referência, representando respectivamente as fases polar e apolar. A borracha butílica tratada a plasma na condição de 98% Ar + 2% de Oxigênio por 6 min foi escolhida, seus valores estão apresentados na tabela 10.

Figura 41. Média de ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar após 10 min de tratamento a plasma

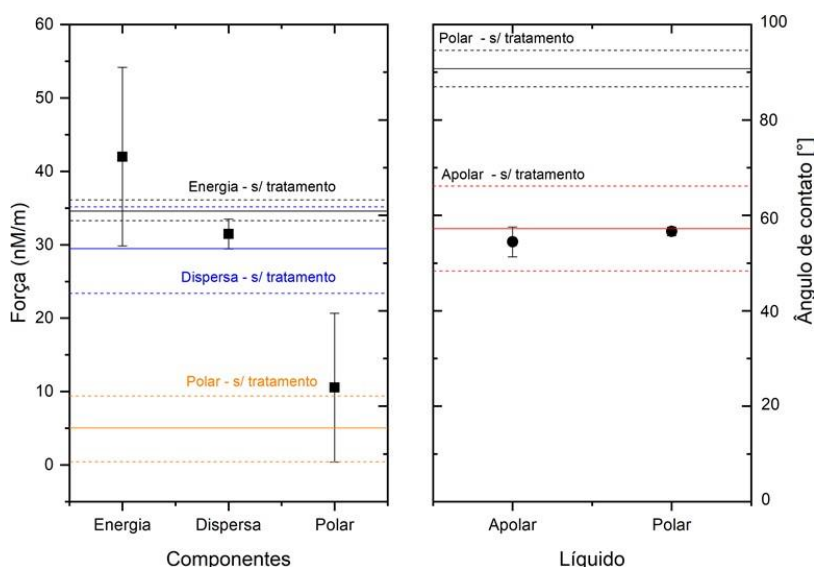
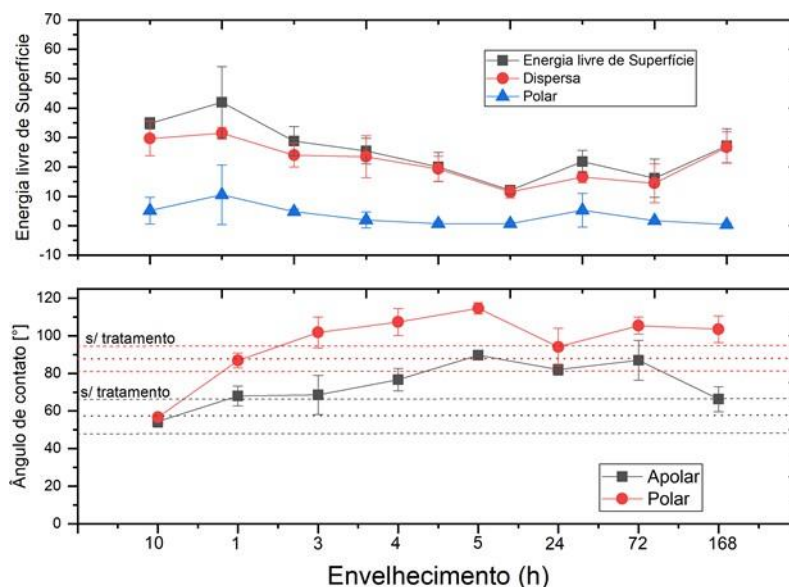


Tabela 10 .Média de ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar

Amostra	Energia de superfície (mN/m)	Polar (mN/m)	Dispersiva (mN/m)
0	34,84	5,16	29,68
6 min	42	10,54	31,47

Figura 42. Ângulo de contato, energia de superfície e componentes de líquido polar e apolar ao longo de 7 dias



Para a borracha original o valor da energia de superfície e da componente dispersiva são próximo, 34,84 e 29,68 mN/m respectivamente, enquanto a componente polar possui mais baixo valor, sugerindo uma superfície de baixa polaridade. Após o tratamento a plasma com oxigênio sua polaridade superficial aumenta acompanhada do aumento na energia de superfície, já a componente dispersiva permanece quase inalterada. Na literatura, é documentado que a principal causa de variação na energia superficial de um material é atribuída à presença e influência dos grupos polares contendo oxigênio formados na superfície do material durante o processo de tratamento com oxigênio. (BASAK et al., 2011a; MORAES et al., 2007; PETASCH et al., 1995b)

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos superficiais com jato de plasma atmosférico, empregados neste estudo, alteraram o caráter hidrofóbico da borracha butílica,

utilizada como dispositivo liberador de feromônio.

Observou-se que as alterações superficiais do material polimérico variam conforme condição de gás de trabalho, tempo de exposição ao tratamento. O tratamento com 100% de Ar reduz em $25,23^\circ$ o ângulo de contato, quando comparado ao original. Ao adicionar 2% de oxigênio e aumentar o tempo de exposição ao tratamento para 6 minutos a redução do ângulo de contato é de $37,63^\circ$, e o valor da energia de superfície vai de 34,84 para 42 mN/m.

O aumento da energia de superfície, após o tratamento, relacionada a redução do ângulo de contato, evidenciam a modificação superficial proporcionada pelo tratamento com jato de plasma atmosférico, ainda que não tenha havido nenhuma mudança significativa nos espectros de FTIR do material tratado.

Observou-se também que a adição de oxigênio, no tratamento, aumentou a concentração de porcentagem atômica de oxigênio, na superfície da amostra, em $\sim 20\%$, e ao aumentar o tempo de exposição do tratamento para 6 minutos a concentração fica próxima a 58%. Apesar das limitações da técnica de EDS e FTIR, uma técnica complementar possível para elucidar melhor a relação de incorporação de grupos funcionais ricos em oxigênio na superfície do material, é a técnica de XPS.

Com as imagens coletadas por microscopia eletrônica de varredura foi possível traçar o perfil topográfico superficial do material. As micrografias mostram fissuras e particulados na superfície das amostras tratadas, sugerindo aumento do perfil rugoso em sua superfície. Nota-se pelas imagens que ao adicionar oxigênio e aumentar o tempo de exposição, esses particulados e fissuras também aumentam. Análises de perfilometria, ou até mesmo microscopia por força atômica podem revelar mais detalhes.

Para além da similaridade entre os espectros, mas também para garantir autenticidade das medidas que serão analisadas de espectroscopia por camada para investigação físico química da impregnação do feromônio no material, o espectro de FTIR experimental coletado com equipamento LUMOS II será usado no estudo. O estudo teórico molecular se seguirá para melhor

compreensão da dinâmica da molécula e sua interação com o meio, bem como sua pureza (não contaminação).

A análise da formulação realizada por espectroscopia revela o caminho físico-químico da difusão do feromônio, além de sugerir um perfil da taxa de liberação do feromônio e homogeneidade na dispersão e liberação do feromônio

Nesse estudo, o tempo de exposição ao plasma de oxigênio não deve ser excedido a mais de 6 minutos, uma vez que o tratamento de 8 minutos promoveu rachaduras no material tratado. Abordagens que investiguem a temperatura do tratamento e caracterização do plasma podem ajudar a compreender melhor essa relação.

Diante do exposto, com intuito de melhorar adesão feromônio vs substrato e assim otimizar a taxa de liberação, todas as demais condições são plausíveis e serão exploradas nesse estudo.

REFERÊNCIAS

ABD EL-AZIZ, M. F.; MAHMOUD, E. A.; ELARAGI, G. M. Non thermal plasma for control of the Indian meal moth, *Plodia interpunctella* (Lepidoptera: Pyralidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 215– 221, 1 out. 2014.

ARGÃO, E. **Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosféricas**. 2017. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Ita, São José dos Campos, 2017.

ALDRICH, J. R. et al. IDENTIFICATION OF MALE-SPECIFIC VOLATILES FROM NEARCTIC AND NEOTROPICAL STINK BUGS (HETEROPTERA: PENTATOMIDAE). **Journal of Chemical Ecology**. [s.l: s.n.].

ALFARO-CID, E. et al. Modeling pheromone dispensers using genetic programming. Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics). **Anais...**2009.

BACCA, T. et al. Optimum spacing of pheromone traps for monitoring the coffee leaf miner *Leucoptera coffeella* Journal compilation Netherlands Entomological Society. [s.l: s.n.].

BAKER, T. C.; HEATH, J. J. 6.12 Pheromones: Function and Use in Insect Control. [s.l: s.n.].

BASAK, G. C. et al. Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2891–2904, 2011a.

BASAK, G. C. et al. Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2891–2904, 2011b.

BELLAN, P. M HUHTAMÄKI, T. et al. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 1 jul. 2018.

BHOWMICK, A.K. (Ed.). (2008). Current Topics in Elastomers Research (1st ed.). **CRC Press**. <https://doi.org/10.1201/9781420007183>.

BLASSIOLI-MORAES, M. C. et al. Semiochemicals for Integrated Pest Management. Em: **Sustainable Agrochemistry**. [s.l.] Springer International Publishing, 2019a. p. 85–112.

BLASSIOLI-MORAES, M. C. et al. Semiochemicals for Integrated Pest Management. Em: **Sustainable Agrochemistry**. [s.l.] Springer International Publishing, 2019b. p. 85–112.

BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging.

Micron, v. 38, n. 4, p. 390–401, jun. 2007.

BONILLA-CRUZ, J. et al. Chemical modification of butyl rubber with maleic anhydride via nitroxide chemistry and its application in polymer blends. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 63, 2017.

BORGES, Miguel et al. Field responses of stink bugs to the natural and synthetic pheromone of the Neotropical brown stink bug, *Euschistus heros* (Heteroptera: Pentatomidae). **Physiological Entomology, Brasilia**, v. 23, n. 23, p. 202-207, nov. 1998.

BORGES, M., SCHMIDT, FGV, SUJII, ER, MEDEIROS, MA, MORI, K., ZARBIN, PHG e FERREIRA, JTB

(1998), Respostas de campo de percevejos ao feromônio natural e sintético do percevejo marrom Neotropical, *Euschistus heros* (Heteroptera: Pentatomidae). **Entomologia Fisiológica**, 23: 202-207. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3032.1998.233086.x>

BORGES, M. et al. Monitoring the Neotropical brown stink bug *Euschistus heros* (F.) (Hemiptera: Pentatomidae) with pheromone-baited traps in soybean fields. **Journal of Applied Entomology**, v. 135, n. 1–2, p. 68–80, fev. 2011a.

BORGES, M. et al. Chemical Ecology Studies in Soybean Crop in Brazil and Their Application to Pest Management. Em: **Soybean - Biochemistry, Chemistry and Physiology**. [s.l.] InTech, 2011b.

BOZZOLA, J., RUSSEL, LD. **Microscopia Eletrônica: Princípios e Técnicas para Biólogos**. Jones e Bartlett, Boston, 670 p.

BREWIS, D. M. **Adhesion to polymers: how important are weak boundary layers?** [s.l.: s.n.]. BUTENANDT, A. **DIE NATLIRWISSENSCHAFTEN Wirkstoffe des Insektenreiches***. [s.l.: s.n.]. CARRINO, L.; MORONI, G.; POLINI, W. **Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion**. 2001.

BATISTA-PEREIRA, L. G. et al. Isolation, identification, synthesis, and field evaluation of the sex pheromone of the Brazilian population of *Spodoptera frugiperda*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 32, n. 5, p. 1085–1099, maio 2006.

CARNEVALLI, Roberta et al. Resultados do manejo integrado de pragas da soja na safra 2022/2023 no Paraná.

Embrapa Soja, [s. l.], ed. 455, 1 out. 2023.

CHAN, C.-M.; KO, T.-M.; HIRAOA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. **Surface Science Report**, 2006

CHARLES, J.; MUTHUSAMY, S. Comparative Study of Butyl Rubber (IIR) and Bromobutyl Rubber (BIIR) based on FTIR, **Dielectric and Thermal Studies**. v. 2. 2016

~COKL, A. et al. Stink Bug Communication and Signal Detection in a Plant Environment. **Insects**, Brasilia, v. 12, n. 1058, p. 1-23, out. 2021

CONTI, E. et al. Biological control of invasive stink bugs: review of global state and future prospects.

Entomologia Experimentalis et Applicata, v. 169, n. 1, p. 28–51, 1 jan. 2021.

CORRÊA-FERREIRA, B. S.; DE AZEVEDO, J. Soybean seed damage by different species of stink bugs.

Agricultural and Forest Entomology, v. 4, n. 2, p. 145–150, 2002.

C.Z. LIU, et al, . Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification. Proceedings - Euromicro Conference on Parallel, Distributed and Network-based Processing. **Anais.IEEE Computer Society**, 2004.

DA SILVA, V. P. et al. Monitoramento do percevejo marrom *Euschistus heros* (Hemiptera: Pentatomidae) por feromônio sexual em lavoura de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, n. 11, p. 844–852, 2014.

DE PAULA, Lucas Ferreira. **Cálculo computacional com os softwares ORCA e Avogadro: Simulação de espectro de FTIR**. YouTube, 2022. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=nLX_pfEMjFM&t=1147s. Acesso em: 8 maio 2024.

DUBEY, V, et al. Research trends in the degradation of butyl rubber. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 1995.

EL-SAYED, ASHRAF M. The Pherobase: Banco de dados de feromônios e semioquímicos. In: **Semioquímico [2,6,10-trimetiltridecanoato de metila]**. 10 ago. 2002. Disponível em: <https://www.pherobase.com/database/compound/compounds-detail-me-2me6me10me-tridecanoate.php>. Acesso em: 7 out. 2023.

EVALDO F. VILELA, TEREZINHA MARIA C. DELLA LUCIA, Feromônios de Insetos: Biologia, Química e emprego no manejo de pragas, Viçosa, UFV, **Imprensa Universitária**, 1987.

FAO . **Manejo de pragas e pesticidas**. Disponível em: <https://www.fao.org/pest-and-pesticide-management/ipm/integrated-pest-management/en/#:~:text=IPM%20is%20a%20dynamic%20process,economic%2C%20environment%20and%20social%20considerations..> Acesso em: 17 out. 2023.

FERNANDES, Fernando M. S. Silva. **Perspectivas da Química Computacional**. Revista de Ciência Elementar, Lisboa, v. 3, n. 2, jun. 2015. Disponível em: <https://rce.casadasciencias.org/rcapp/art/2015/131/>. Acesso em: 11 abr. 2024.

FAO. 2023. Pesticides use and trade, 1990–2021. FAOSTAT Analytical Briefs Series No. 70. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc6958en>

FOWKES, F.M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, p. 382–382, feb. 1962

FRICKE, K. et al. High rate etching of polymers by means of an atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 1, p. 51–58, 20 jan. 2011.

FRICKE, K. et al. Atmospheric pressure plasma: A high-performance tool for the efficient removal of biofilms. **PLoS ONE**, v. 7, n. 8, 6 ago. 2012.

FRIDMAN, A. Plasma chemistry. [s.l.] **Cambridge University Press**, 2008a. v. 9780521847353

FRIDMAN, A. Plasma chemistry. [s.l.] **Cambridge University Press**, 2008b. v. 9780521847353

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. **Non-thermal atmospheric pressure discharges**. Journal of Physics D: Applied Physics. **Anais...**21 jan. 2005.

S. BRAZEL,, Christopher; L. ROSEN, Stephen. Fundamental Principles of Polymeric Materials.: **Ilustrada**, 2012. v. 3

GARG, K.; NEGI, S. Exploring the charge configuration of an armchair single walled carbon nanotube for drug delivery. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 185–187, 2020.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003.

GOLUB, M.; WEATHERSTON, J.; BENN, M. H. MEASUREMENT OF RELEASE RATES OF GOSSYPLURE FROM CONTROLLED RELEASE FORMULATIONS BY MINI-AIRFLOW METHOD. **Journal of Chemical Ecology** 1983

GOULART, H. F. et al. Pheromones: A green alternative for the integrated pest management. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1205–1224, 1 jul. 2015.

GUPTA, B.; LABORIE, M. P. G. Surface activation and adhesion properties of wood-fiber reinforced thermoplastic composites. **Journal of Adhesion**, v. 83, n. 11, p. 939–955, nov. 2007.

KRUGER, A. Prediction of release characteristics of alcohols from EVA. 2000. 32 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Engenharia, **University Of Pretoria**, Africa, 2000.

HÄMÄLÄINEN, K.; KÄRKI, T. **Effects of atmospheric plasma treatment on the surface properties of wood-plastic composites**. Advanced Materials Research. **Anais...**2013.

HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity changes in silicone rubbers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 6, n. 5, p. 703–717, 10 dez. 2020.

HOFMEYR I', J. H.; BURGER, B. V. **CONTROLLED-RELEASE PHEROMONE DISPENSER FOR USE IN TRAPS TO MONITOR FLIGHT ACTIVITY OF FALSE CODLING MOTH****Journal of Chemical**

Ecology. 1995.

HOFFMANN-CAMPO, BEATRIZ et al. Pragas da soja no Brasil e seu manejo integrado. **Circular Técnica**, [s. l.], ed. 30, 22 abr. 2000. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/449719>. Acesso em: 9 fev. 2024

IDEC, INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. Tem veneno nesse pacote. 2022. Disponível em: <https://idec.org.br/ferramenta>

JEKYLL. **Mecânica Molecular**. 2022. Disponível em: <https://avogadro.cc/docs/optimizing-geometry/molecular-mechanics/>. Acesso em: 08 maio 2024.

JEONG, J. Y. et al. Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet Plasma Sources **Sci. Technol**. 1998

KAWAKAMI, R. et al. Bactericidal effects of low-temperature atmospheric-pressure air plasma jets with no damage to plant nutrient solutions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 187, 1 nov. 2022.

KIM, K. N. et al. Atmospheric pressure plasmas for surface modification of flexible and printed electronic devices: A review. **Thin Solid Films Elsevier B.V.**, 1 jan. 2016.

KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367–375, 30 set. 2014a.

KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367–375, 30 set. 2014b.

LAUMANN, R. A. et al. Formulação do Feromônio Sexual do percevejo-marrom *Euschistus heros*: Eficiência de atração, Vida útil e Raio de Ação. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 2007. Disponível em: <http://www.cenargen.embrapa.br>.

LEAL, W. S. et al. Female sex pheromone of the longhorn beetle *Migdolus fryanus* Westwood: N-(2'S)- methylbutanoyl 2-methylbutylamine. [s.l: s.n.].

MAJUMDER, P. SEN; BHOWMICK, A. K. Surface-and bulk-properties of EPDM rubber modified by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, vol 53. 1997

MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.; ROMERO-SÁNCHEZ, M. D. Strategies to improve the adhesion of rubbers to adhesives by means of plasma surface modification. **EPJ Applied Physics**. Anais...maio 2006.

MANO, E.; MENDES, L.. Introdução a polímeros. 2. ed. São Paulo: **Edgar Blucher**, 2004

MISNAL, M. F. I. et al. Cold Plasma: A Potential Alternative for Rice Grain Postharvest

Treatment Management in Malaysia. **Rice Science** Elsevier B.V., , 1 jan. 2022.

MORAES, J. H. et al. Surface improvement of EPDM rubber by plasma treatment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 24, p. 7747–7752, 21 dez. 2007.

MORTON, M., **Rubber Technology**, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.)

MUTLU, S. et al. Modification of chia (*Salvia hispanica* L.) seed mucilage (a heteropolysaccharide) by atmospheric pressure cold plasma jet treatment. **Food Bioscience**, v. 56, 1 dez. 2023.

NARANJO, S.; ELLSWORTH, C. Fifty years of the integrated control concept: moving the model and implementation forward in Arizona. **Pest Manag Sci**, Arizona, v. 65, n. 65, p. 1267-1286, maio 2009

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE (Estado Unidos Da America). National Library of Medicine. In: **COMPOSTO 2,6,10-trimetiltridecanoato de metila.**, 2 maio 2003. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-2_6_10-trimethyltridecanoate. Acesso em: 17 nov. 2023.

NEESE, Frank et al. **ORCA Input Library**. 2013. Disponível em: <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/home>. Acesso em: 08 maio 2024.

NEESE, Frank et al. **ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package**. Ruhr, Germany: Max- Planck-Institut für Kohlenforschung, 2012. Disponível em: https://www.afs.enea.it/software/orca/orca_manual_4_2_1.pdf. Acesso em: 8 maio 2024.

NEHRA, V.; KUMAR, A. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. **Guru Jambheshwar University of Science & Technology** Hisar-125001, India 2001

OLIVEIRA JUNIOR, A. DE. et al. XXXII Reunião de Pesquisa de Soja da Região do Brasil : 09 e 10 de agosto de 2011, São Pedro, SP : resumos expandidos. [s.l.] **Embrapa Soja**, 2011.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução a Espectroscopia**. 4. ed. Washington: Cengage, 2010.

PENN, L. S.; WANG, H. Chemical Modification of Polymer Review A Surfaces. **Polymers for Advanced Technologies** v. 5, p 809-817. 1994

PETASCH, W. et al. Improvement of the adhesion of low-energy polymers by a short-time plasma treatment. **Surface and Coatings Technology**. p 682-688. 1995

PRETTY, J.; BHARUCHA, Z. P. Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in Asia and Africa. **Insects**, v. 6, n. 1, p. 152–182, 1 mar. 2015.

RAJAN, A. et al. **Plasma processing: a sustainable technology in agri-food processing**. **Sustainable Food Technology** Royal Society of Chemistry, , 1 jan. 2023.

RANGEL, E. Polimerização em plasma de misturas de alguns hidrocarbonetos com nitrogênio e gases nobres. Tese (Mestre) - **Universidade Estadual de Campinas**. 1997.

RATNER,, Buddy et al. Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. **Biomaterials**, [S. l.], p. 27-39, 4 ago. 2016.

REUTER, S.; VON WOEDTKE, T.; WELTMANN, K. D. The kINPen - A review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. **Journal of Physics D: Applied Physics** **Institute of Physics Publishing**, , 16 maio 2018.

HASSEMER,, M.J *et al.* O USO DE NANOPARTÍCULAS PARA A LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SEMIOQUÍMICOS DE INSETOS E PLANTAS. **IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, [S. l.], p. 466-470, 2 out. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE PADRÕES E TECNOLOGIA (NIST). **Fatores de escala vibracional pré- computados**. 2013. Disponível em: <https://cccbdb.nist.gov/vibscale.asp>. Acesso em: 09 maio 2024.

SARAPIROM, S.; YU, L. D. Low-pressure and atmospheric plasma treatments of sunflower seeds. **Surface and Coatings Technology**, v. 406, 25 jan. 2021.

SCIMECA, M. et al. Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **European Journal of Histochemistry**, v. 62, n. 1, p. 89–99, 2018.

SILVA, Francisco Ivan da; SOUZA, José Antonio de. **Explorando a Química Computacional**, Teresina, ed. 1, p. 14-15, 2019.

SILVA, R. **Fundação Oswaldo Cruz**. Técnicas Avançadas em Microscopia Óptica e Eletrônica, , 18 out 2023 SILVA, Francisco Ivan da; SOUZA, José Antonio de. **Explorando a Química Computacional**, Teresina, ed. 1, p. 14-15, 2019.

SNYDER, Henry D.; KUCUKKAL, Tugba G. Computational Chemistry Activities with Avogadro and ORCA. **ACSPublications**, ed. 98, v. 4, p. 1335–1341, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.jchemed.0c00959>. Acesso em: 18 abr. 2024.

SONG, J.; VANCISO, G. J. Effects of flame treatment on the interfacial energy of polyethylene assessed by contact mechanics. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4845–4852, 6 maio 2008.

STERN, M. et al. THE INTEGRATED CONTROL CONCEPT1. **A Journal Of Agricultural Science** Published By The California Agricultural Experiment Station, Berkley, v. 02, n. 29, p. 81-97, out. 1959.

SUCKLING, M. , Issues affecting the use of pheromones and other semiochemicals in orchards, **Crop Protection**, v. 19, 2000, p. 677-683, [https://doi.org/10.1016/S0261-2194\(00\)0090-9](https://doi.org/10.1016/S0261-2194(00)0090-9)

THOMAZINI, M. J. A comunicação química entre os insetos: obtenção e utilização de feromônios no manejo de pragas. In: GONÇALVES, R. C. **Embrapa Acre: ciência e tecnologia para o desenvolvimento sustentável do Sudoeste da Amazônia**. [S. l.: s. n.], 2009.

TOLEDO, M. **Reflectância Total Atenuada (ATR) Tecnologia de Amostragem ATR para Aplicações FTIR**. [S. l.], 26 abr. 2024. Disponível em: https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html. Acesso em: 7 fev. 2024.

TORRES, I. **Síntese de feromônios de lepidópteros usados no controle de pragas agrícolas**. Maceió, 2018. Disponível em : <https://www.repositorio.ufal.br/handle/123456789/7946>.

TORRES QUEZADA, C. et al. Implementación de Avogadro como visualizador y constructor de moléculas para alumnos de primer año de Odontología en la asignatura Química General y Orgánica. **Educacion Quimica**, v. 28, n. 1, p. 22–29, 1 jan. 2017.

VASCONCELLOS, A. S.; OLIVEIRA, J. A. P.; BAUMHARDT-NETO, R. **ADHESION OF POLYPROPYLENE TREATED WITH NITRIC AND SULFURIC ACID** *Polymer*. J. [s.l: s.n.]. 1997

VERHEGGEN, F. et al. **The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies** *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222110183>.

VON WOEDTKE, T. et al. **Plasmas for medicine**. *Physics Reports* Elsevier B.V., , 30 set. 2013.

YAGUAL, D. et al. Control of crown rot on Cavendish banana by high voltage atmospheric cold plasma treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 357, 1 nov. 2023.

YÁÑEZ-PACIOS, A. J.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Surface modification and improved adhesion of wood- plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 77, p. 204–213, 1 set. 2017.

WANG, H. L. et al. Insect pest management with sex pheromone precursors from engineered oilseed plants. *Nature Sustainability*, v. 5, n. 11, p. 981–990, 1 nov. 2022.

WELLS, O.C., E JOY, D. The early history and future of the SEM. **Surf. Inter. Anal.** 38, 1738–1742

WIEBECK, Hélio e HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia**. . São Paulo: Artliber. . Acesso em: 22 br. 2024

ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, C. M. **Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil** *Quim. Nova*. [s.l: s.n.].