

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0902547-2 A2**



\* B R P I 0 9 0 2 5 4 7 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 17/07/2009  
(43) Data da Publicação: 15/03/2011  
(RPI 2097)

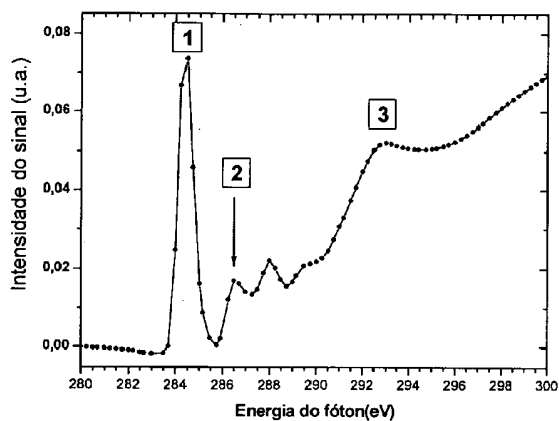
(51) *Int.Cl.:*  
B01J 19/12  
G03F 7/00  
C08J 7/00

(54) **Título: PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS UTILIZANDO RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA SÍNCROTRON E ULTRAVIOLETA NA PRESENÇA DE GASES REATIVOS**

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

(72) **Inventor(es):** Daniel Eduardo Weibel

(57) **Resumo:** PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS UTILIZANDO RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA SÍNCROTRON E ULTRAVIOLETA NA PRESENÇA DE GASES REATIVOS. A presente invenção diz respeito à área de física, óptica, nanotecnologia, medicina, odontologia, engenharia, eletrônica, entre outras áreas. Particularmente, a presente invenção está relacionada a um processo altamente seletivo de modificar a superfície de um material polimérico ou um filme fino, em geral, sem mudar as propriedades internas do mesmo utilizando a luz síncrotron, demonstrando que essa técnica acontece somente na área irradiada.





## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS UTILIZANDO RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA SÍNCROTRON E ULTRAVIOLETA NA PRESENÇA DE GASES REATIVOS

5

#### **Campo da Invenção**

A presente invenção diz respeito à área de física, óptica, nanotecnologia, medicina, odontologia, engenharia, eletrônica, entre outras áreas. Particularmente, a presente invenção está relacionada a um processo altamente seletivo de modificar a superfície de um material polimérico ou um filme fino, em geral, sem mudar as propriedades internas do mesmo utilizando a luz síncrotron, demonstrando que essa técnica acontece somente na área irradiada.

15

#### **Antecedentes da Invenção**

As tecnologias geralmente utilizadas para modificações superficiais de diversos tipos de materiais e, em especial de polímeros, abrangem o uso de descargas por plasma, feixes energéticos de íons e elétrons, tratamentos de ozônio e radiação ultravioleta, enxerto químico, etc. Uma das técnicas mais comuns para modificar as superfícies de diversos materiais é o tratamento com plasma. A utilização de radiação tem sido utilizada também com propósitos similares com diferente sucesso. Radiação ultravioleta, por exemplo, tem sido utilizada com muito êxito em processos litográficos, mas sua aplicação direta na funcionalização e modificação superficial de materiais constituem uma área muito menor no seu uso. Quando se realiza o enxerto químico por modificações e reações químicas superficiais é necessário, em geral, utilizar agentes químicos tóxicos para realizar o ataque na superfície do material, levando a problemas posteriores à lavagem e eliminação de resíduos não desejados que possam ficar irreversivelmente ligados à superfície que se deseja modificar. Assim, das diferentes técnicas atuais para modificar a

30

superfície de um material polimérico, a tecnologia de plasma é utilizada em maior extensão devido principalmente, ao fato de ser uma tecnologia que pode tratar a superfície do material sem deixar resíduos indesejáveis na superfície. A desvantagem principal, é que é uma técnica que carece de seletividade. O impacto dos íons gerados no plasma contra a superfície do material produz o desbastamento da mesma sem nenhum tipo de seletividade. Grupos funcionais desejados e indesejados são destruídos pelo bombardeio iônico. Isso não acontece quando se utiliza radiação, já que a radiação tem uma excelente propriedade: a seletividade na excitação.

Se a radiação a ser utilizada é a síncrotron, então qualquer átomo pode ser escolhido para absorver seletivamente a energia da radiação. Essa energia será localizada numa ligação específica com alta probabilidade de ser quebrada e finalmente funcionalizada. Após o tratamento com radiação síncrotron e posterior contato com uma espécie reativa, a superfície fica permanentemente alterada com a introdução seletiva de novas funcionalidades.

Áreas tais como biomateriais, adesão, recobrimentos protetores, atrito, materiais compostos, microeletrônica, catálise, filmes finos, etc. têm em comum a interação de um meio com a superfície do material. A interação superfície-meio é de fundamental importância numa aplicação bem sucedida de um material. Mas, muitas vezes, esses materiais com excelentes propriedades estruturais não têm adequadas propriedades superficiais e, em consequência, seu valor econômico diminui devido à sua hidrofobicidade, falta de grupos funcionais úteis, etc.

Um bom exemplo representativo de aplicação são os polímeros em biomateriais. O uso de biomateriais em aplicações na medicina e áreas afins é uma esfera onde os polímeros são utilizados cada vez mais substituindo rapidamente outros materiais como metais, ligas e cerâmicos. No ano 2003, por exemplo, as vendas de biomateriais poliméricos nos Estados Unidos excederam os 7 bilhões de dólares, sendo que 88 % dos materiais utilizados foram polímeros. Prediz-se que para o presente ano as vendas desses

materiais vão atingir 11,9 bilhões de dólares e o mercado se expandirá ainda mais nas próximas décadas (L. S. Nair and C. T. Laurencin, Progress in Polymer Science 32 (2007) 762). Junto com esse aumento no mercado, o final do século 20 mostrou uma mudança no paradigma de biomateriais bioestáveis a biodegradáveis (por hidrólise ou enzimas). A tendência atual prediz que para os próximos anos muitos dos materiais permanentes utilizados na medicina para aplicações terapêuticas temporais serão substituídos por peças biodegradáveis ajudando o corpo a reparar e regenerar os tecidos danificados. A principal tendência que leva à substituição, por exemplo, de implantes permanentes bioestáveis por biodegradáveis é a biocompatibilidade em longo prazo, problema não resolvido nos implantes bioestáveis. As possibilidades de expansão são muitas e realmente as modificações superficiais podem chegar a ser a panacéia, não somente para os biomateriais, como também em outras aplicações onde seja necessário utilizar materiais poliméricos.

Os tratamentos com plasma (C. M. Chan, T. M. Ko and H. Hiraoka, Surf. Sci. Rep. 24 (1996) 3) se destacaram nas últimas décadas como uma metodologia que permite controlar, até certo ponto, as mudanças nas propriedades superficiais de diversos tipos de materiais. As principais dificuldades no uso em maior escala, além dos altos custos envolvidos e a maior complexidade experimental, é a falta de seletividade nas modificações produzidas nas superfícies tratadas. Quando se deseja modificar as características hidrofóbicas ou hidrofílicas superficiais, talvez a opção possa ser o tratamento com plasma; mas quando é necessário colocar determinadas funcionalidades que, por exemplo, favoreçam o crescimento celular ou a biocompatibilidade, o tratamento com plasma não é convincente.

Outra opção para modificar a superfície do material é o tratamento com radiação UV-VUV. O tratamento de materiais poliméricos com luz UV-VUV produz efeitos semelhantes ao tratamento com plasma, tal como hidrofiliabilidade, alteração das propriedades químicas superficiais, etc. As vantagens apresentadas pelo tratamento com radiação UV-VUV fizeram alguns grupos de pesquisa começar recentemente a usar a luz UV e VUV para controlar a

formação de espécies radicalares na superfície do material e transformar a química superficial de maneira desejada. Ainda com esse interesse recente, há muitos poucos estudos reportados na literatura que investigam o efeito de radiação monocromática na funcionalização de superfícies (F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, *Vacuum-ultraviolet photopolymerisation of amine-rich thin films*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209 (2008) 1043; E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A. C. Cefalas, K. Manoli, M. Sanopoulou, D. Goustouridis, S. Chatzandroulis, I. Raptis, *Surface nano/micro functionalization of PMMA thin films by 157 nm irradiation for sensing applications*, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 1710; F. Truica-Marasescu, S. Pham, M. R. Wertheimer, *Vuv processing of polymers: Surface modification and deposition of organic thin films*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 265 (2007) 31).

O documento EP 0500414A1 diz respeito a um processo para modificar as propriedades de condutividade elétrica de um polímero orgânico pela irradiação com radiação síncrotron não monocromática (luz "branca"). A presente invenção difere desse documento por modificar a superfície de um polímero ou filme seletivamente utilizando radiação síncrotron monocromática sem mudar as propriedades internas do material, o que não ocorre com esse material.

O documento EP 0673751A3 diz respeito a um processo que pode modificar a superfície de um produto de fluorescência em um curto período de tempo. Neste processo a radiação síncrotron é a responsável pela mudança na superfície do produto. A presente invenção difere desse documento por modificar a superfície de polímeros naturais e sintéticos e não apenas da fluorescência e por manter as propriedades internas no material inalteradas.

Os documentos EP0580036A3, EP0253066A3 e EP065760B1, apesar de referirem-se às radiações síncrotron que interferem na superfície de substratos, nada tem a ver com o presente invento e não utilizam radiação monocromática.

Dentro desse contexto a presente invenção permite a introdução seletiva de grupos funcionais na superfície do material utilizando radiação

monocromática síncrotron como fonte de excitação. A radiação síncrotron não está limitada ao espectro UV-VUV das fontes tradicionais e, portanto, todos os materiais podem, em princípio, ser funcionalizados superficialmente com a metodologia mostrada no presente relatório de invenção. A interação entre o agente químico a ser enxertado, a superfície do material e a radiação são realizados separadamente, produzindo um produto final de características superficiais físicas e químicas diferentes do material de partida, mas mantendo as propriedades internas estruturais intactas.

## 10 Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para modificação da superfície de um material polimérico ou um filme fino, sem modificar as propriedades internas do material através do uso da radiação síncrotron.

15 É um dos objetos da presente invenção um processo para modificação da superfície de um material compreendendo as etapas:

a) Colocar o material dentro de uma câmara a uma atmosfera adequada, onde a atmosfera é:

- UAV (ultra alto vácuo); ou

20 - um ambiente com uma combinação de atmosfera inerte de, por exemplo, He e janelas adequadas para permitir o passo de radiação com energia menor a ~ 20 eV;

b) Selecionar o comprimento de onda da radiação de acordo com átomo ou ambiente atômico a ser excitado.

25 c) Irradiar o material até que o grau de modificação superficial desejado seja atingido; e

d) Retirar o material da câmara e contactá-lo com uma substância modificadora, onde a substância modificadora está na forma de solução ou gás;

30 Caso seja utilizado uma solução reativa, há uma etapa adicional e) de lavagem do material modificado superficialmente.

É um adicional objeto da presente invenção um material modificado pelo processo descrito acima.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

A figura 1 mostra um espectro típico NEXAFS (*Near-edge X-ray absorption fine structure*) do PS. Três energias de excitação foram selecionadas, cada uma correspondendo a diferentes estados excitados, com o objetivo de analisar o efeito de diferentes excitações.

A figura 2 mostra o resultado da irradiação às energias 1-3 (Fig. 1) e após colocar os filmes em contacto com oxigênio. A técnica utilizada para essa análise foi a espectroscopia eletrônica de fotoemissão (XPS) para se obter análises qualitativas e quantitativas de elementos e grupos funcionais que se encontram na região superficial das amostras.

A figura 3 mostra que a funcionalização acontece somente na área irradiada. Poucos milímetros acima ou embaixo da zona irradiada produzem um espectro XPS quase idêntico a PS sem irradiação (Parte superior da Fig. 2).

### **Descrição Detalhada da Invenção**

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

#### **Materiais a serem modificados**

Para efeitos da presente invenção, os materiais capazes de sofrer modificação pelo processo descrito aqui incluem, sem limitações, uma grande diversidade de materiais como poliméricos, cerâmicos, filmes finos, biomateriais, etc.

Preferencialmente o material é um polímero, contendo ligações carbono-carbono como, por exemplo, o poliestireno.

#### Processo de modificação

O presente invento consiste num processo altamente seletivo de  
5 modificar a superfície de um material sem mudar as propriedades internas do mesmo. Baseia-se na utilização de uma fonte de excitação altamente monocromática, intensa e focalizada que é a luz síncrotron. Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A radiação síncrotron emitida nesse processo  
10 abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: Raios-X, Luz Ultravioleta e Infravermelha, além da Luz Visível, são emitidas pela fonte. A radiação síncrotron permite selecionar que átomos serão excitados e em consequência que ligações possam ser quebradas, inclusive diferentes ambientes químicos de um mesmo átomo possam ser seletivamente excitados  
15 (diferentes partes de um polímero, por exemplo). Como a excitação e quebra seletiva de ligações acontece num ambiente de ultra alto vácuo, UAV, (pressões menores a  $10^{-9}$  mbar) os radicais formados na superfície do material não são neutralizados e ficam disponíveis a reagir com um líquido ou gás de interesse. Como a reação posterior acontece somente nas áreas excitadas  
20 seletivamente o resultado é uma funcionalização superficial altamente seletiva do material. Alternativamente, o material pode ser retirado da câmara e colocado em contato com uma solução contendo uma espécie química de interesse.

As ligações covalentes resultantes das reações anteriores dão aos  
25 materiais assim tratados, propriedades superficiais físicas e químicas diferentes dos materiais iniciais. Modificações superficiais de hidrofiliabilidade, dureza, concentração superficial de oxigênio, por exemplo, podem ser facilmente obtidas dependendo das condições experimentais utilizadas. Além disso, um determinado grupo funcional contendo amina, éster ou carbonila pode ser  
30 ligado seletivamente numa seção específica do material pela correta seleção de energia de excitação e espécie química que neutralizará os radicais



superficiais. As novas funcionalidades introduzidas no material estarão covalentemente ligadas à superfície produzindo, em consequência, um material com características superficiais diferentes e permanentes.

Polímeros e filmes finos são modificados com alta eficiência devido à  
5 excitação seletiva de seus constituintes atômicos. O processo de modificação superficial consiste basicamente das seguintes etapas:

a) Colocar o material dentro de uma câmara a uma atmosfera adequada, onde a atmosfera é:

- UAV; ou

10 - um ambiente com uma combinação de atmosfera inerte de, por exemplo, He e janelas adequadas para permitir o passo de radiação com energia menor a  $\sim 20$  eV;

b) Selecionar o comprimento de onda da radiação de acordo com átomo ou ambiente atômico a ser excitado;

15 c) Irradiar o material até que o grau de modificação superficial desejado seja atingido; e

d) Retirar o material da câmara e contactá-lo com uma substância modificadora, onde a substância modificadora está na forma de solução ou gás.

20 No caso de se utilizar uma solução modificadora, há uma etapa adicional e) de lavagem do material modificado superficialmente.

Em uma realização preferencial, o processo pode ser descrito da seguinte forma:

1) Coloca-se o material dentro de uma câmara de UAV. O material pode  
25 ser também colocado fora do ambiente de UAV quando se utiliza uma combinação de atmosfera de He e janelas adequadas para permitir o passo de radiação com energia menor a  $\sim 20$  eV de energia.

2) Dependendo da composição atômica do material, o comprimento de onda da radiação é selecionado a fim de produzir uma excitação seletiva nesse  
30 átomo ou ambiente atômico. Como as transições são ressonantes, a radiação é absorvida fortemente nas primeiras monocamadas do material produzindo as

correspondentes quebras seletivas de ligaduras. Na tabela 1 seguinte se mostram transições típicas de camada interna de alguns átomos.

Tabela 1 - Transições ressonantes típicas de alguns elementos

Átomo	Excitação	Energia da transição (eV)
C	1 s	285
N	1 s	401
O	1s	532
S	2 p	164; 162,5
S	1 s	2472
Cl	1 s	2833
F	1 s	697

5

3) O material é irradiado durante certo tempo até atingir o grau de modificação superficial desejado, ou seja, formação de novas ligações químicas, por exemplo, concentração de um grupo funcional na superfície, grau de hidrofiliçidade superficial, etc. Preferencialmente o tempo de exposição varia de 5 a 30 minutos, em especial, 15 minutos são suficientes para a modificação superficial desejada.

4) O material é retirado da câmara e colocado em contato com uma solução ou espécie química contendo o grupo funcional a enxertar. Alternativamente, um gás pode ser introduzido diretamente na câmara para reagir diretamente com a superfície modificada. A substância modificadora é escolhida dentre compostos capazes de reagir com o átomo irradiado, formando novas ligações químicas. Exemplos de tais soluções/gases capazes de reagir compreendem, mas não se limitam a oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, metano, eteno, acetileno, propeno, amônia, etilenodiamina e compostos similares, ácido acrílico, silanos, metoxisilanos, ácidos orgânicos (metanóico, etanóico, etc.), aldeídos e cetonas, quitin, quitosana, ácido glicólico, compostos contendo grupos epóxidos, lactonas, fosfomono e diésteres, e análogos destes.

15

20

5) Finalmente o material modificado superficialmente pode ser lavado com o solvente adequado para dar um produto que possui as mesmas propriedades internas iniciais, mas com novas e específicas características físico-químicas superficiais.

5 O presente invento tem a grande vantagem de permitir funcionalizar com alta eficiência uma superfície sólida com os grupos funcionais desejados para uma determinada aplicação. A modificação das propriedades superficiais do material pode ser realizada de uma maneira muito simples controlando o tempo de irradiação e selecionando a energia de excitação. Específicos grupos  
10 funcionais podem ser introduzidos na superfície do material polimérico com base na escolha da espécie química constituinte do líquido puro, solução, gás ou vapor reativo que é colocado em contato com a superfície irradiada.

Devido à alta intensidade e focalização da radiação síncrotron, micro e sub-micro estruturas superficiais podem ser funcionalizadas  
15 independentemente e com grupos funcionais diferentes. Isso permite manipular a composição química superficial do material dando características físico-químicas exclusivas que possam satisfazer uma determinada aplicação.

### **Exemplo 1. Realização Preferencial**

20 Neste exemplo filmes finos de poliestireno (PS) (~200 nm) foram irradiados na borda do carbono a diferentes energias de excitação. A fonte de irradiação foi a luz síncrotron na faixa correspondente ao carbono. Os tempos de irradiação foram de 15 minutos. Após a irradiação, os filmes finos foram colocados em solução concentrada de ácido acrílico para enxerto de grupos  
25 ésteres e também foram funcionalizados diretamente com oxigênio. Serão apresentados a modo de exemplo representativo os resultados obtidos com oxigênio.

A figura 1 mostra um espectro típico NEXAFS (*Near-edge X-ray absorption fine structure*) do PS. Com o objetivo de analisar o efeito de  
30 diferentes excitações, três energias de excitação foram selecionadas, cada uma correspondendo a diferentes estados excitados.

A figura 2 mostra o resultado da irradiação às energias 1-3 (Fig. 1) e após colocar os filmes em contacto com oxigênio. A técnica utilizada para essa análise foi a espectroscopia eletrônica de fotoemissão (XPS) que permite obter análises qualitativas e quantitativas de elementos e grupos funcionais que se encontram na região superficial das amostras. Foram analisados os espectros de alta resolução de XPS para os sinais de C1s e foram observados novos grupos funcionais na superfície da PS indicando que a funcionalização superficial é de origem covalente e, portanto, permanente. Como pode observar-se na Fig. 2, a funcionalização da superfície é função da energia de excitação. Especialmente quando a energia utilizada corresponde à transição 3 (excitação de um elétron desde o C 1s a um orbital sigma antiligante) a funcionalização com introdução de altas concentrações superficiais contendo oxigênio (C-O, C=O e COO) é extremamente eficiente.

A funcionalização acontece somente na área irradiada, como mostra a Figura 3. Poucos milímetros acima ou abaixo da zona irradiada produzem um espectro XPS quase idêntico a PS sem irradiação (parte superior e inferior da Fig. 2).

Assim sendo, a irradiação de um filme de PS com radiação síncrotron seletiva e a introdução de uma espécie química reativa produz a formação de um filme de características físico-química completamente diferente às do filme original. Diferentes grupos funcionais podem ser incorporados à superfície variando somente a espécie reativa.

### Reivindicações

## PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS UTILIZANDO RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA SÍNCROTRON E ULTRAVIOLETA NA PRESENÇA DE GASES REATIVOS

5

1. Processo de modificação superficial de materiais utilizando radiação monocromática síncrotron e ultravioleta na presença de gases reativos caracterizado por compreender as etapas:

10 a) Colocar o material dentro de uma câmara a uma atmosfera adequada, onde a atmosfera é:

- UAV; ou

- um ambiente com uma combinação de atmosfera de He e janelas adequadas para permitir o passo de radiação com energia menor a 20 eV;

15 b) Selecionar o comprimento de onda da radiação de acordo com átomo ou ambiente atômico a ser excitado;

c) Irradiar o material até que o grau de modificação superficial desejado seja atingido; e

20 d) Retirar o material da câmara e contactá-lo com uma substância modificadora, onde a substância modificadora está na forma de solução ou gás.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender uma etapa adicional e) de lavagem do material modificado superficialmente, caso a substância modificadora seja uma solução.

25 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material ser escolhido do grupo que compreende materiais poliméricos, cerâmicos, filmes finos, biomateriais, e combinações dos mesmos.

30 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pela energia de excitação ressonante correspondente à composição química do material a ser modificado ser de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 1 - Transições ressonantes típicas de alguns elementos

Átomo	Excitação	Energia da transição (eV)
C	1 s	285
N	1 s	401
O	1s	532
S	2 p	164; 162,5
S	1 s	2472
Cl	1 s	2833
F	1 s	697

5. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo tempo de irradiação ser de 5 a 30 minutos.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo tempo de irradiação ser de 15 minutos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela substância modificadora ser escolhida do grupo que compreende oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, metano, eteno, acetileno, propeno, amônia, etilenodiamina e compostos similares, ácido acrílico, silanos, metoxisilanos, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, quitina, quitosana, ácido glicólico, compostos contendo grupos epóxidos, lactonas, fosfomono e diésteres, e mistura dos mesmos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelas micro e sub-micro estruturas superficiais serem funcionalizadas independentemente e com grupos funcionais diferentes.

9. Material modificado superficialmente caracterizado por ser modificado pelo processo descrito nas reivindicações de 1 a 8.

FIGURAS

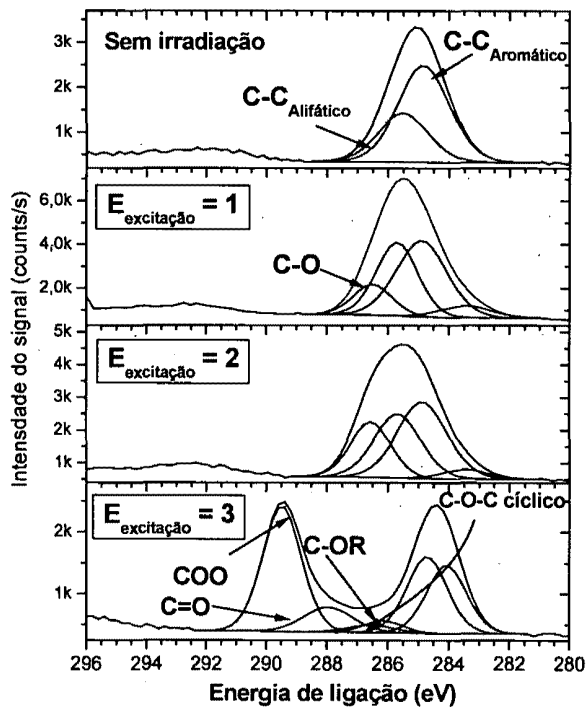
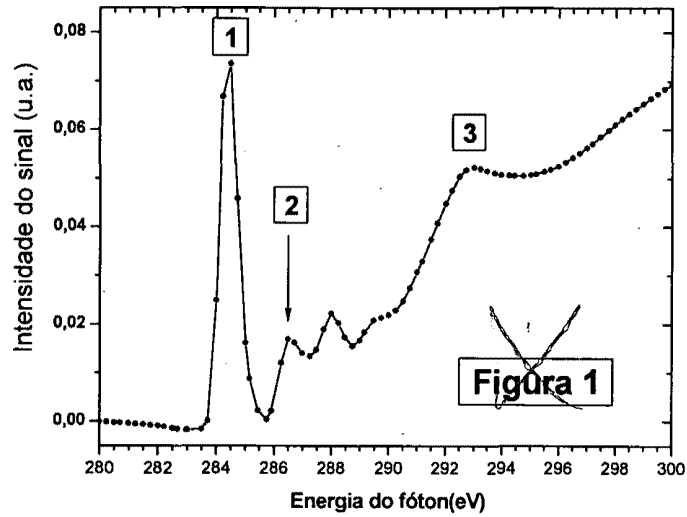


Figura 2

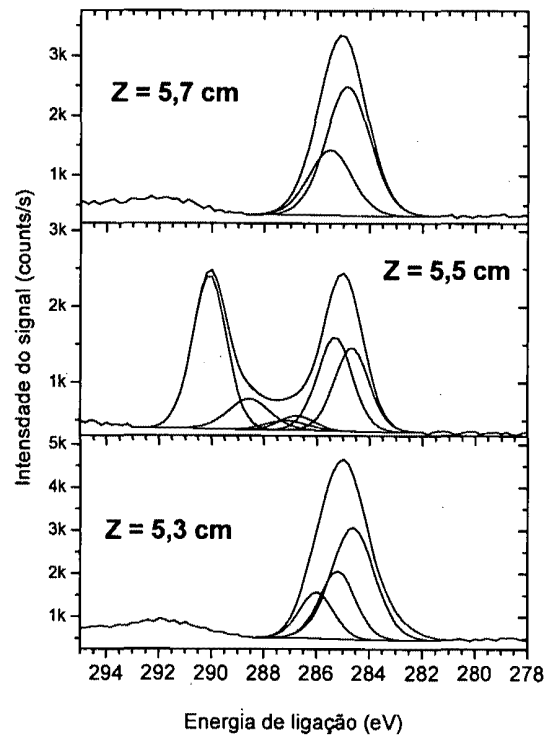


Figura 3

**Resumo****PROCESSO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS UTILIZANDO  
RADIAÇÃO MONOCROMÁTICA SÍNCROTRON E ULTRAVIOLETA NA  
PRESENÇA DE GASES REATIVOS**

5

A presente invenção diz respeito à área de física, óptica, nanotecnologia, medicina, odontologia, engenharia, eletrônica, entre outras áreas. Particularmente, a presente invenção está relacionada a um processo altamente seletivo de modificar a superfície de um material polimérico ou um filme fino, em geral, sem mudar as propriedades internas do mesmo utilizando a luz síncrotron, demonstrando que essa técnica acontece somente na área irradiada.

10