

**Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

MARIA AUGUSTA RIBEIRO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO
POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA**

**São José dos Campos, SP
2008**

Maria Augusta Ribeiro

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO
POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Orientador (es): Prof^a. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos e Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

**São José dos Campos, SP
2008**

R37m

Ribeiro, Maria Augusta

Modificação superficial de dispersão aquosa de poliuretano por meio da polimerização por plasma / Maria Augusta Ribeiro; Orientadores Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos e Prof^o. Dr^o. Alfeu Saraiva Ramos São José dos Campos, 2008.

1 disco laser ; color

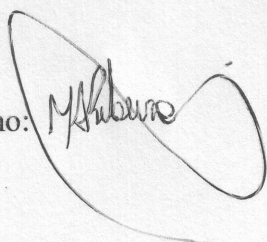
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica do Instituto de Pesquisa e desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, 2008.

1. Poliuretanos, 2. Plasma, 3. Materiais Biocompatíveis I. Ramos, Erika Coaglia Trindade, orient II. Ramos, Alfeu Saraiva, orient. III. Título

CDU: 678.743

Autorizo exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processo foto-copiador ou transmissão eletrônica desde que citada corretamente à fonte.

Assinatura do Aluno:



São José dos Campos, 26 de novembro de 2008.

MARIA AUGUSTA RIBEIRO

**“MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO POR MEIO
DA POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. **ALFEU SARAIVA RAMOS** (UNIVAP) 

Profª. Dra. **ÉRIKA COAGLIA TRINDADE RAMOS** (UNIVAP) 

Prof. Dr. **ELSON DE CAMPOS** (UNESP) 

Profª. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 26 de novembro de 2008.

**Dedico este trabalho a toda minha família, em especial meus pais, meu marido
Carlos Gardin e meus filhos Gabriel e Giulia.**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por mais uma oportunidade de crescimento e por me acompanhar todos os dias.

À minha orientadora Erika Coaglia Trindade Ramos por suas orientações e apoio no decorrer deste trabalho, permitindo meu crescimento profissional.

Ao professor Alfeu Saraiva Ramos por ter despertado em mim vontade de adquirir novos conhecimentos e por acreditar em meu potencial.

Aos professores do Laboratório de Plasma UNESP – Campus Guaratinguetá, Roberto Y. Honda, Rogério P. Mota e toda equipe, por autorizarem e auxiliarem na utilização dos equipamentos do laboratório de plasma.

Ao professor Konstantin G. Kostov, pelas análises de ângulo de contato realizadas.

À amiga Nazir M. dos Santos Marins, pelas colaborações.

Ao professor Rodrigo L. Oréface, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG pelo material cedido, pelas análises de IV realizadas e pelas orientações dadas sempre que necessário.

Aos professores Dr. Elson de Campos (UNESP) e Dra. Maricilia Silva Costa (UNIVAP), pela gentileza de aceitarem participar da banca examinadora desta Dissertação.

Às queridas Rúbia Gravito C. Gomes e Sr^a. Ivone P. Vilela Monteiro, sempre prestativas, carinhosas e dedicadas.

À prezada farmacêutica Karina F. Lais Rainho de Oliveira, pelos lubrificantes gentilmente doados.

Aos colaboradores Suboficial Duque e prof. Dalcy, do Instituto de Aeronáutica e Espaço (Centro Tecnológico Aeronáutico) IAE/CTA pelas análises fornecidas.

Aos professores Marcos Massi e Jossano Marcuzzo, do laboratório de MFA do ITA/CTA pelas análises realizadas.

Ao professor Paulo Motsuki, do LAS/INPE, pelas análises de FTIR gentilmente realizadas.

Aos queridos amigos da EEAR, professores de Física, Emerson Lucena, Marco Aurélio A. Monteiro e professor de química, Marco Aurélio da Silva, pelo incentivo e colaboração imprescindível.

Ao querido amigo prof. João Câmara, pelo apoio e compreensão.

Aos amigos do curso de mestrado Henrique A. Alves, José de Ribamar Barros Santos, Marco Aurélio Sacramento e Maria Isabel Manfredini de P. Santos, pelo companheirismo. Desejo que todos obtenham êxito, em suas carreiras.

Ao ten. Luis Emílio Guimarães Boldrin, chefe da SSEF pela motivação e compreensão, e em especial aos comandantes do Corpo de Alunos da Escola de Especialistas de Aeronáutica, Cel. Av. Eurípedes Heitor Jorge Filho e Cel. Av. Genésio Seixas Filho pela credibilidade e liberação para que eu pudesse concluir o curso.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que elas acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis, pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA

Resumo

Entre os polímeros já conhecidamente usados em aplicações biomédicas, destaca-se o poliuretano por apresentar características biocompatíveis. Nessa linha de polímeros, também se encontra, desde a década de 60, a dispersão aquosa de poliuretano, com características de baixa toxicidade e cujo processo de sintetização não polui o meio ambiente. Apesar de existirem várias linhas de pesquisa sobre o poliuretano, ainda não se contemplou o comportamento de dispersões aquosas de poliuretano (PUDs) sujeito a modificação de superfície. Basicamente são três as estratégias para alterar as características superficiais: químicas, físicas e físico-químicas, mantendo relevantes características físicas da maior parte do volume do biodispositivo e visando benéficas respostas material-tecido. Materiais produzidos via polimerização a plasma são utilizados para revestimento e também como antiaderentes, impermeabilizantes e componentes eletrônicos. A escolha do monômero iniciador do processo de polimerização a plasma está intrinsecamente ligada ao produto final. O monômero escolhido para este trabalho foi o dietilenoglicoldimetileter. Essa escolha reside no fato de que o filme polimérico produzido não permite a adsorção de proteínas (non-fouling), é biocompatível e é indissolúvel em ambiente corpóreo. Essas características foram decisivas na escolha desse monômero para a modificação da dispersão aquosa de poliuretano, objetivo deste trabalho. A caracterização dos filmes foi realizada por meio do ângulo de contato, utilizando água deionizada, gel carboximetilcelulose, propilenoglicol e glicerina, sobre a dispersão aquosa de poliuretano (PUD) com e sem modificação pelo dietilenoglicoldimetileter polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos. Os resultados indicam que há uma tendência na diminuição da molhabilidade e que o aumento do tempo de polimerização a plasma parece não oferecer significativas alterações com o aumento da espessura. A espectroscopia infravermelha por Transformada Fourier (FTIR) indica uma semelhança entre os modos vibracionais da dispersão aquosa de poliuretano tratada e não tratada. A morfologia da superfície dos filmes polimerizados a plasma por 60 e 120 minutos foram imageados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e uma análise quantitativa dos filmes foi feita pela microscopia de força atômica (MFA) e por perfilometria.

Palavras-chave: Dispersão aquosa de poliuretano, plasma, dietilenoglicoldimetileter.

MODIFICATION SUPERFICIAL POLYURETHANE AQUEOUS DISPERSION THROUGH THE PLASMA POLYMERIZATION

Abstract

Among the already known polymers used in biomedical applications are referred to the polyurethane by presenting biocompatible. In this line of polymers is also from the 60s to aqueous dispersion of polyurethane, with characteristics of low toxicity and the process of synthesizing does not pollute the environment. Although there are several lines of research on polyurethane, it has not yet contemplated the behavior of aqueous dispersion of polyurethane (PUD) subject to change at the surface. Basically are three strategies to change the surface characteristics: chemical, physical and physicochemical maintaining relevant physical characteristics of most of the volume of biocompatible beneficial answers between the tissue and the material. Materials produced by the plasma polymerization are used for coating, antiadhesive, waterproofing and electronic components. The choice of monomer polymerization initiator of the process of the plasma is intrinsically linked to the final product. The monomer chosen for this work was the diethylene glycol dimethyl ether (diglyme), lies in the fact that the polymer film produced, does not allow the adsorption of proteins (non-fouling), is biocompatible and is insoluble in body environment. These characteristics were decisive in the choice of monomer for the modification of aqueous dispersion of polyurethane, objective of this work. The characterization of the films was done using the angle of contact using deionized water, carboxy methyl cellulose gel, propylene glycol and glycerin, on the polyurethane aqueous dispersion (PUDs) with and without modification by the plasma polymerized diethylene glycol dimethyl ether (diglyme) by 60 and 120 minutes. The results indicate a trend in the decrease of wetting and that increasing the length of the plasma polymerization does not seem to offer significant changes with increasing thickness. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) indicates a similarity between the vibrational modes of polyurethane aqueous dispersion treated and untreated. The morphology of the surface of the plasma polymerized film for 60 and 120 minute were images means of scanning electron microscopy (SEM) and a quantitative analysis of the films were made by the atomic force microscope (AFM) and scan profile.

Keywords: Polyurethane aqueous dispersion, plasma, diethylene glycol dimethyl ether.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Principais reações dos isocianatos	25
Figura 2: Reação envolvendo uma síntese de PU e PU-uréia	26
Figura 3: Representação de microestruturas de um poliuretano segmentado.....	28
Figura 4: Processo <i>sputtering</i>	32
Figura 5: Processo <i>etching</i>	32
Figura 6: Perfil da gota	33
Figura 7: Vista Geral do sistema de polimerização a plasma pertencente ao Laboratório de Plasma da Unesp-Campus de Guaratinguetá	39
Figura 8: Filme da PUD antes dos recortes	41
Figura 9: Estrutura molecular do monômero dietilenoglicoldimetileter	42
Figura 10: Detalhe interno do reator onde se destacam os substratos e o eletrodo inferior	43
Figura 11: Vista geral do reator, pertencente ao Laboratório de Plasma UNESP Campus Guaratinguetá-SP.....	44
Figura 12: Vista geral do equipamento Perkin Elmer/1600 Série FTIR	45
Figura 13: Vista geral do MEV (LEICA - 5430i)	46
Figura 14: Vista do suporte para amostras e a seringa do goniômetro Ramé-Hart Instrument Co. 300.....	48
Figura 15: Vista geral do Perfilômetro Alpha step “500”	49
Figura 16: Espectros da região infravermelha das amostras DPP60 (filme de diglime polimerizado a plasma por 60 minutos), DPP120 (filme de diglime polimerizado a plasma por 120 minutos)	50
Figura 17: Espectros da região infravermelho das amostras PUD/DPP 120 (dispersão aquosa de poliuretano com deposição diglime polimerizado a plasma por 120 minutos); PUD/DPP 60 (dispersão aquosa de poliuretano com deposição diglime polimerizado a plasma por 60 minutos) e PUD (dispersão aquosa de poliuretano).	52
Figuras 18A, 18 B e 18 C: Imagens de MEV com ampliação de 500 vezes para amostras de a) PUD, b) PUD/DPP60 e c) PUD/DPP120.	54
Figura 19: Imagens de MEV ampliada 5000 vezes: A) substrato de vidro B) DPP60 minutos C) DPP120 minutos	55
Figura 20: Microscopia de força atômica de uma região (10 μ m x10 μ m) do substrato de vidro antes de ser exposto ao diglime polimerizado, onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 7,89 nm na barra lateral à direita.....	56
Figura 21: Microscopia de força atômica de uma região (10 μ m x10 μ m) do substrato de vidro exposto ao diglime polimerizado durante 60 minutos onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 16,99 nm na barra lateral à direita.....	57
Figura 22: Microscopia de força atômica de uma região (10 μ m x10 μ m) da lâmina de vidro exposto ao diglime polimerizado durante 120 minutos onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 40,81 nm na barra lateral à direita	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia coesiva molar de alguns grupos orgânicos	27
Tabela 2: Formulação (% em massa) da dispersão aquosa de poliuretano a 0,01 % de DBDLT baseado nas quantidades de IPDI, PPG e DMPA.	41
Tabela 3: Principais ligações moleculares dos filmes poliméricos DPP 60 / 120 minutos	51
Tabela 4: Principais ligações químicas moleculares obtidas para as PUDs, PUD/DPP60 e PUD/DPP120 minutos	52
Tabela 5: Valores dos ângulos de contato em PUDs (⁰)	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Ampère
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AR – argônio
CMC – Carboximetilcelulose
CTA – Centro Técnico Aeroespacial
DBDLT – dibutildilaurato de estanho
DI – água deionizada
DIGLIME - dietilenoglicoldimetileter
DMPA – ácido dimetilol propiônico
DPP – diglime polimerizado a plasma
DPPH – difenilpicrilhidrazila
FTIR – espectroscopia infravermelha transformada Fourier
GL – glicerina
HCFC's - clorofluorcarbonos hidrogenados
HDI - hexametileno diisocianato
HZ - hidrazina
IAE – Instituto Aeronáutico Espacial
INPE – instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IP&D – Instituto de Desenvolvimento e Pesquisa
IPDA – isoforona diamina
IPDI – isoforona diisocianato
KHz – quilohertz
LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LVDT - transformador diferencial variável linear
MDI - difenilmetano diisocianato
MEV – microscópio eletrônico de varredura
MFA – microscopia de força atômica
MHz – megahertz
MPa – megapascal
-NCO - isocianato
PCU – poli(carbonato uretano)
PCU-S – poli(carbonato uretano) silicone-modificados
PEG – polietileno glicol

PEGMA – polietilenoglicolmetacrilato
PEO – óxido de polietileno
PET - poli(etileno tereftalato)
PEU - poli(éter uretano)
PEUAPM - polietileno ultra-alto peso molecular
PG – propilenoglicol
PMDS – poli(dimetilsiloxano)
PMMA – poli(metracrilato de metila)
PPG – poli(propileno glicol)
PU – poliuretano
PUD – dispersão aquosa de poliuretano
PU's - poliuretanos
PU-S - poliuretano silicone-modificado
PVC - poli(cloreto de vinila)
QSP – quantidade suficiente para
RF – radio frequência
SPM - Scanning Probe Microscopes
T – transmitância
TEA – trietilamina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Definição de polímero	19
2.2	Polímeros biocompatíveis	21
2.3	Poliuretano	22
2.4	Polímeros PEO-like	29
2.5	Polimerização a plasma	30
2.6.1	Ângulo de contato (?)	33
2.6.2	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	34
2.6.3	Microscopia de força atômica (MFA).....	35
2.6.4	Espectroscopia infravermelha por transformada Fourier (FTIR)	36
2.6.5	Perfilometria	37
3	OBJETIVOS	38
3.1	Objetivo geral.....	38
3.2	Objetivos específicos.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	Sistema de polimerização a plasma	39
4.2	Substratos	40
4.2.1	Dispersão aquosa de poliuretano (PUD)	40
4.2.1.1	Síntese da dispersão aquosa de poliuretano (PUD)	40
4.3	Monômero dietilenoglicoldimetileter (diglime)	42
4.4	Procedimentos de deposição via polimerização a plasma	42
4.5	Procedimento básico de preparação dos substratos de vidro para deposições.....	43
4.5.1	Procedimentos para preparação dos substratos de vidro espelhados para deposições	44
4.5.2	Procedimentos para preparação dos substratos de vidro adesivados para deposições	45
4.6	Espectroscopia infravermelha por transformada Fourier (FTIR).....	45
4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.8	Microscopia de força atômica (MFA)	46
4.9	Goniômetro	47
4.10	Perfilômetro	48
5	RESULTADOS	50
5.1	Estruturas moleculares	50
5.2	Espessura	53
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
5.4	Microscopia de força atômica (MFA)	56
5.5	Ângulo de contato	58
6	DISCUSSÃO	60
7	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

De acordo com (ORÉFICE et al., 2006), a superfície do material sintético exerce papel preponderante na relação entre o tecido e a interface material-tecido. Entende-se como interface a região entre duas faces que interagem e cuja estrutura é determinada pelo conjunto de aspectos químicos, físicos e morfológicos dessa região. A composição da superfície é inevitavelmente diferente do corpo volumoso devido às interações que ocorrem com a região externa (RATNER et al., 2004; ORÉFICE et al., 2006). Portanto, o primeiro contato do tecido vivo com qualquer biodispositivo se dá por meio da superfície e podem acontecer vários fenômenos biológicos, alterando o comportamento do biomaterial no que diz respeito à biocompatibilidade. Por exemplo, nos processos de adsorção, se a camada não for reconhecida como integrante dos tecidos uma reação corporal ocorre com o objetivo de evitá-la ou expulsá-la.

Dentre os polímeros já conhecidamente usados em aplicações biomédicas, destacam-se o PU, o PEUAPM e o PMDS. Além desses, podemos citar o PEU, PU-S, PCU e PCU-S (CHRISTENSON et al., 2005).

Muitas são as estratégias para alterar as características superficiais podem-se citar três grupos principais: químicos, físicos e físico-químicos, mantendo relevantes características físicas da maior parte do volume do biodispositivo e visando benéficas respostas material-tecido (ORÉFICE et al., 2006).

São basicamente três os **processos químicos**: ligações de compostos farmacológicos ativos; enxertia de monômeros para obtenção de copolímeros e revestimentos com materiais biológicos tratados. Pesquisas envolvendo aplicações na área da hemocompatibilidade, utilizando modificações superficiais de PU's, procuraram o desenvolvimento da imobilização de heparina, uso de PEG e copolímeros anfifílicos adicionados em polímeros hidrofílicos. Um dos polímeros mais usados nas pesquisas é o PMDS apresentando alta biocompatibilidade, baixa toxicidade e alta estabilidade à degradação térmica e oxidativa. Essas características fazem com que ele seja usado na produção do segmento flexível em poliuretanos. O polímero PEG também apresenta alta biocompatibilidade e resistência à adsorção de plaquetas e proteínas. A desvantagem do PEG é a alta solubilidade em meio aquoso, o que faz com que ele deva ser anexado a um outro polímero não-solúvel ou ancorado para formar uma rede mais

resistente à ação da água (PARK et al., 1999). Klenkler e Sheardown (2006) utilizaram o PEG para controlar a dosagem e a conformação da proteína na superfície do material PDMS de alilamina modificados a plasma.

Outra técnica química como banho de imersão para modificação superficial pode ser vista utilizando-se um banho de imersão em peróxido de hidrogênio no PEUAPM a fim de torná-lo próprio para deposição de apatitas com alta compatibilidade com tecido ósseo (FOOK et al., 2007). Isso é feito alterando a polaridade da superfície e, conseqüentemente, a tensão superficial. Constatou-se que com a diminuição da rugosidade, há um aumento na espessura do recobrimento.

Dentre os **processos físicos**, podemos citar aqueles que envolvem modificações superficiais por meio de tratamentos feitos por plasma que, segundo D'Agostinho et al. (1990), não afetam as propriedades do volume interno do substrato e possui característica atóxica. O plasma pode ser aplicado em polímeros para a alteração das propriedades superficiais devido aos diferentes processos ocorridos durante o tratamento, como a oxidação, a degradação, a formação de ligações cruzadas (*crosslinkings*) e as mudanças na estrutura. Outro procedimento que está sendo explorado com sucesso, como uma alternativa de modificação de superfície a plasma, é a deposição de uma fina camada superficial de um polímero diferente daquele do substrato (KHANG et al., 1997; YUAN et al., 2003).

As alterações realizadas por processos físicos aumentam a compatibilidade e estabilidade dos materiais poliuretanos e polietilenos quando estes entram em contato com o sangue. Os resultados desses processos físicos foram confirmados por (i) Park e Bronzino (2003) e Lauer et. al. (2004), quando expuseram PU's e polietilenos, respectivamente, a plasma de argônio, diminuindo a aderência de plaquetas; e por (ii) Bae et al. (1999), quando preparou a superfície de PU expondo a descarga glow de oxigênio para produzir peróxido nas superfícies, que funcionaria como catalisador.

As aplicações desses materiais vão desde revestimentos para válvulas do coração e enxerto vascular até o uso em dispositivos ópticos, tecidos duros e aparelhos oftalmológicos (CHU et al., 2002). A descarga de gás de tetrafluoroetileno em revestimentos poliméricos fluorocarbonados tem aumentado a resistência à oclusão trombótica aguda e a embolização em transplantes de pequenos diâmetros (PARK E BRONZINO, 2003). O PU, quando associado à heparina, segundo alguns autores (HAN et al., 1989; KANG et al., 1996; BAE et al., 1999; KANG et al., 2001; WILSON et al., 2003), pode ser utilizado como prótese intracorpórea.

Finalmente, pode-se constatar que superfícies de polímeros feitos com amido e substratos para deposição de filmes feitos a partir de 1-buteno e 1,3-butadieno em plasma (THIRÉ et al., 2004) diminuem a hidrofiliabilidade original do amido e não alteram as propriedades mecânicas dele. Constatou-se que essa alteração não teve relação com a rugosidade uma vez que não houve alteração significativa.

Mais recentemente, começa a utilização das técnicas **físico-químicas** para modificação superficial. Zhang et al. (2001) modificaram a superfície de silicone com enxerto de macromônmeros de PEGMA usado para bioaplicações. Utilizaram uma breve exposição atmosférica e subsequente tratamento de 10s a plasma de argônio, resultando em concentrações de peróxidos e de hidroperóxidos na superfície, que foram determinantes para ancoragem de difenilpicrilhidrazila (DPPH). O processo foi eficaz em impedir a adsorção de proteínas e adesão de plaquetas com razoável bioestabilidade.

Com o objetivo de alterar a compatibilidade e estabilidade do PU quanto à hemocompatibilidade, Kang et. al. (2001) expuseram o PU à descarga glow para enxerto de PEO e imobilização com heparina; Wilson et. al. (2003) expuseram o PU a plasma de O₂, Ar, N₂ e NH₃; HSU et al. (2000) e Fujimoto et al. (1993) utilizaram os PU's expostos a plasma glow de oxigênio enxertando-os com L-lactídeo e com metacrilato de etileno glicol, respectivamente. Han et al. (1989) e Kang et al. (1996), quando associaram heparina e descarga glow de oxigênio em PU, diminuíram a aderência de plaquetas.

Diante dessas premissas, percebe-se que o desenvolvimento das atividades de biotecnologia tem-se mostrado uma das ferramentas do futuro para o aprimoramento das atividades e dos processos industriais, o que conseqüentemente poderá resultar em novos produtos e processos. Portanto, este trabalho tem como objetivo analisar a modificação de superfície de uma PUD, após exposição ao DPP, e relacionar a molhabilidade de diferentes líquidos com a estrutura química e a morfologia da superfície da PUD modificada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definição de polímero

A sistematização do conhecimento sobre os polímeros somente se consolidou frente à comunidade científica em 1920, com a divulgação da “Hipótese Macromolecular” de Staudinger (1881-1963), químico alemão prêmio Nobel de Química em 1953, considerando polímero como sinônimo de macromolécula (ORÉFICE et al., 2006).

Já Lucas et al. (2001) cita que polímero é uma grande molécula de alto peso molecular de origem na repetição de pequenas estruturas ao longo da cadeia; e macromolécula é uma única grande molécula com alto peso molecular. Callister (1994) define uma molécula de polímero como um agregado de unidades repetitivas (meros), unidas por ligações covalentes.

Generalizando, macromolécula é usualmente usado para todas as moléculas de tamanho elevado, e polímero (poli=muitos e mero=partes) é específico para aquelas moléculas formadas repetidamente por pequenas estruturas cujo conjunto não deixa de ser uma macromolécula (LUCAS et al., 2001). Existem polímeros naturais formados de várias moléculas que se originam biologicamente, como proteínas e polissacarídeos, e sintéticos produzidos via reações de polimerização, que é uma reação química em que os monômeros (compostos químicos que reagem para formar os polímeros) transformam-se em macromoléculas (ORÉFICE et al., 2006) ou polímeros (LUCAS et al., 2001).

Para que a reação de polimerização ocorra, é necessário que as moléculas dos monômeros tenham no mínimo dois grupos reativos (ou funcionais) (CALLISTER, 1994). À medida que o número de grupos reativos aumenta, podem-se obter duas estruturas: linear (monômeros difuncionais) e ligações cruzadas (mais de dois grupos funcionais).

Além da natureza química, da estrutura e do peso molecular, uma importante característica dos polímeros que define suas propriedades é o grau de polimerização, ou seja, o número n de unidades de repetição em cada cadeia, que está intimamente relacionado com a massa molar de cada unidade de repetição, ou seja, o peso molecular

do polímero como um todo está relacionado com o grau de polimerização e com o peso molecular da unidade repetitiva (CALLISTER, 1994; LUCAS et al., 2001).

Para descrever o grau de polimerização, é usado o parâmetro polidispersão, que é o fator que indica a distribuição de pesos moleculares dos polímeros. Por exemplo, se todas as cadeias poliméricas tiverem o mesmo peso molecular, a polidispersão será igual a um. Todavia, a polidispersão da maioria dos polímeros comerciais é próxima de dois.

A dispersão é alterada por uma série de aditivos, como lubrificantes, antioxidantes, plastificantes, entre outros (ORÉFICE et al., 2006).

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais poliméricos, surge a necessidade de organizar a classificação desses novos materiais. De acordo com Lucas et al. (2001), existem dois tipos de classificação: quanto à composição (classificação condensação - adição) e quanto aos mecanismos de reações de polimerização (etapa - cadeia). Esta última foi desenvolvida por Carothers em 1929 e é referenciada até hoje pelos autores.

Polímeros de condensação são formados a partir de monômeros polifuncionais, por meio de várias reações químicas orgânicas envolvendo grupos funcionais, com a eliminação de alguma molécula. A família química, a unidade repetitiva ou unidade básica na cadeia dá a denominação ao polímero (LUCAS et al., 2001).

Polímeros de adição são classificados como aqueles formados a partir de monômeros em que a unidade repetitiva é igual à da composição do monômero. Esses monômeros são induzidos a reagir com eles mesmos para formar polímeros, através da conversão de suas ligações duplas em ligações saturadas (LUCAS et al., 2001).

Polímeros em etapas são determinados pelo tamanho das moléculas de polímero aumentadas a uma velocidade relativamente baixa. A partir de um monômero forma-se o dímero, que, reagindo com outro monômero, produz o trímero até a molécula do polímero completar um grande número de moléculas de monômeros (LUCAS et al., 2001).

Polímeros em cadeia tem uma reação que requer um iniciador a partir do qual é produzida uma espécie com um centro reativo, que pode ser um radical livre, um cátion ou um ânion. A polimerização ocorre com a propagação das espécies reativas por meio de adições sucessivas de moléculas de monômero. O crescimento da cadeia polimérica é interrompido quando o centro reativo é destruído (LUCAS et al., 2001).

Os PU's são uma exceção quanto à classificação original de Carothers devido à unidade repetitiva do polímero ter a mesma composição dos monômeros, como na classificação dos polímeros de adição, entretanto a estrutura química dos PU's são muito mais similares à dos polímeros de condensação, que é o mais correta (LUCAS et al., 2001).

Complementando essa classificação, Callister (1994) classifica o polímero cujas unidades repetidas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo como homopolímero e, quando o polímero é composto por duas ou mais unidades mero diferentes, é chamado copolímero.

Outra classificação mais recente se define quanto à aplicação, em materiais poliméricos termoplásticos e termorrígidos. **Polímeros termoplásticos** podem ser moldados várias vezes devido a sua característica de tornar-se fluido sob a ação da temperatura e retornar às características anteriores com a diminuição da temperatura. As cadeias macromoleculares dos **termorrígidos** estão unidas entre si por ligações químicas reticuladas, sendo incapazes de tornarem-se fluidos (LUCAS et al., 2001).

2.2 Polímeros biocompatíveis

Desde o início da civilização humana, faz-se uso de polímeros naturais em aplicações biomateriais, como algodão, celulose e seda. Esses polímeros possuem cadeias de tamanhos bem próximos (monodispersidade), elevada especificidade e organização molecular (ORÉFICE et al., 2006). Já os polímeros sintéticos passaram a ser primeiramente utilizados como biomateriais a partir de 1940-1942 em suturas à base de poliamidas sintéticas (náilon). Após três anos, foram constatadas as primeiras aplicações de PMMA, PET, (Dracon) e PVC.

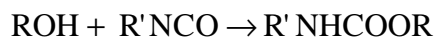
A substituição de tecidos naturais por sintéticos é realizada com materiais selecionados que têm propriedades mecânicas similares às dos tecidos, como, por exemplo, pele, tendões, ligamentos, sistemas vasculares e outros. Os tecidos moles, em geral, têm módulo de tensão normalmente abaixo de 100 MPa, característica semelhante à dos polímeros (SILVER, 1994). Quanto às propriedades químicas, o material escolhido para ser implantado deve ser atóxico para evitar a necrose do tecido receptor. A estrutura não deve ter semelhança alguma com as proteínas, pois dificultaria a

distinção imunológica entre o material e o tecido vivo (KAWAHARA, 1983). Quanto mais alto o peso molecular, menos tóxico é o polímero, e a solubilidade do polímero também interfere na reação inflamatória, tornando-a maior enquanto presente no organismo (HENCH ; ETHRIDGE, 1982). A existência de cargas superficiais positivas no polímero pode atrair eritrócitos e destruir o material implantado (RIGDON, 1973).

Os processos de polimerização de materiais usados na área médica e odontológica incluem reações de condensação e adição. O primeiro inclui reações entre álcoois e ácidos resultando poli(ésteres); reações de ácidos e aminas resultando poli(amidas) e reações de ácidos e a combinação destes reagentes resultando poli(uretanos). O processo de adição é usado para formar poli(etileno), poli(metil metacrilato), poli (cloro vinil) e poli(etileno tereftalato). O mecanismo ocorre pela polimerização do radical livre de componentes insaturados. Diversos dispositivos poliméricos são usados na medicina para substituir partes do organismo que se encontram debilitados. Por exemplo: poli(etileno) é usado como parte acetabular da prótese para os quadris, ligamentos, tendões e para implantes faciais; poli(etileno tereftalato) substitui também ligamentos, tendões e válvulas aórticas; poli(metil metacrilato) é usado em lentes intra-oculares, lentes de contato e cimento ósseo; poli(dimetilsiloxano) é empregado em implantes de tendões, faciais e mamas; poli(uretano) é usado em implantes de mamas, vascular e pele (SILVER, 1994).

2.3 Poliuretano

Em meados do século 19, Wurtz foi o pioneiro nas pesquisas sobre reação uretânica sintetizadas a partir de isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, que se caracteriza pela reação do grupo isocianato com hidrogênios ativos presentes nos grupos (-OH), (-NH₂), (COOH), etc. No mesmo século, após 36 anos, Henschel realizou outra síntese de isocianato através da fosgenação de amina, tornando-se o principal método na escala industrial. Otto Bayer e colaboradores, em 1937, com o desenvolvimento do diisocianato, puderam ampliar as pesquisas de novos materiais, reagentes, extensores, agentes de cura, polióis, etc., propiciando versatilidade aos PU's. A reação de substâncias polihidroxiladas (polióis) com diisocianatos ou poliisocianatos resultando em PU's são comumente representados por:



Na qual ROH representa um diol; R'NCO um isocianato e R'NHCOOR é o produto poliuretano (VILAR, 2002).

Os PU's são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes, como agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas, agentes antienvhecimento, corantes e pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, etc. (KHAN et al., 2005; PINCHUK, 1984).

Os **isocianatos** podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. O isoforona diisocianato (IPDI), um tipo de isocianato, é fabricado a partir da isoforona diamina (IPDA), que é produzida a partir de acetona, ácido cianídrico e amônia. Esse composto apresenta grupamento isocianato com reatividades diferentes devido ao impedimento estérico em sua estrutura molecular.

Os **efeitos estéricos** advêm do fato de que cada átomo dentro de uma molécula ocupa uma determinada quantidade de espaço. Se os átomos forem trazidos demasiadamente próximos, há um custo em energia associado devido às nuvens eletrônicas sobrepostas (repulsão Pauli ou Born), e essa pode afetar a forma final da molécula (conformação) e a reatividade. Porém os fatores estéricos são também importantes. A velocidade de reação pode ser diminuída pelos substituintes volumosos próximos ao sítio de reação. Eles também influenciam a especificidade dos catalisadores, visto que eles, igualmente, necessitam se aproximar do sítio da reação, para exercer seu efeito catalítico.

Os **polióis** podem ser poliéteres, poliésteres ou possuir estrutura hidrocarbônica. Os polióis mais utilizados na sintetização de PU's são os macroglicóis, com massa molecular variando de 500 a 4000. Sua característica bifuncional agrega a formação de cadeias longas e lineares. Os polióis poliéteres são derivados dos polipropilenos glicóis, e copolímeros polipropileno/etileno glicóis são responsáveis por 90% da fabricação de PU's.

Os polióis poliésteres são sintetizados a partir da reação de policondensação de um diácido com excesso de diol. Os diácidos caracterizam as cadeias poliméricas quanto à flexibilidade quando se utiliza o ácido adípico, e os ácidos ftálicos (ou

anidrido) quando se deseja rigidez. Os dióis mais utilizados são o etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol (MORTON, 1995).

As ligações cruzadas das cadeias poliméricas são formadas pela adição dos **agentes extensores** que reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de PU's através dos álcoois ou poliuréia ou através das aminas. A função das ligações cruzadas é aumentar o número de ligações covalentes nos PU's rígidos. Podemos citar alguns extensores de cadeia, como dietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,4-bis (2-hidroxiétoxi) benzeno, 4,4'-metileno-bis (2-cloroanilina).

Os **catalisadores** são responsáveis pela velocidade de reação. Quanto maior a velocidade, mais reticulada é a estrutura do polímero. Apresentam também seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem simultaneamente, como no caso dos PU's. As aminas terciárias alifáticas ou aromáticas são utilizadas na manufatura de espumas de PU's. Os compostos organometálicos são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato e o polioliol e são normalmente usados na fabricação de elastômeros e espumas flexíveis. Alguns dos catalisadores de compostos organometálicos mais utilizados são octoato de estanho, dibutil dilaurato de estanho, acetato de potássio, sal de metal alcalino (K_2CO_3 , $NaHCO_3$ e Na_2CO_3).

Uma nova utilização está se dando na substituição dos agentes de expansão por clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC's), por não destruírem a camada de ozônio na estratosfera. São empregados para formar bolhas de gás na mistura reacional em formulações de espumas e expandir o PU.

Os **surfactantes** são materiais indispensáveis na manufatura da maioria dos PU's, pois auxiliam na mistura de reagentes pouco miscíveis. São particularmente usados na fabricação de espumas, onde auxiliam no controle de tamanho de células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação. Podemos citar aqui surfactantes à base de silicone, tais como polidimetilsiloxano e o polifenilmetilsiloxano e polioxipropileno.

Os **agentes antienvelhecimentos** atuam na proteção das ligações uretânicas dos isocianatos aromáticos contra a oxidação fotoquímica, e podem ser dispensados quando se usam isocianatos alifáticos.

Essas são as principais matérias-primas empregadas na fabricação de PU's.

A natureza química, bem como a funcionalidade dos reagentes, deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas, possibilitando a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU's

ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho (VILAR, 2002).

Hepburn (1992) afirma que, na tecnologia dos PU's, existem cinco reações principais dos isocianatos:

- (1) com polióis, formando poliuretanos;
- (2) com aminas, formando poliuréias;
- (3) com água, originando poliuréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU;
- (4) com grupos uretanos, resultando em alofanato;
- (5) com uréia, resultando na formação de ligações cruzadas biureto, podendo ser vistas nas reações esquematizadas na **Figura 1**.

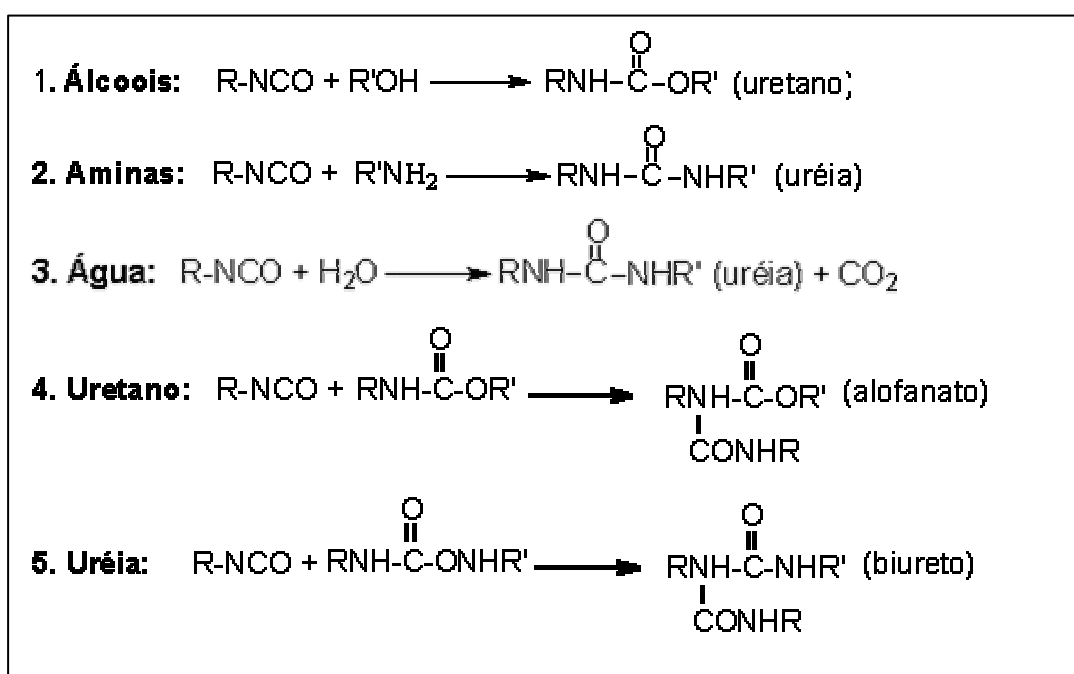


Figura 1: Principais reações dos isocianatos

Fonte: Hepburn (1992)

Embora haja um número vasto de combinações de diisocianatos, cadeia extensora e macrodiols, somente alguns são usados em aplicações médicas (GUNATILLAKE et al., 2003).

Os diisocianatos alifáticos, tais como difenilmetano diisocianato hidrogenado (MDI) e trans-ciclohexano 1,4-diisocianato, são usados ocasionalmente porque são menos reativos do que os aromáticos, pois neles não existe o efeito ativador do anel aromático no grupo NCO (isocianato). Substituintes volumosos próximos do sítio de

reação diminuem a velocidade de reação (PINCHUK, 1984). Outros exemplos: o hexametileno diisocianato (HDI) e o isoforona diisocianato (IPDI) possuem peso molecular 222,3, são menos reativos e menos voláteis, apresentando menor toxicidade devido à menor pressão de vapor.

As reações descritas na síntese de PU's podem ser realizadas em uma ou duas etapas ou por procedimentos semi-contínuos, como a extrusão reativa (DIETERICH et al., 1985).

A série de síntese de uma etapa para PU's termoplásticos envolvem uma mistura de reações do macrodiol, cadeia extensora e diisocianato. Essa reação exotérmica é geralmente catalisada com dibutildilaurato de estanho (DBDLT), octoato de estanho ou os catalisadores da amina. A mistura dos reagentes é realizada tipicamente entre 70 e 80°C.

A síntese em duas etapas envolve, na etapa final, o macrodiol com diisocianato e subseqüentemente a reação com a cadeia extensora, resultando em um pré-polímero com um diol de baixo peso molecular ou diamina, representado na **Figura 2**.

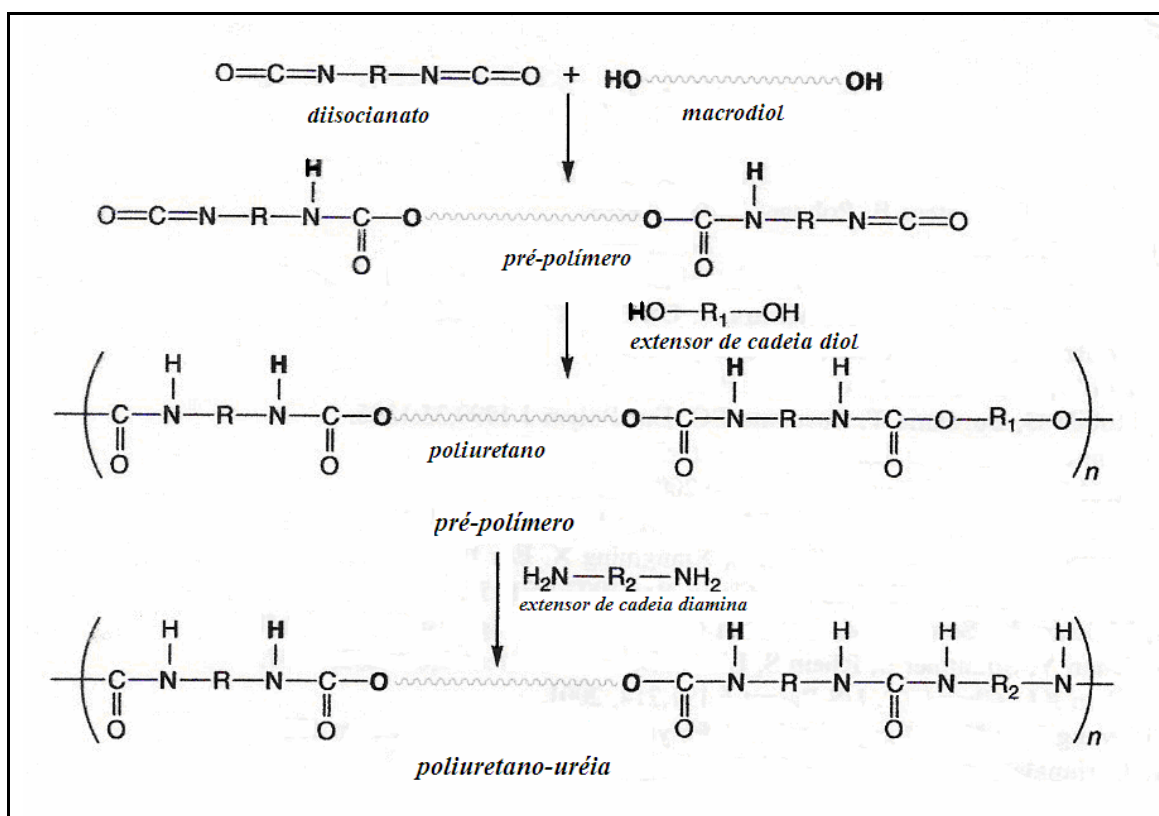


Figura 2: Reação envolvendo uma síntese de PU e PU-uréia

Fonte: Claro Neto (1997)

Morton (1995) corrobora que os métodos de polimerização de PU's dependem da ordem de adição dos reagentes, podendo ser classificados como processo pré-

polímero ou processo de uma etapa (One Shot Process). Nesse trabalho compreende a preparação de um pré-polímero de isocianato de baixa massa molecular que depois reage com o agente extensor de cadeia, formando o PU.

Durante essas etapas, o PU é sintetizado por meio de um polímero com segmentos alternados flexíveis e rígidos.

A primeira etapa, que é a unidade flexível do PU, dá-se pelas unidades de macroglicol que reagem com diisocianato em excesso através da formação de ligações uretânicas para produzirem cadeias lineares com grupos isocianatos terminais, de baixa massa molecular e baixa viscosidade, tornando essa etapa líquida, o que favorece o processamento.

A segunda etapa, que confere ao PU o segmento rígido, consiste na extensão da cadeia polimérica, produzindo elastômeros de alta massa molecular. As propriedades finais do PU estão diretamente relacionadas a essa etapa, pois ela fornece a força coesiva à matriz do polímero por meio de ligações uretânicas assistidas pela ligação do hidrogênio. Outros grupos orgânicos também contribuem para essas forças coesivas intermoleculares, como os apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Energia coesiva molar de alguns grupos orgânicos

Grupos	Energia Coesiva (kcal/mol)
-CH ₂ - (hidrocarboneto)	0,68
-O- (éter)	1,00
-COO- (éster)	2,90
-C ₆ H ₄ - (aromático)	3,90
-CONH- (amida)	8,50
-OCONH- (uretano)	8,74

Fonte: Villar (1999)

Pela versatilidade desse método de sintetização, pode-se determinar o grau de flexibilidade e rigidez dos PU's, através da primeira etapa de processamento. Quando se quer um PU mais flexível, o resultado do pré-polímero pode ser de cadeia maior, se a razão molar diisocianato e macroglicol for menor, proporcionando ao PU um segmento alongado no segmento flexível. Se essa relação por meio da estequiometria for maior, forma-se o semi ou quase-pré-polímero, que reagirá com o extensor de cadeia,

formando um elastômero de PU rígido e de alto módulo devido à alta concentração de segmentos rígidos em sua cadeia.

Um exemplo de morfologia é apresentado na **Figura 3**, em que a fase rígida é dispersa dentro da fase flexível contínua (GUNATILLAKE et al., 2003).

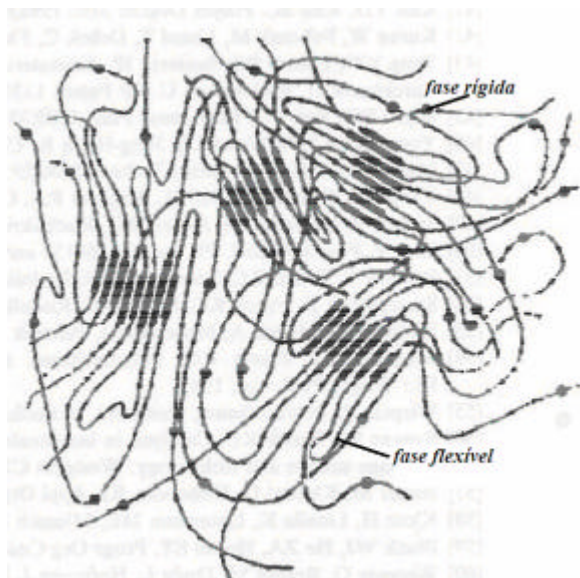


Figura 3: Representação de microestruturas de um poliuretano segmentado
Fonte: Gunatillake et al. (2003).

Desde 1960, os sistemas de dois componentes reativos à base de solventes orgânicos vêm sendo substituídos pelas **dispersões aquosas de poliuretanos (PUD's)** (VILAR, 2002). É um sistema coloidal binário no qual partículas poliméricas estão dispersas numa fase contínua aquosa. As vantagens dessa técnica de síntese são as diminuições de custos e toxicidade, não são inflamáveis e poluentes.

Podemos definir PUD's como polímeros reagidos ou não reagidos, contendo grupos uretanos ou uréia, os quais são estabilizados em água por ação de emulsificantes internos ou externos, além dos componentes químicos básicos como polióis, diisocianatos, extensores de cadeia, catalisadores e aditivos. A maioria dos PU's são hidrofóbicos, portanto fazem-se necessárias alterações em sua composição com emulsificantes para facilitar a miscibilidade e torná-los PUD's.

A adição de emulsificantes internos e externos na cadeia polimérica tem influência direta na estabilidade do polímero devido ao tamanho de partículas. O tamanho das partículas pode variar na faixa de 10 a 5000 nm. As partículas com diâmetros menores do que 50 nm são obtidas por meio de emulsificantes internos, produzindo dispersões aquosas estáveis para estocagem e grande energia de superfície, o que facilita a formação de filmes (NOBLE, 1997). Esses emulsificantes internos

contêm grupos hidrofílicos de natureza iônica ou não-iônica. PU's aniônicos são preparados através de polióis contendo grupos de ácido carboxílico ou ácido sulfônico; os catiônicos são produtos da reação de pré-polímeros de isocianatos com blocos contendo aminas terciárias que, reagindo com ácido protônico ou agente alcalino, são o grupo de menor importância. Os PU's não-iônicos são do tipo poliéter baseado em óxido de etileno. A localização do éter funcional na cadeia do PU pode ser parte da cadeia principal ou preferivelmente a terminação da cadeia. As PUD's não-iônicas são mais estáveis quanto ao congelamento, à adição de eletrólitos, resistência à força de cisalhamento e à temperatura abaixo de 70°C (NOBLE, 1997).

A preparação de PUD's baseia-se no processo de duas etapas. A primeira etapa consiste na preparação de um pré-polímero de isocianato com massa molecular, podendo ser de baixa a média, originado da reação de di ou polióis com di ou poliisocianatos. Na segunda etapa, a extensão e a dispersão em água da cadeia do pré-polímero podem reagir de diversas formas através da introdução de grupos hidrofílicos.

As técnicas de preparação mais importantes na extensão da cadeia do pré-polímero hidrofílico de isocianato com diaminas são feitas em presença de solvente orgânico inerte, miscível em água e de baixo ponto de ebulição, como a acetona. Como resultado, temos a formação de poliuretanos-poliuréia.

2.4 Polímeros PEO-like

Ao se entender a importância da manutenção da característica de biocompatibilidade da parte interna do PU ao introduzir no corpo e simultaneamente aumentá-la, optou-se por utilizar a modificação superficial por processos físicos depositando PEO-like sobre ele.

A estrutura polietileno óxido (PEO) é formada por moléculas neutras (VULPIO, 1997) e é representado desta forma $H-(CH_2CH_2O)_n-H$, possuindo característica de não adsorção de proteínas e absorção de células (non-fouling) em sua superfície (RATNER et al., 2004).

A obtenção dessas estruturas pode ser feita por vias químicas convencionais (sintetização por adição ou condensação) ou bem próximas, por processos físicos chamados PEO-like (LOPES; RATNER, 1992). Esse processo é feito por polimerização

a plasma utilizando os monômeros normalmente líquidos monoglime, diglime ($\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)-2-O-CH}_3$), triglime, tetraglime, entre outros (ABUCHOWSKI; DAVIS, 1990), em estado de vapor. Enquanto o processo químico resulta numa estrutura altamente solúvel em ambiente corpóreo, o processo físico mantém as características non-fouling e aumenta a resistência à solubilidade do polímero.

2.5 Polimerização a plasma

Diferentemente de muitas técnicas normalmente utilizadas no tratamento de materiais, a polimerização a plasma, também denominada “deposição de vapores e gases orgânicos assistidos a plasma”, é uma técnica formalizada por Yasuda na década de 80 (YASUDA, 1985), com a finalidade de sintetizar filmes poliméricos orgânicos (hidrocarbonetos, organometálicos, etc.) puros ou misturados a outros gases. A polimerização a plasma refere-se à formação de materiais poliméricos usando espécies reativas criadas no estado do plasma.

O plasma é caracterizado como um gás e/ou vapor com algum grau de ionização e possui elétrons nesse mesmo ambiente, apresentando-se macroscopicamente na forma neutra, na qual predomina o comportamento coletivo (D’AGOSTINHO, 1990). As partículas carregadas se movem sob ação de campos elétricos e/ou eletromagnéticos, e a quantidade de íons e partículas neutras presentes no plasma é dependente do ponto de partida que está intrinsecamente ligado ao aspecto reativo. Podemos também classificá-lo quanto à temperatura dos íons pertencentes à fase plasma em quente, térmico e frio. No plasma quente, os íons têm temperatura acima da ambiente; no plasma frio, os íons têm temperaturas próximas da ambiente, e nos plasmas térmicos são frios, porém têm capacidade térmica alta.

Maior atenção é dada aos plasmas frios advindos de descargas elétricas mantidas a baixa pressão na faixa entre 10^{-2} e 10^1 Torr e sustentadas por tensões contínuas e/ou alternadas que nos permitem sintetizar ou tratar vários tipos de estruturas e nas quais o equilíbrio térmico não é mantido entre elétrons, íons e a espécie neutra. Embora o estado do plasma seja identificado geralmente pela ionização dos gases, e a ionização seja a etapa essencial em criar plasmas, a população dos íons em um plasma de pressão baixa é pequena, se comparada com a aquela de espécie neutra; conseqüentemente, o

processo de ionização não correlaciona diretamente com a polimerização (YASUDA; IRIYAMA, 1989).

Os processos de polimerização a plasma dependem de diversos parâmetros internos e externos ao plasma. O monômero escolhido, as características do substrato, a potência e pressão utilizadas, a densidade do plasma, a temperatura do plasma e a geometria do reator são exemplos de fatores que afetam o plasma.

Quando se estabelece o plasma em um reator previamente preenchido com um monômero, vários impactos de elétrons energéticos se estabelecem na descarga com as moléculas dos gases, resultando na formação de uma série de fragmentos reativos (átomos e moléculas em estados neutros, ionizados e excitados, radicais livres, etc.).

A recombinação destes fragmentos dá origem ao filme que se deposita sobre as superfícies próximas ou em contato com o plasma (YASUDA, 1985). Essa recombinação pode ocorrer por dois processos:

- **Induzida a plasma:** o material resultante mantém as características do elemento inicial, que é o monômero, com a junção das unidades moleculares dele. Nessa etapa há a transformação da fase gasosa para a sólida;
- **Polimerização a plasma:** o polímero formado possui uma estrutura muito diferente do monômero original.

Além de depositar material, o plasma permite removê-lo. A **ablação** é o mecanismo que remove materiais depositados e/ou limpa superfícies sob influência das espécies ativas do plasma. Esse termo engloba dois processos: **sputtering** (físico) e **etching** (químico).

O processo **sputtering** promove a remoção ou limpeza de material. É feito por transferência de momentum de espécies do plasma para átomos da superfície do material. Os íons pesados, ao colidirem com os átomos da superfície do material exposto ao plasma, transferem energia, resultando em deslocamentos, ou são ejetados para a fase gasosa, conforme a ilustração da **Figura 4**.

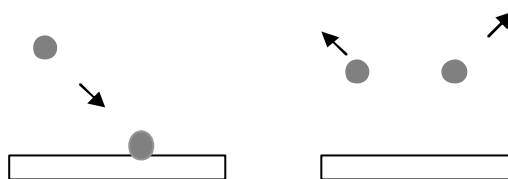


Figura 4: Processo *sputtering*

O processo *etching* fundamenta-se por meio de espécies do plasma. Ao reagir com átomos da superfície, forma espécies voláteis que podem ser arrastadas da câmara pelo sistema de vácuo, conforme representado na **Figura 5**.

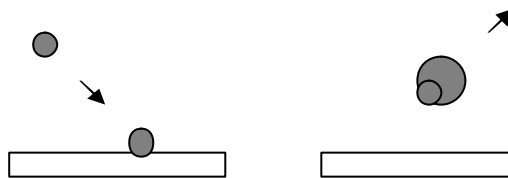


Figura 5: Processo *etching*

Outra aplicação do processamento a plasma é a modificação das propriedades superficiais e da parte interna do substrato através da *implantação iônica*. Em Santos et al. (2004), a estrutura de filmes de acetileno produzidos por polimerização a plasma, ficou mais entrelaçada (*crosslinking*) à medida que o tempo de implantação aumentava.

Pochan et al. (1986) afirmam que o processamento de polimerização a plasma é diferente dos meios convencionais utilizados pela química, com algumas particularidades nas propriedades finais do polímero, como alta resistência a meios ácidos e básicos e insolubilidade em meios aquosos. Sua estrutura se apresenta muito ramificada e entrelaçada (*crosslinking*), não permitindo o aparecimento de microburacos (*pinhole free*). Esses resultados são intrinsecamente ligados aos ajustes dos parâmetros operacionais do plasma.

Os materiais processados via plasma podem ser usados como impermeabilizantes, antiaderentes e revestimentos (D'AGOSTINHO, 1990).

2.6 Métodos de caracterização

2.6.1 Ângulo de contato (?)

O método da gota pendente é realizado por um equipamento denominado goniômetro e nos revela o caráter hidrofílico ou hidrofóbico do material por meio da medida por processamento digital de imagens do ângulo resultante entre a gota e a superfície.

O ângulo de contato é a grandeza física que representa o equilíbrio entre as forças que determinam a forma do líquido sobre o sólido (MARMUR, 1996; JOHNSTON; RATNER, 1996). A medida de ângulo da curvatura está relacionada à tensão superficial apresentada pelo material, em relação à solução empregada. Ela é medida entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme indica a **Figura 6**.

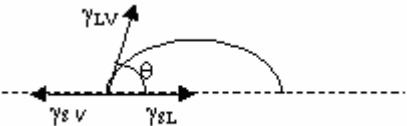
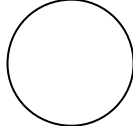
a)	b)	c)
$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$ $\theta = 0^\circ$ <p>Molhabilidade perfeita</p>	 $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$ $0^\circ < \theta < 180^\circ$ <p>Molhabilidade intermediária</p>	 $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$ $\theta = 180^\circ$ <p>Nenhuma molhabilidade</p>

Figura 6: Perfil da gota
Fonte: Marmur (1996)

- g_{sv} = energia de superfície do sólido
- g_{LV} = tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor
- g_{SL} = energia da interface sólido – líquido

O líquido empregado deve ter alto valor de tensão superficial e baixa velocidade de evaporação para que as gotas sobre a superfície resultem em ângulos de fácil medida. Usa-se normalmente água deionizada ou destilada (polar).

Uma superfície é considerada hidrofílica quando sua interação com a água é intensa, resultando em um ângulo menor que 90° , e as interações fracas da superfície com a água caracterizam a superfície como hidrofóbica, apresentando ângulo maior que 90° (BURKARTER, 2006).

2.6.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de produzir imagens de alta amplitude vertical e alta resolução horizontal. Essas características permitem acompanhar grandes modificações do relevo de um material com grandes riquezas de detalhes no plano horizontal.

No MEV, os elétrons são emitidos através do efeito termiônico a partir de um cátodo (filamento) de tungstênio e acelerados através de um ânodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo. O tungstênio é tipicamente usado por ser o metal com mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de evaporação. Isso permite que seja aquecido para a emissão de elétrons. Esse feixe é 0,5 nm e normalmente tem uma energia que vai desde algumas centenas de eV até focalizado, por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 100 keV. Este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. Tipicamente as lentes objetivas, as quais defletem o feixe horizontal e verticalmente para que ele varra uma área retangular da superfície da amostra. Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5 μm para dentro da superfície da amostra. O tamanho do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico da amostra e da densidade da amostra. A troca de energia entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons e radiação eletromagnética, a qual pode ser detectada e produz uma imagem.

Amostras de metal não exigem nenhuma preparação especial, a não ser cortes para caber na câmara de amostras, e algum seccionamento, se necessário. Espécimes sólidos não condutivos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo, exceto quando observados com MEV's ambientais. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutiva é depositada tanto por evaporação de alto vácuo quanto por *sputter* de baixo vácuo na amostra. Isso é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc.

2.6.3 Microscopia de força atômica (MFA)

Esta técnica faz parte de uma grande família chamada SPM, do inglês Scanning Probe Microscopes, de técnicas de análise de propriedades de superfícies em geral em nível atômico. A MFA permite o estudo de fenômenos de superfícies/interfaces, permitindo avaliar interações entre espécies ali presentes, podendo-se avaliar também efeitos da estrutura e da composição das interfaces em processos como adesão, absorção, interpenetração de cadeias poliméricas, entrelaçamento e formação de ligações químicas; permite ainda a manipulação de átomos presentes em uma superfície.

A MFA é composta por softwares específicos, sistema de alimentação que move o scanner, uma haste com movimento (cantilever) que possui uma agulha fina (ponta de prova). O cantilever executa a varredura de uma determinada superfície por intermédio da ponta de prova e pode assim avaliar as forças de interação da agulha com a superfície em análise que podem ser basicamente resumidas em dois tipos fundamentais de forças: de atração e de repulsão.

A operação de uma MFA pode ser feita de três modos:

- a) **Contato:** o cantilever é mantido a poucos angstroms da superfície da amostragem. Aqui as forças entre o cantilever e a amostra são de origem repulsiva;
- b) **Contato intermitente:** a agulha toca suavemente e de maneira não contínua a superfície da amostra;
- c) **Não-contato:** o cantilever fica a uma distância da ordem de 10 a 100 angstroms da amostra. Nesse modo, as forças de Van der Waals que atuam entre os átomos presentes e o cantilever são de baixa intensidade, da ordem de 10^{-12} N e de origem atrativa. Nesse

método, o microscópio necessita de um cantilever de maior rigidez e é utilizado um esquema de detecção de corrente alternada. Assim, o sistema vibra numa frequência de ressonância, tipicamente entre 100 a 400 KHz, com uma amplitude que pode variar de dez a centenas de angstroms. As alterações na distância entre a superfície da amostra e a ponta de prova refletem as diferenças na topografia, picos e vales da superfície estudada. Aqui o sistema de alimentação move o scanner para cima e para baixo, ajudando o sistema que monitora a manter constante a frequência de ressonância ou amplitude de vibração do cantilever. Esse modo não-contato é desejável em caso de amostras macias ou elásticas (CHISCHESTER, 1998).

2.6.4 Espectroscopia infravermelha por transformada Fourier (FTIR)

A espectroscopia infravermelha por transformada Fourier (FTIR) é uma das técnicas de caracterização da estrutura existente. Atua na região compreendida entre 2,5 e 25 μm , o que equivale ao intervalo compreendido entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Partindo do princípio de que todas as moléculas são constituídas de átomos e unidas por ligações químicas e encontram-se em contínuo movimento vibratório, conclui-se que cada molécula tem o seu conjunto próprio de frequências vibracionais, e diferentes conjuntos de frequências correspondem a diferentes moléculas (HANNAH; SWINSHART, 1984).

A detecção da energia transferida do feixe para a molécula é que se denomina espectroscopia infravermelha (IV). Essa energia transferida do feixe para a molécula se dá pelo movimento de oscilação molecular que gera um campo elétrico alternado, o qual, quando em fase com o campo elétrico da radiação incidente, absorve energia do feixe, aumentando a amplitude das vibrações moleculares. Somente as vibrações moleculares que geram alterações no momento de dipolo, como conseqüências da distribuição dos elétrons na ligação, são sensíveis à radiação IV.

As características de cada grupo funcional, como massa atômica, geometria e a constante de força de ligação, estão intrinsecamente ligadas a uma frequência característica de vibração, ou seja, cada composto apresenta um espectro infravermelho pertinente. A identificação de um composto através de seu espectro IV é realizada através da comparação das frequências de absorções com frequências padronizadas na

literatura que permite identificar a composição química e a estrutura molecular de amostras sólidas, líquidas ou gasosas (BRAME; GRASSEL, 1977).

A fração de radiação que é transmitida através de uma camada extremamente fina de um determinado material, freqüentemente expressa como transmitância (T), depende do número de grupos absorventes existentes na amostra e da intensidade do momento de dipolo associado a eles. A transmitância é definida como a razão I/I_0 , sendo I a intensidade da luz transmitida através do sólido, e I_0 a intensidade da luz incidente.

Podemos classificar as vibrações moleculares em duas classes principais: vibrações tipo estiramento e de deformação. A vibração de estiramento consiste numa oscilação rítmica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos que pode ser simétrico ou assimétrico, enquanto a vibração de deformação resulta em variações dos ângulos de ligação, que podem ser deformação angular assimétrica (balanço), deformação angular simétrica (tesoura), deformação angular assimétrica fora do plano, deformação angular simétrica fora do plano.

2.6.5 Perfilometria

A perfilometria é usada para analisar rugosidade e topografias de superfícies ópticas e fibras, filmes metálicos e plásticos, papel, superfícies usinadas, polímeros e biomateriais, cerâmicas, semicondutores, discos magnéticos, entre outros. É utilizada também para medir profundidade, dimensões das estruturas e espessura de filmes finos.

O princípio de funcionamento do perfilômetro é uma ponteira acoplada diretamente ao núcleo de um transformador diferencial variável linear (LVDT). As análises são realizadas a partir do movimento horizontal da ponteira sobre a superfície do substrato. As variações de superfície fazem com que a ponteira seja deslocada verticalmente. Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo LVDT, e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo. Para análise de rugosidade, a ponta é deslocada em um comprimento tal que permita ser expresso o desvio médio do perfil da amostra. O perfil obtido é uma distribuição dos valores de altura dos picos e vales, onde se cria uma curva de distribuição de amplitudes reconhecida no perfil (MANUAL DEKTAK, 2002).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Analisar a modificação de superfície de uma dispersão aquosa de poliuretano (PUD) após exposição ao dietilenoglicoldimetiléter (diglime) polimerizado a plasma (DPP).

3.2 Objetivos específicos

Relacionar a molhabilidade de diferentes líquidos com a estrutura química e a morfologia da superfície da PUD modificada.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Sistema de polimerização a plasma

O sistema experimental utilizado para a deposição polimérica a plasma é constituído de um reator de aço inoxidável que possui formato cilíndrico de 9,2 litros de volume, com dimensões de aproximadamente 22 cm de diâmetro por 25 cm de altura. Na parte interna do reator, encontram-se dois eletrodos circulares de 10 cm de diâmetro elaborados em aço inoxidável e dispostos de forma paralela. O eletrodo superior é fixo e refrigerado, enquanto o inferior é móvel, permitindo regulagem de espaçamento entre os dois. O monômero é excitado por um sistema gerador/casador de rádio frequência operando a 13,56 MHz e potência variável de 0 a 300 Watts. Os valores das pressões internas à câmara são acompanhados por medidores tipo Pirani e Penning, e a admissão dos gases é feita por meio da válvula tipo agulha.

O sistema de vácuo é composto por duas bombas mecânicas Edwards – modelo M18 e uma bomba turbo-molecular Edwards – modelo EXT250. A fotografia mostrada na **Figuras 7** dá uma visão geral do reator.

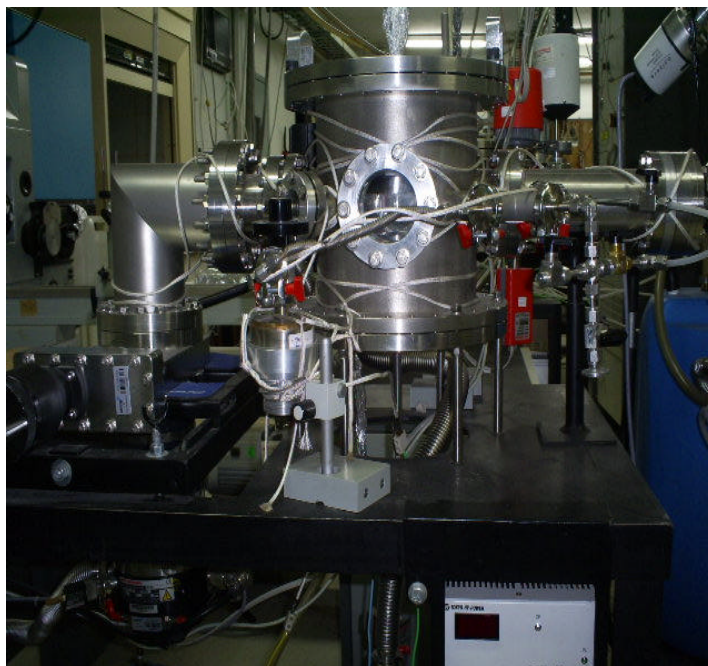


Figura 7: Vista Geral do sistema de polimerização a plasma pertencente ao Laboratório de Plasma da Unesp-Campus de Guaratinguetá

4.2 Substratos

4.2.1 Dispersão aquosa de poliuretano (PUD)

Neste trabalho foi usada uma dispersão aquosa de poliuretano (PUD) gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Rodrigo L. Oréfice da UFMG (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Testes preliminares *in vitro* (cultura de osteoblastos) mostraram que o material não é citotóxico. Na síntese desse polímero, de acordo com Oréfice e Ayres (2007), foram utilizados poli(propileno glicol) (PPG 1000) ($M_n=1000$ g/mol) e poli(propileno glicol) (PPG 2000) ($M_n=2000$ g/mol) para estabelecer o segmento flexível, e o segmento rígido isoforona diisocianato (IPDI), fornecidos pela Bayer (Brasil). Foram utilizados também dibutildilaurato de estanho (DBDLT) e hidrazina (HZ, solução 64%) cedidos por Miracema Nuodex (Brasil) e Arch Química (Brasil) respectivamente. Esses reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento. Trietilamina (TEA, 98%, Vetec) e ácido dimetilol propiônico (DMPA, 98%, Fluka) foram adquiridos e utilizados conforme recebidos.

4.2.1.1 Síntese da dispersão aquosa de poliuretano (PUD)

A dispersão aquosa de poliuretano (PUD) foi preparada através do processo do pré-polímero, utilizando-se um balão de três bocas com capacidade de 250 ml apropriado para polimerização e equipado com uma manta de aquecimento, um agitador mecânico, um termômetro, um condensador para refluxo e atmosfera de nitrogênio. PPG 1000, PPG 2000, DMPA e IPDI ($NCO/OH= 2,3$) foram adicionados ao reator na presença de DBDLT, e a mistura reacional foi aquecida até 70-75°C. Essa temperatura foi mantida até que a quantidade teórica de grupos NCO residual, calculada de modo que todos os grupos hidroxila reagissem com os grupos isocianato, fosse atingida. O teor de grupos NCO do pré-polímero foi determinado através do método de titulação com *n*-dibutilamina. Foi então obtido um pré-polímero com grupos NCO terminais. O

pré-polímero foi resfriado até 50°C e foi adicionada TEA a fim de neutralizar os grupos COOH do DMPA. O pré-polímero neutralizado foi então disperso em água e logo após foi adicionado o extensor de cadeia (HZ). A dispersão aquosa assim obtida contém 25 % de sólidos totais e pH na faixa de 7,5. A **Tabela 2** apresenta a formulação que deu origem à dispersão aquosa.

Tabela 2: Formulação (% em massa) da dispersão aquosa de poliuretano a 0,01 % de DBDLT baseado nas quantidades de IPDI, PPG e DMPA.

IPDI	PPG 1000	PPG 2000	DMPA	TEA	H ₂ O	HZ
8,37	4,96	9,27	0,92	0,70	74,72	1,06

Fonte: Adaptado de Oréfice; Ayres, (2007)

A PUD recebida em forma de película (**Figura 8**) foi recortada em amostras de aproximadamente 1,0 x 1,0 cm e utilizadas conforme recebimento. Após recortadas, foram divididas em grupos controles (não tratados) e grupos tratados por DPP grupo I: 60 minutos e grupo II: 120 minutos. Os grupos de substratos foram analisados por meio das técnicas FTIR (absorbância), microscopia eletrônica de varredura e ângulo de contato.



Figura 8: Filme da PUD antes dos recortes

4.3 Monômero dietilenoglicoldimetileter (diglime)

O monômero utilizado neste trabalho para a deposição do filme polimérico a plasma foi o diglime fornecido pela ALDRICH, com 99% de pureza e obtido na fase líquida, cuja estrutura molecular é dada por $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_3$, com 134 unidades de massa atômica. A **figura 9** mostra a representação estrutural da molécula do monômero diglime.

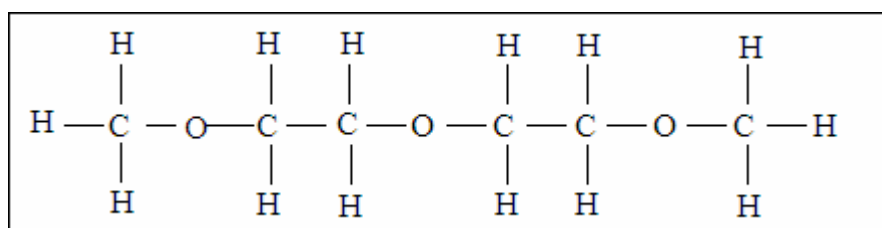


Figura 9: Estrutura molecular do monômero dietilenoglicoldimetileter
Fonte: Ratner et al. (2004)

4.4 Procedimentos de deposição via polimerização a plasma

Antes da deposição dos filmes poliméricos sintetizados via plasma a partir do monômero diglime, o reator foi totalmente limpo e as 10 amostras de PUD foram colocadas sobre o eletrodo inferior (**Figura 10**). A pressão de base da câmara foi diminuída a 10^{-5} Torr para limpeza do sistema. Tanto a câmara como os substratos foram submetidos ao plasma de argônio para limpeza. Após esse procedimento de limpeza, o monômero diglime foi introduzido estabelecendo-se a pressão 10^{-1} Torr, e este é submetido a um campo de RF 13,56 MHz em uma potência de 05 Watts e com temperatura em torno $40-45^{\circ}\text{C}$. O tempo de deposição foi iniciado e controlado até finalizar em 60 minutos. O mesmo procedimento foi feito para os substratos de vidro.

O procedimento acima descrito foi repetido aumentando o tempo para 120 minutos e a deposição realizada sobre PUD e substratos de vidro.

A admissão de gases e vapores é feita através de válvulas tipo agulha, e o monômero diglime é mantido em uma célula metálica de 20 cm^3 de volume interno e inserido no interior do reator através da diferença de pressão entre a garrafa e o próprio

reator. A admissão é controlada por válvulas tipo agulha, e seu fluxo medido por meio dos valores de pressões estabelecidas em tempo pré-determinado, considerando o volume envolvido no sistema.

Para atingir o estado de vapor a fluxos desejados para o experimento, o monômero diglime necessitou ser aquecido à temperatura de 40-45⁰C através de mantas térmicas. Toda tubulação em aço inox e a câmara também foram aquecidos para evitar a condensação do monômero nas paredes do sistema.

Esses valores de pressão 10⁻¹Torr, potência 05 Watts e os tempos de 60 e 120 minutos foram escolhidos em razão de estudos anteriores (ANTUNES et al., 2001; FERNANDES, 2004), que mostraram ser os valores mais adequados para se manter a estrutura mais próxima do PEO.

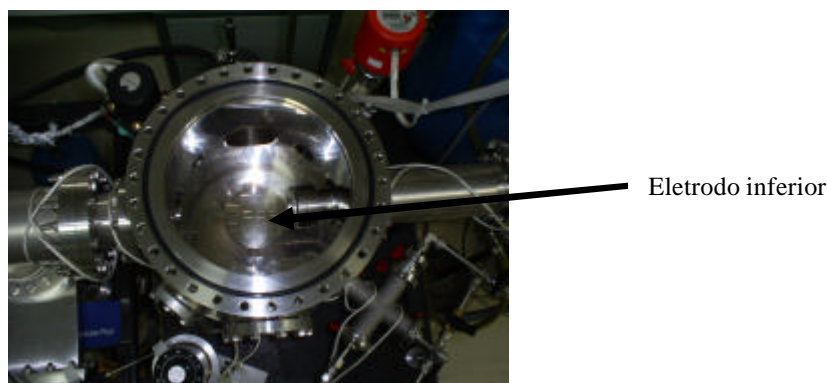


Figura 10: Detalhe interno do reator onde se destacam os substratos e o eletrodo inferior

4.5 Procedimento básico de preparação dos substratos de vidro para deposições

Os substratos de vidro foram recortados em corpos de prova de ~ 2,0 x 1,0 cm. Para a lavagem, foram colocados em um Becker com água destilada e detergente específico e levados ao ultra-som no modelo (Thornton T14) por 15 minutos. Após essa etapa, os substratos foram retirados do ultra-som, lavados em água corrente e novamente colocados no Becker limpo com água destilada e levados novamente ao ultra-som por 15 minutos. Para secagem, os substratos foram colocados em um suporte e levados à estufa modelo Fanem 315SE.

Os substratos de vidro foram divididos em grupo controle, grupo para receber deposição do diglime polimerizado a plasma por 60 minutos (DPP 60) e grupo para receber deposição do diglime polimerizado a plasma por 120 minutos (DPP 120). Esses

grupos foram preparados especificamente para análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA).

4.5.1 Procedimentos para preparação dos substratos de vidro espelhados para deposições

Estes grupos de substratos receberam os procedimentos básicos de lavagem e secagem. O procedimento de espelhamento pela evaporação de alumínio foi realizado em uma câmara de vácuo, conforme **Figura 11**, onde foi colocado um filete de alumínio preso ao filamento de tungstênio, este por sua vez ligado a uma fonte de corrente alternada (130 A). Os substratos de vidro foram colocados no porta-substrato do reator.

A câmara de vácuo é composta por uma câmara mecânica com pressão aproximada de 3×10^{-2} Torr, e a bomba difusora atinge uma pressão na ordem de 10^{-5} Torr. Após atingir a pressão final da bomba difusora, inicia-se o procedimento de evaporação.

Para evaporação do alumínio, liga-se o Variac para aquecimento dos eletrodos (aprox. 2 min) e 70 A. após esse tempo, aumenta-se o aquecimento até total evaporação do alumínio (130 A). Esses substratos espelhados foram utilizados para deposição do diglime e caracterizados através da técnica de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR).

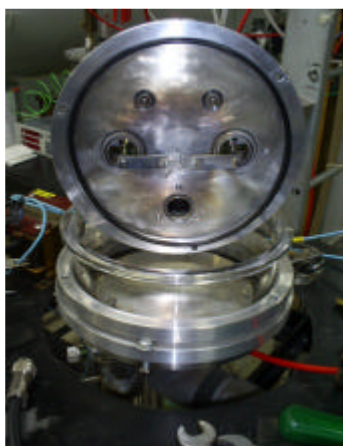


Figura 11: Vista geral do reator, pertencente ao Laboratório de Plasma UNESP Campus Guaratinguetá-SP

4.5.2 Procedimentos para preparação dos substratos de vidro adesivados para deposições

Estes grupos de substratos receberam os procedimentos básicos de lavagem e secagem. Os substratos de vidros foram recobertos parcialmente por uma fita adesiva (Kapton 5413), permitindo a formação de um degrau ao receberem as deposições de DPP 60 e DPP 120 minutos. Foram analisadas por meio da técnica de perfilometria.

Após esses procedimentos de deposições do DPP 60 e DPP 120 minutos sobre os substratos adesivados, estes foram guardados em uma garrafa a vácuo para transporte.

4.6 Espectroscopia infravermelha por transformada Fourier (FTIR)

A caracterização das estruturas moleculares e a composição das amostras PUD sem deposição e PUD com deposição diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos foram analisadas, bem como os filmes formados pelo diglime polimerizado a plasma depositado em substratos espelhados por 60 e 120 minutos. O equipamento utilizado foi espectroscopia de absorção e refletância, Perkin Elmer/1600 Série FTIR, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizado em São José dos Campos (**Figura 12**).



Figura 12: Vista geral do equipamento Perkin Elmer/1600 Série FTIR

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de PUD sem e com deposições por 60 e 120 minutos e o filme DPP depositado sobre substratos de vidro por 60 e 120 minutos foram recobertos com ouro para análises da topografia sob condições de aceleração de voltagem igual a 15 kv e corrente na amostra igual a 5,0 nA e ampliadas 500 vezes para a PUD e 5000 vezes para o filme DPP. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o LEICA (5430i) pertencente a AMR/IAE/CTA (**Figura 13**).



Figura 13: Vista geral do MEV (LEICA - 5430i)

4.8 Microscopia de força atômica (MFA)

As imagens para análise deste estudo foram realizadas em uma região ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) dos filmes DPP depositados sobre substratos de vidro por 60 e 120 minutos, destacando a distribuição de alturas do relevo. O modo utilizado para análise foi o intermitente, em que o regime alterna entre atrativo e repulsivo. O equipamento utilizado foi o Shimadzu SPM 9500 J3, pertencente ao laboratório do Instituto Tecnológico Aeronáutico (ITA).

4.9 Goniômetro

Sob controle de temperatura ambiente de 20°C, as análises de ângulo de contato foram realizadas num total de 10 medidas para cada tipo de amostra. Os lubrificantes citados abaixo e água deionizada foram utilizados como gota pendente (2,5 µL) sobre as amostras de (a) PUD, (b) PUD com deposição de DPP 60 minutos, (c) PUD com deposição DPP 120 minutos. Após as deposições das gotas dos respectivos lubrificantes e água deionizada, aguardou-se 10 segundos para a realização da foto e respectivas análises.

a) Lubrificante (PG): Propilenoglicol puro, média pH = 8,03(±0,28).

Fabricante: LYONDELL CHE (EUA). Lote de Fabricação: 05010774-TEM.

Miscível com acetona, clorofórmio, etanol 95%, glicerina e água; solúvel em éter (1:6). Não é miscível com óleos minerais e óleos fixos, mas dissolve alguns óleos essenciais.

b) Lubrificante (GL): Glicerina pura, média pH = 7,76 (±0,12).

Requisitante: SARFAM COMERCIAL IMPORTADORA LTDA (BR). Lote: 9-070827.

Glicerina miscível em metanol, etanol 95%, água e levemente solúvel em acetona e éter.

c) Gel (CMC): Carboximetilcelulose (0,3% CMC (espessante) / 0,2% Nipagin (conservante) / H₂O deionizada, qsp), média pH = 7,27 (±0,04).

Requisitante: DEG Importação de Produtos Químicos LTDA (BR) Lote: M-0644/07.

Praticamente insolúvel em acetona, clorofórmio, etanol, tolueno e éter. Forma soluções coloidais em água. (Adaptado de SANTOS, 2008).

d) Água deionizada (DI).

Os lubrificantes utilizados apresentam características biocompatíveis, foram manipulados e gentilmente cedidos pela farmacêutica responsável Karina Fernanda Laís

Rainho de Oliveira, Farmácia de Manipulação do Vale (FARMAVALE), sede em Lorena-SP. Esses lubrificantes foram utilizados devido à possibilidade de se estabelecerem como lubrificantes na prótese de quadril blindada descrita por Santos (2008).

O equipamento utilizado para análise foi o modelo Ramé-Hart Instrument Co. 300, pertencente ao Laboratório de Plasma da Unesp-Campus de Guaratinguetá (**Figura 14**).

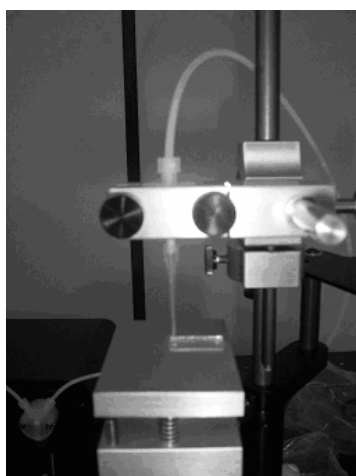


Figura 14: Vista do suporte para amostras e a seringa do goniômetro Ramé-Hart Instrument Co. 300.

4.10 Perfilômetro

Para as medidas de espessuras dos filmes DPP, foram adotados os seguintes procedimentos de preparação: metade de cada superfície dos substratos de vidro foi recoberta com fita adesiva (Kapton 5413). Esses substratos foram colocados no interior do reator e receberam deposições de 60 minutos.

Após Impeza do reator, foi realizada nova deposição, com o tempo de 120 minutos, e todas foram guardadas em uma garrafa a vácuo até o momento da análise.

Momentos antes dos filmes DPP com deposições de 60 e 120 minutos serem analisados as fitas foram retiradas dos substratos, formando assim o desnível necessário para a caracterização e então a espessura foi medida por 10 vezes nos substratos de vidro a partir do degrau deixado pela fita. Os valores de espessura correspondem à média aritmética de dez medidas realizadas em diferentes pontos.

Essa análise foi realizada no equipamento modelo Alpha step “500”, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizado em São José dos Campos (**Figura 15**).



Figura 15: Vista geral do Perfilômetro Alpha step “500”

5 RESULTADOS

5.1 Estruturas moleculares

Os filmes de diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos foram analisados sobre substratos de vidro espelhado através da espectroscopia de infravermelho e estão ilustrados na **Figura 16**. Os espectros apresentados nessa figura correspondem aos filmes poliméricos sintetizados via plasma na pressão 10^{-1} Torr, radiofrequência fixa em 13,56 MHz e potência 5,0 Watts.

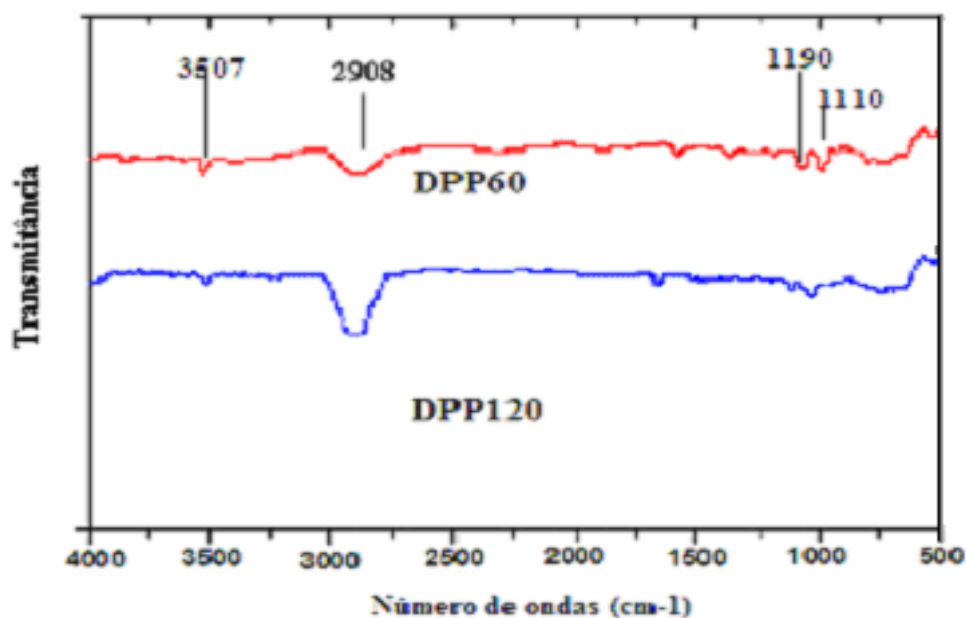


Figura 16: Espectros da região infravermelha das amostras DPP60 (filme de diglime polimerizado a plasma por 60 minutos), DPP120 (filme de diglime polimerizado a plasma por 120 minutos)

As estruturas moleculares apresentadas na **Figura 16** nos mostram as principais ligações moleculares correspondentes aos filmes polimerizados por 60 e 120 minutos. Podemos observar que os espectros mostram as espécies químicas O-H estiramento e C-H estiramento que são as mesmas para os dois filmes, porém há uma intensidade maior no espectro 2908 cm^{-1} da deposição realizada por 120 minutos. Os espectros correspondentes C-O e C-O-C estiramento 1190 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} para os filmes 60 minutos apresentam-se com intensidades maiores que nos filmes de 120 minutos e estão sumarizadas na **Tabela 3**. Para o diglime polimerizado a plasma 120 minutos

(DPP120), as ligações C-H se tornaram preponderantes sobre as ligações C-O-C, C-O, revelando uma estrutura com características mais ramificadas e entrelaçadas para o polímero.

Tabela 3: Principais ligações moleculares dos filmes poliméricos DPP 60 / 120 minutos

Espectros correspondentes ao DPP 60 / 120		Número de ondas (cm ⁻¹)	Ligação química	Modo vibracional
3507	3507	3600 – 3400	O – H	Estiramento
2908	2908	3000 – 2900	C – H	Estiramento
1190	1197	1170 – 1000	C-O	Estiramento
1110	1112	1200 – 1100	C-O-C	Estiramento

Fonte: Skoog (2002)

Os principais modos vibracionais do diglime são mantidos após a polimerização a plasma, sendo indiferente o tempo de deposição, embora a banda de absorção correspondente ao estiramento C-H na região entre 3000 e 2900 cm⁻¹ tenha mostrado alteração na intensidade dos modos vibracionais, encontrados também na **Figura 17**.

As estruturas moleculares da PUD sem deposição e da PUD com filmes diglime polimerizado a plasma foram também analisadas utilizando a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e estão ilustrados na **Figura 17**. Os espectros apresentados nessa figura correspondem aos substratos PUD e aos filmes diglime polimerizado a plasma depositados sobre a PUD por 60 e 120 minutos, na potência de excitação de radiofrequência 13,56 MHz (fixa), potência 5,0 Watts e pressão 10⁻¹ Torr.

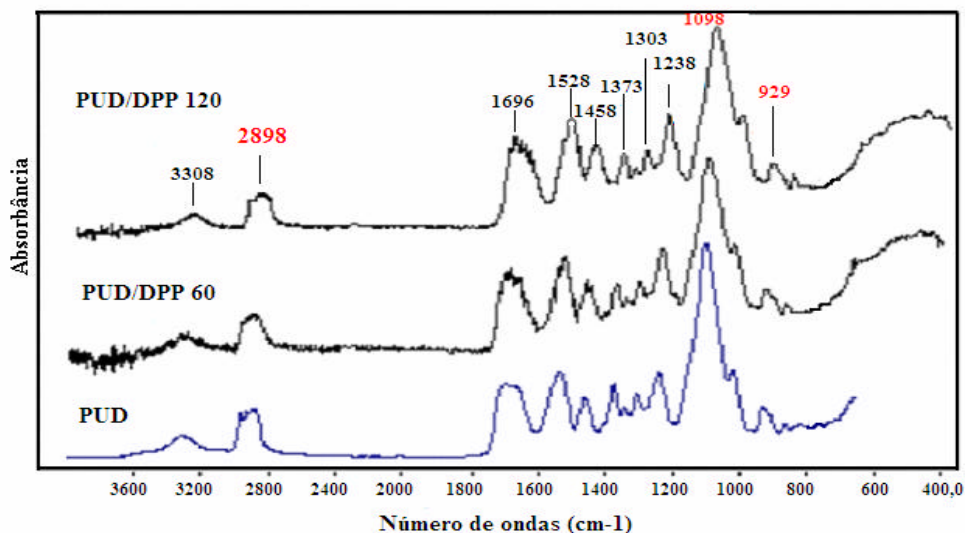


Figura 17: Espectros da região infravermelha das amostras PUD/DPP 120 (dispersão aquosa de poliuretano com deposição diglime polimerizado a plasma por 120 minutos); PUD/DPP 60 (dispersão aquosa de poliuretano com deposição diglime polimerizado a plasma por 60 minutos) e PUD (dispersão aquosa de poliuretano).

Nesta **Figura 17**, podemos também observar, nos espectros de PUD/DPP120 e PUD/DPP60 minutos, que há uma sobreposição das bandas provavelmente devido ao volume de interação da radiação infravermelha e analisar a área e a espessura integrada total das amostras. Os tipos de vibrações e as respectivas bandas podem ser identificadas também na **Tabela 4**.

Tabela 4: Principais ligações químicas moleculares obtidas para as PUDs, PUD/DPP60 e PUD/DPP120 minutos

Espectros correspondentes	Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação química
3308	3150-3600	? N-H
2898	3000-2840	? C-H
1696	1700-1690	? C=O (uréia)
1528	1540	? C-N + d N-H (amida II)
1458	1470-1430	d assim CH ₃
1373	1395-1365	d sim CH ₃
1238	1226-1292	? C-N (Amida II)
1098	1105-1120	? C-O-C (éter)
929	954	? C-O-C (éter)

?: estiramento, d: deformação, sim: simétrico, assim: assimétrico

Fonte: Limeana (2005), Pattanayack (2005)

Os espectros de IV, mostrados na **Tabela 4**, referentes às PUDs, PUD/DPP 60 e PUD/DPP 120 respectivamente, apresentam bandas características da ligação N-H de uretano em 3308 cm^{-1} . A banda em 2898 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H em grupos CH_2 . A banda característica do grupo NCO livre residual em torno de $2115\text{-}2267\text{ cm}^{-1}$ não é encontrada no espectro, confirmando a reação total entre os grupos NCO do diisocianato com o polioliol e com o extensor de cadeia, o que é desejado, já que NCO livre é tóxico. Os espectros apresentam também duas bandas em 1696 cm^{-1} e 1528 cm^{-1} , que estão associadas com estiramento C=O (uréia livre) e a deformação da ligação N-H (amida II), referentes aos grupos uréia e uretano, respectivamente. Isso confirma a presença da estrutura de uretano e uréia.

Nas regiões dos espectros $1458\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$, observam-se as bandas características de dobramento assimétrico e simétrico de CH_3 , respectivamente. Outra banda característica pode ser observada na PUD, PUD/DPP 60 e 120 minutos, que corresponde a 1238 cm^{-1} estiramento assimétrico N-CO-O (uretano) ligado à banda característica de estiramento C-O-C (éter). Estas duas últimas bandas, 1098 e 929 cm^{-1} , são características de estiramento C-O-C do grupo éter.

5.2 Espessura

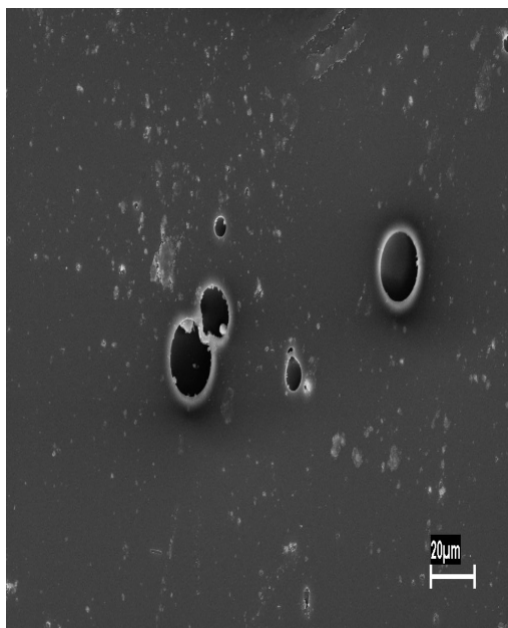
Os filmes DPP 60 e DPP 120 minutos depositados sobre substratos de vidro foram utilizados para análise de espessura após a retirada da fita.

A média aritmética de 10 medidas para os filmes DPP 60 minutos resultou em 490Å , e para os filmes DPP 120 minutos em 862Å .

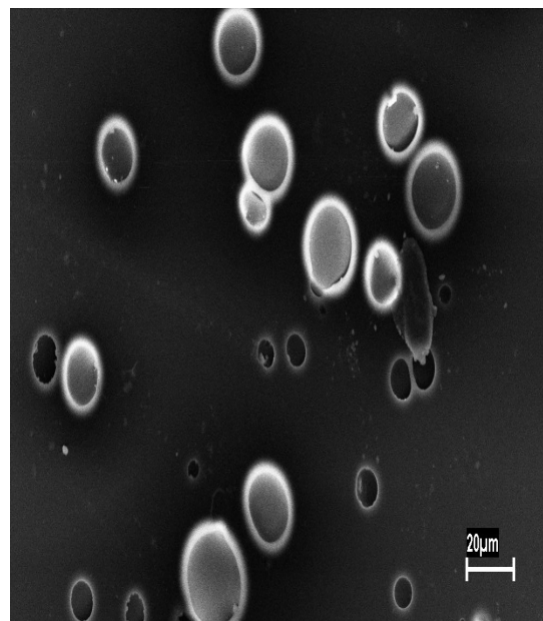
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As topografias das amostras de PUD e dos filmes depositados sobre a PUD e sobre substratos de vidro medindo $1,0 \times 1,0\text{ cm}$ foram analisadas por MEV após a metalização.

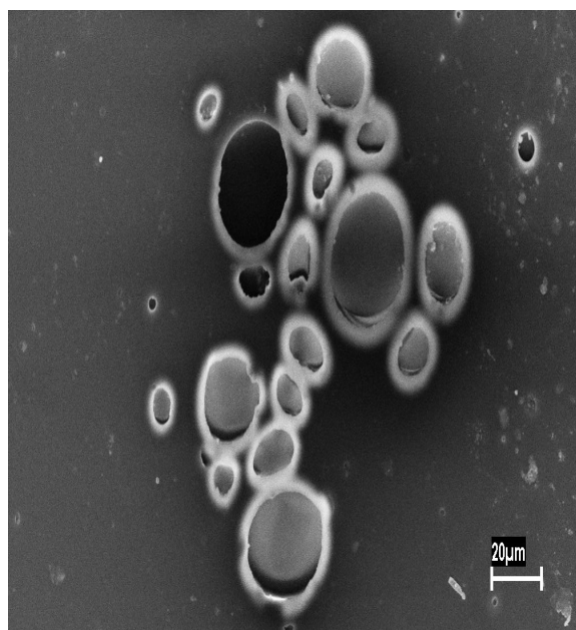
Nas **Figuras 18A, 18B e 18C**, com ampliação de 500 vezes, podemos observar os filmes poliméricos de PUD, PUD/DPP 60 e PUD/DPP 120 minutos respectivamente, nos quais se destacam regiões de poros formados durante o processo de síntese da dispersão aquosa de poliuretano.



18A



18B



18C

Figuras 18A, 18B e 18C: Imagens de MEV com ampliação de 500 vezes para amostras de a) PUD, b) PUD/DPP60 e c) PUD/DPP120.

As micrografias obtidas por MEV das amostras de PUD indicam a presença de poros formados durante o processo de síntese do PUD. São poros que podem atingir diâmetros da ordem de micrometros, como se pode verificar comparando com a escala. Outra observação que pode ser feita é que, nessa mesma ordem de grandeza, o fundo da

imagem mostra que a superfície, nessa escala, é predominantemente plana. O filme diglime polimerizado a plasma (DPP) é um material transparente na região visível do espectro eletromagnético e, ao recobrir a PUD, aparentemente predominam as características da PUD. Entretanto pode-se observar, nas micrografias **18B** e **18C**, independente dos tempos de deposições, diferença de tonalidade cinza nas regiões em torno dos poros de mais escuro em **18A** e mais claro em **18B** e **18C**. Essa diferença na tonalidade cinza caracteriza o recobrimento dos poros pelo filme DPP. Vale destacar que a diferença na tonalidade em micrografias de MEV por elétrons retroespalhados ocorre devido à modificação superficial que nesse caso corresponde à exposição ao plasma.

Para acompanhar mais especificamente a morfologia e estrutura do filme sobre um substrato com baixo valor de topografia na ordem de micrometros e mobilidade da microestrutura, foram expostas ao plasma de diglime amostras de vidro, como pode ser visto na **Figura 19**.

Podemos visualizar, através das micrografias de MEV na **Figura 19** o comportamento do filme DPP (diglime polimerizado a plasma) sobre os substratos de vidro por 60 e 120 minutos com ampliação de 5000 vezes.

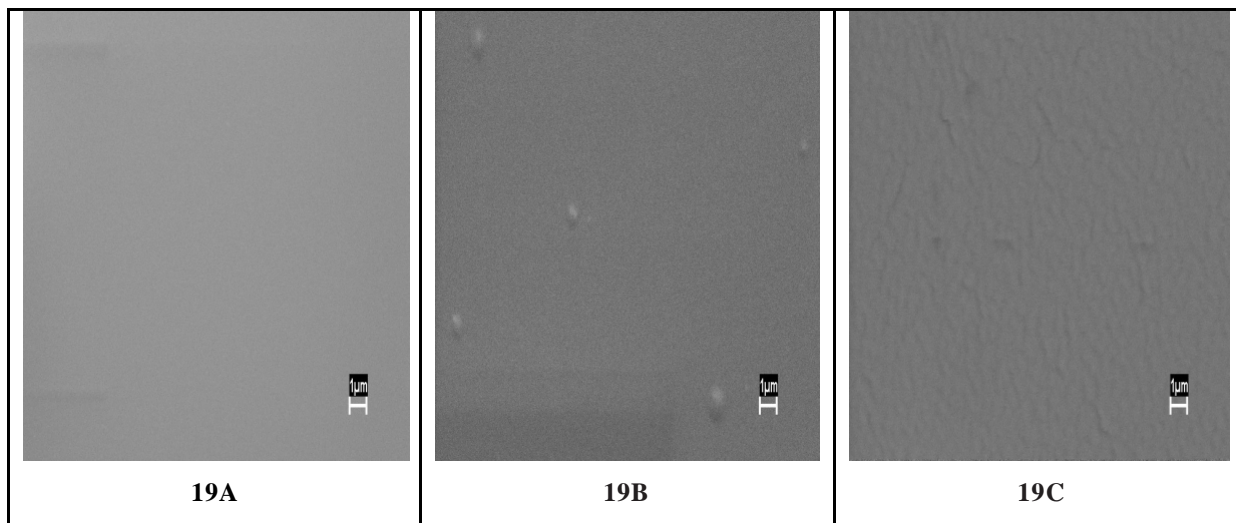


Figura 19: Imagens de MEV ampliada 5000 vezes: A) substrato de vidro B) DPP60 minutos C) DPP120 minutos

Uma vez que o material depositado e o substrato são os mesmos, nota-se, ao compará-los, que a morfologia apresentada pelo diglime polimerizado no substrato de vidro por diferentes tempos de deposições proporcionou resultados variados na morfologia do filmes, os quais são observados nas **Figuras 19B** e **19C**. À medida que se aumenta o tempo de deposição para 120 minutos, observa-se uma estrutura topográfica

mais rugosa. Vale ressaltar que esse filme tem o dobro de espessura comparado com a estrutura formada em 60 minutos.

5.4 Microscopia de força atômica (MFA)

As micrografias de MFA foram realizadas no substrato de vidro (controle), nos filmes de DPP 60 e DPP 120 minutos depositados sobre os substratos de vidro, analisando-se as topografias. Na **Figura 20**, podemos observar uma região (10 μ m x10 μ m) do substrato de vidro antes de receber a deposição do diglime polimerizado a plasma.

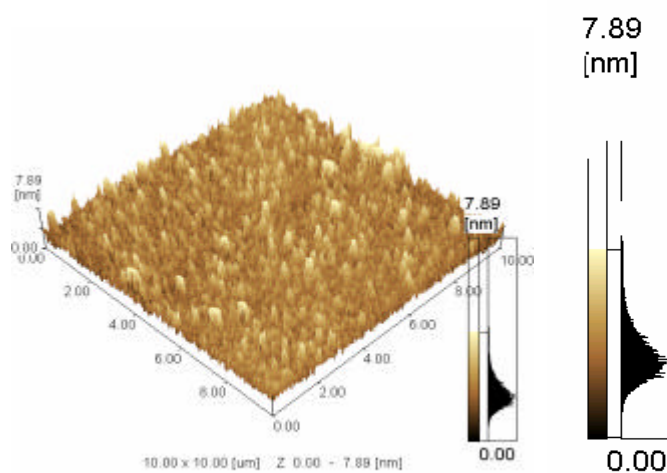


Figura 20: Microscopia de força atômica de uma região (10 μ m x10 μ m) do substrato de vidro antes de ser exposto ao diglime polimerizado, onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 7,89 nm na barra lateral à direita

Observa-se na **Figura 20** que a superfície do substrato de vidro que foi utilizado para receber a deposição dos filmes polimerizados possui uma superfície heterogênea, onde a distribuição de alturas dos relevos em equivalência de 0 a 7,89 nm.

Na **Figura 21**, apresentamos o substrato com deposição de diglime polimerizado a plasma por 60 minutos.

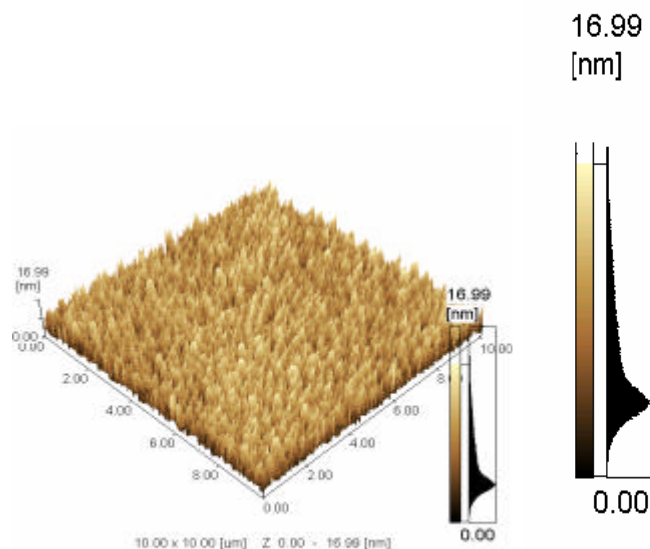


Figura 21: Microscopia de força atômica de uma região (10µm x10µm) do substrato de vidro exposto ao diglime polimerizado durante 60 minutos onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 16,99 nm na barra lateral à direita

Pode-se visualizar através dessa micrografia, que a exposição por 60 minutos inicialmente resulta em uma modificação que faz aumentar a heterogeneidade da rugosidade da superfície, ou seja, o filme depositado acompanha a superfície, proporcionando uma distribuição de alturas do relevo de 0 a 16,99 nm.

Na **Figura 22**, encontra-se a micrografia do substrato de vidro com o filme de DPP 120 minutos revelando a altura do relevo de 0 a 40,81 nm.

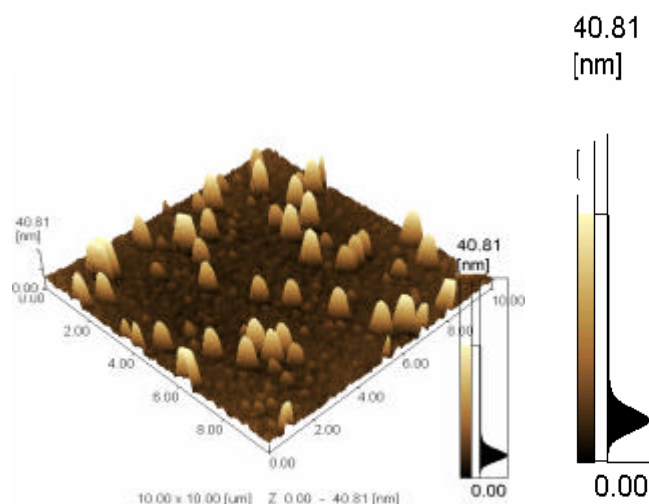


Figura 22: Microscopia de força atômica de uma região (10µm x10µm) da lâmina de vidro exposto ao diglime polimerizado durante 120 minutos onde se destaca a distribuição de alturas do relevo de 0 a 40,81 nm na barra lateral à direita

Com o tempo de exposição realizado em 120 minutos do monômero diglime polimerizado a plasma sobre a lâmina de vidro, podemos observar que há uma diminuição na heterogeneidade, no entanto continua o aumento do maior valor de relevo obtido (0 a 40,81 nm versus 7,89 nm iniciais).

5.5 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em amostras com dimensões de aproximadamente 1,0 x 1,0 cm para amostras de PUD, PUD/DPP 60 minutos e PUD/DPP 120 minutos, e também nos filmes de DPP 60 minutos e DPP 120 minutos depositados sobre os substratos de vidro. Os diferentes líquidos, como água deionizada e lubrificantes foram utilizados como gotas para este estudo. Ao depositar os líquidos nas superfícies das amostras, foram aguardados 10 s para se realizar a leitura, aguardando estabelecimento do equilíbrio das forças envolvidas. Na **Tabela 5**, são apresentados os resultados das interações entre os líquidos: água deionizada (AD), gel carboximetilcelulose (CMC), glicerina (GL) e propilenoglicol (PG) com as superfícies da PUD e das PUD's com DPP 60 e DPP 120 minutos, por meio de medidas de ângulo de contato, realizadas em 10 amostras de cada material.

Tabela 5: Valores dos ângulos de contato em PUDs (°)

Líquidos	PUD (°)	PUD /DPP 60 (°)	PUD/DPP120 (°)
PG	34,30 ± 0,95	22,11± 0,43	19,38± 0,65
Gel CMC	72,60 ± 0,06	60,51± 1,84	44,73± 1,29
GL	74,30 ± 1,23	64,23± 1,43	69,05± 1,36
DI	85,12± 0,56	62,68± 1,21	64,55± 0,31

Legenda: PUD (dispersão aquosa de poliuretano)

PU/DPP 60 (dispersão aquosa de poliuretano com filme polimerizado a plasma 60 minutos)

PU/DPP 120 (dispersão aquosa de poliuretano com filme polimerizado a plasma 120 minutos)

Os líquidos escolhidos foram testados como lubrificantes para articulações de próteses de quadril blindada em Santos 2008, e a água deionizada por ser um líquido convencionalmente utilizado para medidas de ângulo de contato.

Pode-se observar, na **Tabela 5**, que, em todos os quatros líquidos, a PUD apresentou ângulos de contato menor que 90^0 . Esse valor tornou-se ainda menor para as amostras de PUD com deposições de filmes diglime polimerizados a plasma, pois os ângulos de contato foram ainda mais baixos, o que contribuiu para aumentar as tendências hidrofílicas da PUD com filmes diglime polimerizado a plasma, resultados que favorecem melhores lubrificações.

A interação da superfície da PUD com o líquido propilenoglicol apresentou o valor em graus o mais inferior entre todos os líquidos até mesmo antes da modificação de superfície. Após as deposições de diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos, os valores diminuíram ainda mais, favorecendo o caráter hidrofílico do material.

Uma outra observação foi em relação à superfície PUD com a água deionizada, que revelou o maior valor em graus do ângulo de contato. Porém, após deposições de diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos, os valores em graus do ângulo de contato resultaram em uma diminuição em torno de 20 graus para os tempos de deposições, favorecendo característica hidrofílica do material após modificação. Esse resultado foi o mais significativo entre os líquidos utilizados.

6 DISCUSSÃO

Analisando os espectros infravermelhos obtidos do diglime polimerizado a plasma sobre o substrato de vidro, isolando qualquer mobilidade que poderia influenciar o filme quando depositado sobre a superfície flexível da PUD, foi confirmada a manutenção dos principais modos vibracionais do diglime polimerizado a plasma, que compreendem ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) O-H estiramento, ($3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$) C-H estiramento e ($1170\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) C-O e C-O-C estiramento (RATNER et al., 2004).

Filmes poliméricos depositados a plasma com espessuras acima de 200 angstroms tendem a perder a “memória” do substrato, e abaixo desse valor o filme acompanha a topografia do filme (CRUZ, 2002).

Na literatura, é sabido que um polímero a plasma não possui microporos (RATNER et al., 2004), pois nesta região o campo eletromagnético atua mais intensamente durante o filme polimerizado a plasma e assim, havendo qualquer possibilidade de formação de poros no polímero, o plasma tende a cobri-lo. Uma característica do filme diglime polimerizado a plasma é ser transparente na região do visível do espectro eletromagnético e, ao recobrir a PUD, aparentemente predominam as características da PUD, as diferenças de tonalidades obtidas pelas micrografias nas regiões ao redor dos poros da PUD caracterizam o recobrimento dos poros pelo filme diglime polimerizado a plasma.

A rugosidade de um filme também está intrinsecamente ligada aos parâmetros da descarga, composição do filme, tipo de substrato e temperatura do substrato. A diferença na rugosidade dos filmes se deve ao entrelaçamento das cadeias poliméricas que a tornam mais densa e compactas e com superfícies menos rugosas (COEN et al., 1996).

A escolha dos líquidos, gel de carboximetilcelulose (CMC), glicerina (GL) e propilenoglicol (PG) foi feita por apresentarem bons resultados como lubrificantes (SANTOS, 2008). Ao serem depositados sobre a PUD, mostraram resultados menores que 90° , portanto apresentando-se como um material com característica hidrofílica (MARMUR, 1996). Ao modificar a superfície com as deposições de diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos, valores menores de ângulo foram encontrados.

Ao utilizar um líquido convencionalmente utilizado, como a água deionizada, para medição de ângulo de contato, o resultado corroborou os outros líquidos na resposta quanto à característica hidrofílica, fortalecendo a resposta de que a modificação de superfície com o filme diglime polimerizado a plasma apresentou resultado significativo.

O propilenoglicol apresentou resultado mais significativo, favorecendo a hidrofiliabilidade, pois com esse lubrificante os valores de ângulo de contato foram os menores. Deve-se ressaltar que a estrutura química de PUD contém o propilenoglicol, o que pode ter favorecido esse resultado devido à afinidade entre os grupos funcionais e ainda à característica polar do lubrificante. Esse fato pode também ser estendido às PUD's com filmes diglime polimerizados a plasma por 60 e 120 minutos, pois, quando se usa um líquido polar que contém hidrogênio na sua estrutura ao interagir com superfícies que apresentam estruturas químicas compostas por grupos polares como C-O e C=O, em que a atração eletrostática entre o oxigênio da superfície ou do polímero pelo hidrogênio do líquido lubrificante prevalece sobre a repulsão entre os átomos de oxigênio (DAVIES, 2000), conseqüentemente a estrutura química da superfície com maior quantidade de oxigênio resulta no aumento da hidrofiliabilidade, pois a molhabilidade de uma superfície está relacionada ao equilíbrio das forças eletrostáticas entre as moléculas do líquido e da superfície.

7 CONCLUSÕES

A deposição do filme mostrou-se eficiente independente do tempo de deposição. A modificação da superfície com as deposições de diglime polimerizado a plasma por 60 e 120 minutos ocorreu no sentido de favorecer o aspecto hidrofílico da PUD. Essa afirmação é feita a partir do comportamento macroscópico indicado pelo método da gota séssil ao indicar um aumento na hidrofiliicidade da superfície. Esse comportamento está associado a uma observação feita pela interação gota - superfície que se encontra na ordem de milímetros.

Já em termos microscópicos, como pode ser visto na distribuição de alturas estabelecida pela microscopia de força atômica, há uma diminuição na heterogeneidade do relevo. Vale destacar que existe um aumento no maior valor observado pelo MFA, indicando que o filme depositado acompanha a topografia do substrato, o que amplia, num primeiro momento, os valores dele. Esse acompanhamento já foi constatado em Cruz (2002).

Outro resultado significativo é a composição química revelada pelo espectro infravermelho das amostras de dispersão aquosa de poliuretano expostas ao diglime polimerizado a plasma (amostras PUD/DPP 60 e PUD/DPP 120) ao apresentarem bandas de absorção semelhantes entre os filmes depositados e a PUD. Devido à semelhança entre os grupos funcionais da PUD e do DPP, os principais modos vibracionais do DPP se sobrepõem. Isto pode ser corroborado pelo fato de a espectroscopia IV medir a área e a espessura das amostras na sua totalidade. O fato dos modos vibracionais do DPP coincidirem com um grande número de modos vibracionais da PUD indica um bom resultado, pois a PUD apresenta-se atóxica, e o filme DPP apresenta compatibilidade biológica com vários meios (RATNER et al., 2004).

Com relação à espessura do filme, há uma indicação de que o aumento do tempo de deposição de 60 para 120 minutos não foi significativo na alteração da molhabilidade da PUD tratada. A alteração é mais percebida entre a superfície não tratada e o primeiro tempo de deposição. Do ponto de vista de Adamiak (2000), portanto, nesse intervalo há uma alteração significativa na tensão superficial do filme depositado. Algo que não se altera posteriormente com 120 minutos.

REFERÊNCIAS

- ABUCHOWSKI, A.; DAVIS, F. F. In: HOLSENBERG, J.; ROBERTS, J. (eds.). **Enzymes as Drugs**. New York: Wiley, 1981. p. 367,
- ADAMIAK, K. Capillary and electrostatic limitations to the contact angle in electrowetting-on-dielectric. **Microfluid Nanofluid**, v.2, p.471-480, 2006.
- ANTUNES, E. F.; BIGANSOLLI, A. R.; ALGATTI, M. A.; MOTA, R. P.; HONDA, R. Y.; TEIXEIRA, J. C.; KAYAMA, M. E.; RANGEL, E. C.; CRUZ N, C. Study of the chemical reactions on low pressure rf excited diglyme plasmas using mass spectrometry and optical spectroscopy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLASMA CHEMISTRY, 15., 2001, Orleans, França. **Anais...Orleans**: [s. n.], 2001. p. 108-117.
- BAE, J. S.; SEO, E. J.; KANG, I. K. Synthesis and Characterization of Heparinized Polyurethanes Using Plasma Glow Discharge. **Biomaterials**, v.20, n.6, p.529-537, 1999.
- BRAME, E. G.; GRASSEL, J. G. **Infrared and Raman Spectroscopy: Part B**. New York: Marcel Dekker, 1977.
- BURKARTER, E. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbicos/hidrofílicos**. Dissertação (Mestrado em Física) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2006.
- CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 4.
- CHISCHESTER, J. W. Microscopia de Força Atômica. **Metals as Biomaterials**. New York : John Wiley, 1998 Cap. 7.
- CHRISTENSON, E. M.; DADSETAN, M.; HILTNER, A. Biostability and macrophage-mediated foreign body reaction of silicone-modified polyurethanes. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.74A, n.2, p.141-155, 2005.
- CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG N. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v.36, n.5-6, p.143-206, 2002.
- CLARO NETO, S. A. **Caracterização físico-química de poliuretano de derivado de óleo de mamona utilizados para implantes ósseos**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- COEN, M. C. et al. AFM measurements of the topography and the roughness of ECR plasma treated polypropylene. **Applied Surface Science**. v.103, p. 27-34, 1996.
- CRUZ, P. G. **A técnica da Microscopia de Força Atômica na caracterização topográfica de superfícies**. Dissertação (Mestrado) da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Guaratinguetá, SP. 2002.

D'AGOSTINHO, R. (edit.). **Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers**. New York: Academic Press, 1990.

DAVIES, J. Argon plasma treatment of polystyrene microtiter wells. Chemical and physical characterization by contact angle, ToF-SIMS, XPS, STM. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 174, p. 287-295, 2000.

DIETERICH, D., et al. Polymer Testing. In: OERTEL, G. (Ed.). **Polyurethane Handbook**, 2nd. Hanser, :Ed. Munich: 1985, v.23, p. 11, 413.

FERNANDES R. S. **Caracterização Estrutural e Propriedades Óticas e mecânicas do diglime polimerizado a plasma**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, UNESP, Campus Guaratinguetá-SP, 2004.

FOOK, M. V. L.; APARECIDA, A. H.; MARCELINO, A. C. B.; MEDEIROS, K. M.; GUASTALDI, A. C. Desenvolvimento de técnica de modificação da superfície do PEUAPM para deposição biomimética de apatita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p.33-41, 2007.

FUJIMOTO, K.; INOUE, H.; IKADA, Y. Protein adsorption and platelet adhesion onto polyurethane grafted with methoxy-poly (ethylene glycol) methacrylate by plasma technique. **J Biomed Mater Res.**, v.27, n.12, p.1559-1567, 1993.

GUNATILLAKE, P. A.; MARTIN, D. J.; MEIJS, G. F.; MACCARTHY, S. J.; ADHIKARI, R. Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical implants. **Aust. J. Chem.**, v.56, p.545-557, 2003.

HAN, D. K.; JEONG, S. Y.; KIM, Y. H. Evaluation of blood compatibility of PEO grafted and heparin immobilized polyurethanes. **J. Biomed Mater Res.**, v.23, n.A2 suppl., p.211-228, 1989

HANNAH, R. W.; SWINSHART, J. S. **Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy**. Norwalk: Perkin-Elmer, 1984.

HENCH, L. L.; ETHRIDGE, E.C. **Biomaterials: an interfacial approach**. New York: Academic Press, 1982, p. 386.

HEPBURN, P. **Polyurethane elastomers**. 2. ed. New York: Elsevier, 1992.

HSU, S. H.; CHEN, W. C. Improved Cell Adhesion by Plasma-Induced Grafting of L-Lactide onto Polyurethane Surface. **Biomaterials**, v.21, p.359-367, 2000.

JOHNSTON, E. E.; RATNER, B. D. Surface characterization of plasma deposited organic thin films. **Journal of Electron Spectroscopy**, v. 81, p. 303-314, 1996.

KANG, I. K.; BAEK, D. K.; LEE, Y. M.; SUNG, Y. K. Synthesis and surface characterization of heparin-immobilized polyurethanes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.6, n.13, p.2331-2338, 2000.

KANG, I. K.; SEO, E. J.; HUH, M. W.; KIM, K. H. Interaction of blood components with heparin-immobilized polyurethanes prepared by plasma glow discharge. **J Biomater Sci Polym.**, v.12, n.10, p.1091-108, 2001.

KANG, I. K.; KWON, O. H.; LEE, Y. M.; KIEL, Y. Preparation and Surface Characterization of Functional Group-Grafted and Heparin-Immobilized Polyurethanes by Plasma glow Discharge. **Biomaterials**, v.17, p.841-847, 1996.

KAWAHARA, H. Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemical factors. **Int Dent J.**, v.33, p.350-375, 1983.

KHAN, I.; SMITH, N.; JONES, E.; FINCH, D. S.; CAMERON, R. E. Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in an in vitro study and an ovine arthroplasty model. Part I: materials selection and evaluation. **Biomaterials**, v.26, p. 621-631, 2005.

KHANG, G.; JEON, J. H.; LEE, J. W.; CHO, S. C.; LEE, H. B. Cell and platelet adhesion on plasma glow discharge-treated poly (lactide-co-glycolide). **Bio-Med. Eng.**, v.7, n.6, p. 357-368, 1997.

KLENKLER, B. J., SHEARDOWN, H. Characterization of EGF coupling to aminated silicone rubber surfaces. **Biotechnology and bioengineering**, v.95, n.6, p. 1158-1166, 2006.

LAUER, J. L.; SHOHET, J. L.; ALBRECHT, R. M.; PRATOOMTONG, C.; MURUGESAN, R.; ESNAULT S.; MALTER J. S.; ANDRIAN U. H. V.; BATHKE R. D.; SHOHET, S. B. Reduced adhesion of human blood platelets to polyethylene tubing by microplasma surface modification. **J. Appl. Phys.**, v.96, n.15, p.4539, 2004; DOI:10.1063/1.1786668. 2004

LIMINANA, M. A. P.; AIS, F. A.; PALAU, A. M. T.; BARCELÓ, A. C.; MARTINEZ, J. M. M. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal of Adhesion and adhesives**, v. 25, n. 6, p. 3275-3288, 2005.

LOPES, G. P. et al. Glow discharge plasma deposition of tetraethylene glycol dimethyl for fouling-resistant biomaterial surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 26, p.415-439, 1992.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais 2001. cap.1. p. 13-32.

MANUAL DEKTAK 6M. **Versão 8.30.005**, [s.l.]: Veeco, 2002.

MARMUR, A. Equilibrium Contact Angles: Theory and Measurement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, p. 55-61, 1996.

MORTON, M. **Rubber Technology**. 3.ed. London: Chapman & Hall, 1995. p. 440-447.

NOBLE, K. L. Waterborne Polyurethanes. **Progress in Organic Coatings**, n. 32, p. 131-136, 1997.

- ORÉFICE R. L.; AYRES E. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades mecânicas. **Polímeros**, São Carlos, v.17, n.4, 2007.
- ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
- PARK, J. B.; BRONZINO J. D. **Biomaterials: Principles and Applications**. Flórida: CRC Press LLC, 2003. cap. 3, p. 55-77.
- PARK, J. H; PARK, K. D; BAE, Y. H. PMDS-based polyurethanes with MPEG grafts: synthesis, characterization and platelet adhesion study. **Biomaterials**, v.20, n.10, p. 943-953, 1999.
- PATTANAYACK, A.; JANA, S. C. Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods. **Polymer**, v. 46, p. 3275-3288, 2005.
- PINCHUK L. A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new-generation of biostable polyurethanes, [Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition](#), v. 6, n.3, 1995 , p. 225-267(43)
- POCHAN, J. M.; GERENSER, L. J.; ELMAN, J. F. An e.s.c.a. study of the gas-phase derivatization of poly(ethylene terephthalate) treated by dry-air and dry-nitrogen corona discharge. **Polymer**, v.27, p.1058-1062. 1986.
- RATNER, B. D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2004. 851 p.
- RIGDON, R. H. Local reaction to polyurethane: a comparative study in the mouse, tar and rabbit. **J. Biomed. Mater Res.**, v.7, p .79-93, 1973.
- SANTOS, D. C. R.; RABGEL, R. C. C.; MOTA, R. P.; CRUZ N, C.; SCHREINER, W. H.; RANGEL, E. C. Modification of Plasma Polymer Films by Ion Implantation, **Materials Research**, v.7, n. 3, p.493-497, 2004.
- SANTOS, M. I. M. P. **Desenvolvimento de Lubrificantes para uso em prótese blindada de quadril**. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Paraíba, SP, 2008.
- SILVER, F. H. **Biomaterials Medical Devices and Tissue Engineering: an Integrated Approach**. London: Chapman & Hall, 1994. Cap. 1, p.01- 46.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A.; ANDRADE, C. T. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma, São Carlos. **Polímeros**, v.14, n. 1, jan./mar. 2004.
- VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed., Vilar. Consultoria Técnica Ltda. RJ. 1999/2002.

VULPIO, M. **Desposizione via plasma di film sottili PEO-like**. Tesi de Láurea Sperimentale. Dipartimento di Chimica. Università di Bari – Itália. 1997.

WILSON, D. J.; RHODES, N. P.; WILLIANS R. L. Surface Modification of a Segmented Polyetherurethane Using a Low-Powered Gas Plasma and Its Influence on the Activation of the Coagulation System. **Biomaterials**, v.24, p.5069-5081, 2003.

YASUDA, H.; IRIYAMA, Y. Plasma Polymerization. In: COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE. **Chain Polymerization II**. Great Britain: Pergamon, 1989. v. 4, p. 357-375,

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. New York: Academic, 1985. Cap 1 - 2, p.1-43.

YUAN, J.; ZHANG, J.; ZHU, J.; SHEN, J.; LIN, S. C. Reduced Platelet Adhesion on the Surface of Polyurethane Bearing Structure of Sulfobetaine. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 18, n. 2, p.123-135, 2003.