

**MINISTÉRIO DA DEFESA EXÉRCITO BRASILEIRO**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA INSTITUTO**  
**MILITAR DE ENGENHARIA**  
**CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PAULA ANASTÁCIA MORAES CAIRO GOMES**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE E CARACTERIZAÇÃO DO**  
**POLITETRAFLÚORETILENO (PTFE) PARA APLICAÇÃO EM**  
**REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA (ROG)**

**Rio de Janeiro**

**2018**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PAULA ANASTÁCIA MORAES CAIRO GOMES**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE E CARACTERIZAÇÃO DO  
POLITETRAFLÚORETILENO (PTFE) PARA APLICAÇÃO EM  
REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA (ROG)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias- D.C.

Rio de Janeiro  
2018

c2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Gomes, Paula Anastácia Moraes Cairo

G218a Modificação da Superfície e Caracterização do Politetrafluoretileno (PTFE) para Aplicação em Regeneração Óssea Guiada (ROG) / Paula Anastácia Moraes Cairo Gomes; orientada por Carlos Nelson Elias – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.

73p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Materiais Poliméricos. 3. Modificação de superfície. 4. Caracterização. 5. Politetrafluoretileno. I. Elias, Carlos Nelson II. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PAULA ANASTÁCIA MORAES CAIRO GOMES**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE E CARACTERIZAÇÃO DO  
POLITETRAFLÚORETILENO (PTFE) PARA APLICAÇÃO EM  
REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA (ROG)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador Prof<sup>o</sup>. Carlos Nelson Elias - D.C.

Aprovada em 25 de janeiro de 2018 pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Carlos Nelson Elias - D.C. do IME - Presidente

---

Prof. Daniel Jogaib Fernandes – D.C. do IME

---

Prof. Flávio James Humberto Tommasin Vieira Ramos - D.C. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Lívia Rodrigues de Menezes – D.C. do IMA/UFRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Maria de Fátima Vieira Marques – D.C. do IMA/UFRJ

Rio de Janeiro  
2018

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão, e toda a  
minha família, amigos, colegas e ao meu orientador  
pelo incentivo, pelo convívio, pela compreensão e  
pela amizade.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me guiou e me deu forças para seguir em frente; aos meus pais Paulo e Cláudia que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos e me proporcionaram com todo o seu carinho e apoio a conquista dessa vitória. Vocês são meus primeiros professores, meu porto seguro o qual tornaram essa conquista possível, me acompanhando com amor e compreensão a cada dia.

Ao meu querido irmão e ao meu namorado, Jordan, pelas palavras certas de incentivo nos melhores e piores momentos da vida e pelo amor que me deu segurança em prosseguir.

Aos meus amados tios e avós, por toda a torcida, apoio incondicional, alegrias e carinho dedicado.

Ao professor e orientador Carlos Elias por seus ensinamentos, contribuições para o aperfeiçoamento deste estudo, paciência, respeito e por ter acreditado na minha capacidade.

Aos professores Sérgio Neves, André Pinto, Alaelson, Marcelo Prado, Suzana e Brant que somaram sabedoria a esta etapa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME), bem como ao curso de mestrado em Ciência dos Materiais, pela utilização dos laboratórios e equipamentos.

Ao Instituto de Macromoléculas Heloisa Mano (IMA) pelo apoio a este estudo, pelos materiais, informações e equipamentos concedidos e disponibilizados, e a pós-doutoranda, Lívia e aos alunos de iniciação científica Lucas, Rafaela e Alisandra que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Ao querido amigo Adnan Raza, por embarcar neste projeto comigo, e por sua disponibilidade e “força” em todos os momentos.

Aos colegas que tive a oportunidade de conhecer no IME, Emília, Ana, Luiza, Francielli, Marina, Heraldo, Foluke, Danúbia, Rodolfo, Mônica, Fabiana por todo o apoio.

Às minhas amigas do Laboratório de Biomateriais, em especial, Ana e Emília, pelos bons momentos vividos, pelo ombro amigo e pelas palavras em horas fundamentais para acalmar.

Ao capitão Édio, ao pós-doutorando Flávio e ao técnico Joel pelo apoio e incentivo nas funções laboratoriais.

As maravilhosas demonstrações de força, respeito e determinação que vivenciei ao lado de todos, com certeza me tornou a pessoa que sou hoje, muito obrigado.

“Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar.  
Ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender”.

Blaise Pascal

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	10	
LISTA DE TABELAS .....	12	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1	Posicionamento do trabalho.....	17
1.2	Justificativa .....	18
1.3	Objetivos .....	18
1.3.1	Objetivo Geral.....	18
1.3.2	Objetivos Específicos.....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	O setor econômico da saúde e dos biomateriais.....	20
2.2	Biomateriais poliméricos.....	21
2.2.1	Aspectos gerais dos polímeros e seus processos de obtenção .....	22
2.2.2	Politetraflúoretileno (PTFE).....	25
2.2.3	Fatores que influenciam as propriedades do PTFE e suas aplicações.....	26
2.2.4	Características do politetraflúoretileno como biomaterial.....	28
2.3	Regeneração Óssea Guiada (ROG).....	29
2.4	Técnicas de modificação de superfície.....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
3.1	Materiais .....	37
3.2	Tratamento de modificação de superfície.....	37
3.3	Métodos Experimentais .....	38
3.3.1	Análise da composição química.....	38
3.3.1.1	Energia Dispersiva de Raio X (EDS).....	38
3.3.1.2	Espectroscopia de Infravermelho Por Transformada De Fourier (FTIR).....	38
3.3.2	Análise morfológica.....	39
3.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	39
3.3.3	Análise da estrutura cristalina.....	40



3.3.3.1	Difração de Raios X (XRD).....	40
3.3.4	Análise Térmica (TA).....	40
3.3.4.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	40
3.3.4.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	41
3.3.5	Propriedade mecânica .....	42
3.3.5.1	Ensaio de Tração.....	42
3.3.6	Análise de superfície.....	42
3.3.6.1	Rugosidade.....	42
3.3.6.2	Molhabilidade.....	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
4.1	Tratamento de Modificação Por Plasma de Ar.....	44
4.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	44
4.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	47
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	48
4.5	Difração de Raios X (XRD).....	51
4.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	53
4.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	56
4.8	Ensaio de Tração.....	60
4.9	Rugosidade.....	62
5.0	Molhabilidade.....	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1	Classificação geral dos polímeros. ....	22
FIG. 2	Monômero do tetrafluoretileno. ....	24
FIG. 3	Polimerização radicalar do monômero politetraflúoretileno (PTFE). ....	25
FIG. 4	Diagrama de fases do PTFE. (adaptado de CONTE et al., 2013). ....	25
FIG. 5	Aplicações do politetraflúoretileno (PTFE). ....	28
FIG. 6	Membrana de politetraflúoretileno expandido (e-PTFE). ....	31
FIG. 7	(a) Volume inadequado do osso (altura e largura) (b) Membrana e enxerto ósseo são colocados como substituto ósseo para acelerar a formação óssea. (c) Após a formação do novo osso, a prótese final é colocada. (RAKHMATIA, YUNIA DWI, et al., 2013).	31
FIG. 8	Representação de um trecho da molécula de PTFE que ilustra os átomos de flúor (em verde) sobre a cadeia de carbono (em preto) do polímero.....	32
FIG. 9	Diagrama ilustrativo mostrando que as temperaturas do elétron ( $T_e$ ) e do gás ( $T_g$ ) são bem diferentes à baixa pressão ( $P$ ) do sistema, ou seja, não estão em equilíbrio termodinâmico. Entretanto quando a pressão do sistema aumenta a temperatura dos elétrons caem e a do gás sobe até atingirem equilíbrio termodinâmico. (MOROSOFF,1990).....	34
FIG. 10	Corpo de prova com dimensões padronizadas e representação das direções de corte....	42
FIG.11	Amostras de PTFE antes e após o tratamento com plasma a) barreira e b) membrana....	44
FIG. 12	Espectro de EDS antes do tratamento por plasma de argônio da barreira.....	44
FIG. 13	Espectro obtido com EDS. Amostra PTFE laminado (barreira) após a exposição ao plasma de Ar: a) 4 minutos; b) 7 minutos; c) 10 minutos.....	46
FIG. 14	Espectro obtido com EDS. Amostra e-PTFE (membrana) após a exposição ao plasma de Ar: a) 4 minutos; c) 7 minutos; d) 10 minutos.....	47
FIG. 15	Espectro de FTIR-ATR antes e após exposição ao plasma de Ar: (a) barreira (PTFE laminado) (b) membrana (PTFE expandido).....	48
FIG. 16	Microestrutura das amostras de e-PTFE antes do tratamento por plasma (a) barreira (PTFE laminado) (b) membrana (PTFE expandido). Aumento 10.000X .....	49
FIG. 17	Morfologia das amostras de PTFE laminado (barreira) antes e após o tratamento com plasma. a) sem tratamento; b) após Plasma Etching/4min; c) após Plasma Etching/7min; d) após Plasma Etching/10min. Aumento 2.000X.....	49

FIG. 18	Morfologia das amostras de e-PTFE (membrana) antes e após o tratamento com plasma. a) sem tratamento; b) após Plasma Etching/4min; c) após Plasma Etching/7min; d) após Plasma Etching/10min. Aumento 2.000X.....	50
FIG. 19	Padrão de difração de Raios-X: a) amostra de PTFE barreira e membrana; b) comparação dos difratogramas das outras.....	51
FIG. 20	Difratogramas das amostras após exposição ao plasma etching (4, 7 e 10 minutos).....	52
FIG. 21	Perfil dos eventos de degradação das amostras.....	53
FIG. 22	Derivada da análise de TGA da membrana e barreira: a) Termograma completo; b) Zoom do pico das derivadas da membrana e barreira.....	54
FIG. 23	Termograma das amostras de e-PTFE após exposição ao plasma de argônio: a) após 4 minutos; b) após 7 minutos; c) após 10 minutos.....	55
FIG. 24	Resultados obtidos para a primeira corrida na análise DSC.....	56
FIG. 25	Resultados obtidos para a terceira corrida na análise DSC.....	57
FIG. 26	Resultados obtidos da primeira e terceira corrida na análise de DSC da amostra Membrana após tratamento com plasma.....	58
FIG. 27	Curvas obtidas na primeira e terceira corrida na análise de DSC da amostra da barreira após tratamento com plasma.....	59
FIG. 28	Grupo de amostras do PTFE laminado (barreira) após os ensaios de tração.....	60
FIG. 29	Grupo de amostras do e-PTFE (membrana) após os ensaios de tração.....	60
FIG. 30	Gráfico tensão x deformação da amostra barreira com cortes de 0, 45 e 90°.....	61
FIG. 31	Gráfico tensão x deformação da amostra membrana com cortes de 0, 45 e 90°.....	61
FIG. 32	Imagens da análise de ângulo de contato das amostras (a) barreira e (b) membrana.....	64
FIG. 33	Sugestões de trabalhos futuros (a) membrana de PTFE com nanocargas (b) membrana com rede de titânio.....	67

## LISTA DE TABELAS

TAB. 1	Processos e características dos polímeros (MANO; MENDES, 2010, P.39).....	23
TAB. 2	Processos de polimerização dos plásticos industriais mais importantes (MANO; MENDES, 2010, p.97).....	24
TAB. 3	Informações essenciais do PTFE (MANO; MENDES, 2010, p.91).....	26
TAB. 4	Bandas características estudadas.....	39
TAB. 5	Composição química semiquantitativa determinada com EDS.....	45
TAB. 6	Cálculo da cristalinidade utilizando as técnicas de DRX e DSC.....	52
TAB. 7	Temperatura inicial ( $T_{\text{onset}}$ ) e temperature máxima ( $T_{\text{peak}}$ ) da membrana e barreira....	55
TAB. 8	Rugosidade da membrana antes e após exposição ao plasma.....	62
TAB. 9	Rugosidade da barreira antes e após exposição ao plasma.....	62
TAB. 10	Ângulos de contato das amostras de PTFE.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

CP	Corpo de prova
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimetria diferencial de varredura)
DTG	Derivative thermogravimetry (termogravimetria derivativa)
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raio-X
FEG-SEM	Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy (microscopia eletrônica de varredura empregando um canhão de emissão de campo)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho)
IMA	Instituto de Macromoléculas (Universidade Federal do Rio de Janeiro)
IME	Instituto Militar de Engenharia
PTFE	Politetrafluoretileno
TGA	Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
XRD	X-ray diffraction (Difração de raios-X)

## RESUMO

Um dos maiores desafios da odontologia é o tratamento de defeitos ósseos com biomateriais. O politetrafluoretileno (PTFE) é um polímero que é estudado para a utilização nestes tratamentos. Neste trabalho foram avaliadas amostras de politetrafluoretileno expandido (e-PTFE) e politetrafluoretileno laminado (PTFE) para uso na técnica de regeneração óssea guiada (ROG). As propriedades do e-PTFE para uso como membranas foram comparadas com as placas de PTFE laminadas para uso como barreira. Os efeitos de tratamentos com plasma nas propriedades superficiais das amostras foram investigados visando aumentar a quantidade de grupamentos funcionais disponíveis com a degradação da superfície. As amostras de e-PTFE e PTFE laminadas foram tratadas com a técnica por exposição ao plasma com gás inerte de argônio (Ar). As alterações na molhabilidade foram determinadas pela medida do ângulo de contato, enquanto que a rugosidade foi quantificada por interferometria. A morfologia das amostras foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A estrutura e a composição química da superfície foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e energia dispersiva de raios X (EDS). A caracterização também foi realizada através da análise termogravimétrica (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de raios X (XDR) e pelo ensaio de tração. Os resultados mostraram que o modo de processamento das amostras influenciou nas características e nas propriedades do material. Através da análise de SEM constatou-se diferenças na porosidade entre as amostras de membrana e barreira. As amostras de e-PTFE para uso como membrana não apresentaram propriedades mecânicas adequadas em comparação com as amostras de PTFE laminadas indicadas para barreira. Os resultados das análise de XDR e DSC evidenciaram diferenças entre os materiais pelo grau de cristalinidade. As caracterizações demonstraram que a técnica de tratamento com plasma aumentou a rugosidade, o que facilitará futura deposição de agentes antimicrobianos.

## ABSTRACT

One of the biggest challenges in dentistry is the development of procedure for treatment of bone defects. The polytetrafluorethylene (PTFE) is a polymer that is being studied for use as a biomaterial in this treatment. In this study, we evaluated samples of expanded polytetrafluoroethylene (e-PTFE) and laminated PTFE for use in the technique of guided bone regeneration (GBR) in implantology. Were also investigated the effects of PTFE treatments on the surface properties of the substrate, aiming to increase the amount of available functional groups from the degradation of the surface. The PTFE was treated with the technique by exposure to the plasma with gas nonpolymerizable argon. The wettability changes were obtained by measurement the contact angle. The surface roughness was measured by the optical surface profiler. The morphology of the PTFE samples was determined by scanning electron microscopy (SEM). The structure and chemical composition of the surface were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR Fourier transform infrared spectroscopy) and energy dispersive X-rays (EDS). The characterization was also performed by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and the tension test. The results show that the mode of processing of samples of e-PTFE influenced on the characteristics and properties of the material. The analysis of SEM showed a difference of porosity between samples. Tension tests were carried out and it was found that the membrane sample did not show adequate mechanical properties in comparison with the sample barrier. The X-ray and DSC also showed difference between the materials by the degree of crystallinity. The surface treatment with plasma increased the roughness, which could facilitate the deposition of antimicrobial agents.

## 1 INTRODUÇÃO

Os estudos relacionados aos defeitos ósseos são importantes, principalmente, as técnicas cirúrgicas e as melhorias na qualidade dos biomateriais. Assim, o desenvolvimento dos biomateriais é um dos mais complexos desafios da sociedade contemporânea, a qual está focada na obtenção de materiais multifuncionais para aplicações nas diversas áreas da medicina, odontologia e veterinária. No Brasil existem grandes desafios para serem vencidos devido à dependência de produtos importados, os quais são desenvolvidos e produzidos no exterior. Em vista dessa tendência, as indústrias brasileiras da área da saúde, assim como Institutos de pesquisa e inovação direcionam suas atividades para o desenvolvimento de dispositivos médicos, peles artificiais, implantes, substitutos ósseos e cartilagens para atender essa demanda (CRUZ M.; REIS C.C.; SILVA V.C., 1991; TAMPA e HANGAN, 2014).

A regeneração óssea guiada (ROG) iniciou-se a partir do princípio da regeneração óssea tecidual (ROT). Na periodontia, os estudos iniciais visavam a regeneração do periodonto (JOLY, J.; BAZAN, D.; MARTORELLI, A., 2002). A técnica da ROG tem como objetivo aumentar a quantidade de osso na região em que há falta de osso devido a traumas, doenças ou acidentes. Com os avanços dos estudos, as membranas de politetrafluoretileno (PTFE) foram utilizadas para auxiliar no crescimento do tecido ósseo. A vantagem deste polímero é associada à sua capacidade de manter a integridade das estruturas e à possibilidade de permanecer por muito tempo em contato com os tecidos (GAUER, L.; TAKEMOTO, M.; CAMILA, D., 2015). Porém, existem lacunas nos resultados das aplicações do PTFE como membrana não reabsorvível e como biomaterial, principalmente em relação às suas propriedades (DIMITRIOU, R. et al., 2012).

O PTFE apresenta algumas desvantagens nas aplicações na ROG (GOWDA, V. R. P. *et al.*, 2011 e NESI, H. *et al.*, 2013), entre elas a exigência de segunda cirurgia para sua remoção, a rigidez, possibilidade de induzir deiscência dos tecidos moles e de causar contaminação das áreas cirúrgicas, quando aplicado de maneira inadequada. No entanto, estas desvantagens são questionáveis (MIYAMOTO, I. *et al.*, 2012). Dados clínicos indicam que o PTFE apresenta eficiência no auxílio da regeneração óssea, mesmo em casos onde não ocorre um preenchimento do espaço, o que elimina o risco de contaminações.

O aumento do conhecimento nesta área através de pesquisas possibilitará o desenvolvimento de produtos de PTFE e a fabricação dos materiais no Brasil em substituição de



parte dos produtos importados. Outra consequência pode ser a redução dos custos e do tipo de procedimento a ser ofertado para as classes de menor poder aquisitivo.

Barreto pesquisou o desenvolvimento de uma membrana de PTFE para utilização como barreira biológica na técnica de regeneração óssea guiada em implantodontia. Os resultados obtidos revelaram que o PTFE apresentou excelente biocompatibilidade, entretanto, em relação ao ensaio “*in vivo*”, ocorreu falha da membrana de PTFE, pela sua espessura em 0,05 mm do material, a que não conferiu rigidez suficiente para a manutenção do arcação necessário para a regeneração óssea adequada.

Gauer *et al.* (2015) concluíram que a utilização de membranas não-absorvíveis como as de e-PTFE possuem efeitos positivos nos procedimentos de regeneração óssea guiada, uma vez que é utilizada com a técnica correta para mitigar os riscos envolvidos, mostrando-se um processo eficaz e previsível. Entre as principais vantagens do uso de e-PTFE na regeneração óssea guiada tem-se a alta biocompatibilidade do material, a rigidez para o manuseio, a realização de manutenção de espaço de pequenos defeitos e resultados significativos, em período que varia entre 3 a 6 meses.

Os objetivos do presente trabalho são a caracterização e análise da composição, morfologia, estrutura cristalina e as propriedades mecânicas e térmicas das amostras de PTFE expandido (e-PTFE) e PTFE laminado para possíveis aplicações em cirurgias buco-maxilo-facial. Além disso, as modificações na superfície do PTFE através da técnica de plasma para investigar os efeitos do tratamento nas propriedades superficiais do substrato, visando aumentar a quantidade de grupamentos funcionais disponíveis a partir da degradação da superfície foram realizadas.

## 1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

Não obstante a literatura retratar as características do politetrafluoretileno (PTFE), o objetivo deste trabalho é modificar a superfície e caracterizar amostras de PTFE laminado e expandido, doravante denominado barreira e membrana de PTFE, respectivamente. Na caracterização foram utilizadas as técnicas da energia dispersiva de raios-X, espectroscopia de infravermelho FTIR, análise da superfície (microscopia eletrônica de varredura), identificação das fases (difração de raios X), análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial), a análise termogravimétrica (TGA) e mecânica por ensaio de tração.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A execução do trabalho é de grande interesse para a sociedade, devido ao aumento do conhecimento através de pesquisas para o desenvolvimento de produtos inovadores fabricados no Brasil e na utilização para regeneração óssea guiada, substituindo os produtos importados. A possibilidade de desenvolver o mercado no setor a custos menores podem beneficiar as classes sociais com menor poder aquisitivo.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 OBJETIVO GERAL

Modificar a superfície, caracterizar e analisar a composição, morfologia, estrutura cristalina, as propriedades térmicas e mecânicas das amostras de politetrafluoretileno (PTFE) para possíveis aplicações em cirurgias buco-maxilo-facial.

### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem por objetivos específicos determinar a composição química, estrutura cristalina, morfologia da superfície, as propriedades térmicas e mecânicas de amostras de politetrafluoretileno expandido (e-PTFE) e laminado no estado como recebidas e comparar suas propriedades após o tratamento da superfície com plasma de argônio. A parte experimental foi dividida nas fases abaixo:

- (a) Degradação da superfície utilizando plasma de argônio (Ar);
- (b) Determinação da composição química;
- (c) Determinação os grupamentos disponíveis para a funcionalização da superfície;
- (d) Análise da morfologia através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.
- (e) Determinação da estrutura cristalina através da difração de raios X (XRD);
- (f) Determinação das transições térmicas das fases através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC);

- (g) Avaliação da estabilidade térmica por meio de ensaios termogravimétricos (TGA);
- (h) Avaliação da resistência mecânica por ensaio de tração das amostras;
- (i) Determinação a rugosidade;
- (j) Determinação o ângulo de contato e a energia superficial.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Para a apresentação dos principais conceitos que fundamentaram o trabalho, este capítulo é dividido em tópicos. Contudo, o objetivo foi destacar os principais pontos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1 SETOR ECONÔMICO DA SAÚDE E DOS BIOMATERIAIS

As estimativas das pesquisas apontam que o Brasil terá em 2020 uma população de 210 milhões de habitantes. Contudo, a taxa de envelhecimento tende a crescer e os dados revelam que no mesmo ano, aproximadamente, teremos 76,5 idosos para cada 100 jovens. Isto significa a existência de 30,7 milhões de pessoas com mais de 60 anos em 2020 (KROPF, 2015).

Neste cenário, o mercado nacional de produtos médicos empregou em 2014 da ordem de U\$19,7 bilhões, com crescimento de 249% em relação à 2007. Deste montante, 20% foi utilizado para dispositivos médicos implantáveis. Em 2015, a balança comercial brasileira apresentou-se desfavorável, apesar da diminuição das importações em 14,5% (FERMAN, 2015).

As mudanças esperadas para reversão do cenário de déficit exigirão melhor desempenho para enfrentar a transição demográfica desvantajosa até 2030. Os Gráfico 1 e 2 apresentam os dados da balança comercial brasileira por segmentos na área de biomateriais (FERMAN,2015).

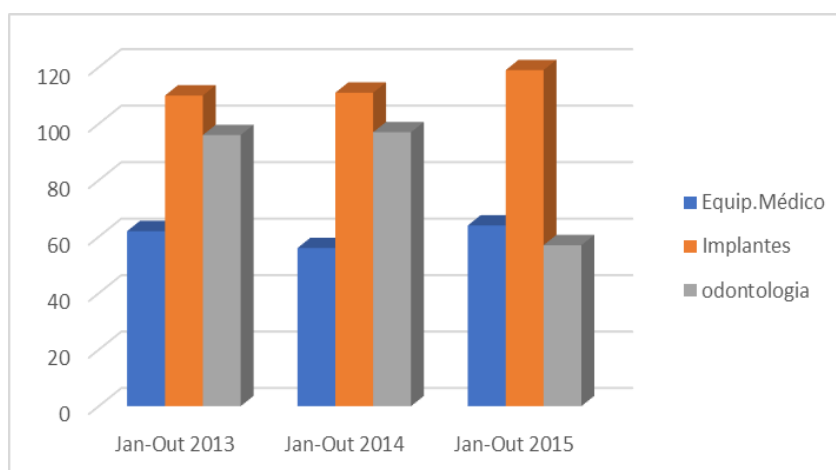
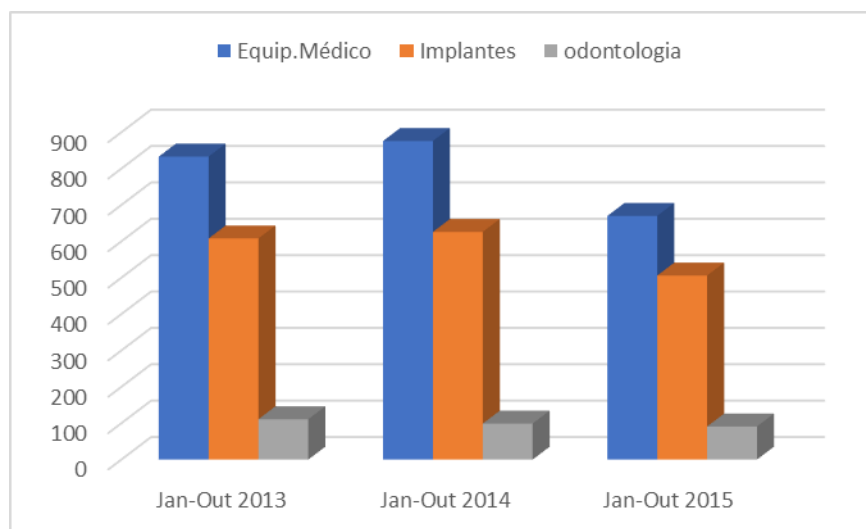


Gráfico 1- Exportação brasileira por segmento (U\$) (FERMAN,2015).



**Gráfico 2 - Importação brasileira por segmento (US\$) (FERMAN,2015).**

## 2.2 BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS

Os biomateriais são dispositivos usados em diagnósticos, vacinas, cirurgias e função terapêutica. Esse tipo de material pode ser de origem sintético ou natural e fabricado a partir de metais, polímeros, cerâmicos ou compósitos (Pires et al., 2015).

A escolha de um polímero para ser usado como biomaterial está relacionada diretamente com as suas propriedades e aplicações desejadas. Podem-se distinguir dois grandes grupos de aplicação dos polímeros: (i) aquele onde as características da superfície do material são predominantes e (ii) aquele em que as características da massa do material são essenciais. No primeiro grupo modifica-se a superfície do material para se otimizar a interação célula-polímero, por exemplo, materiais que trabalham em contato com o sangue, onde se deseja uma atividade trombolítica mínima, e, em consequência, uma baixa adesão ao material. Ao contrário, as situações da engenharia de tecidos onde a adesão das células ao polímero é a condição desejada. A rugosidade, energia superficial, lubrificação, capacidade de adsorção de proteínas, hidrosolubilidade e hidrofobicidade são características a serem avaliadas. Enquanto as propriedades físicas e mecânicas, tais como, densidade, elasticidade, tenacidade, módulo de elasticidade e permeabilidade são propriedades importantes dos biomateriais (BARRETO, 2006).

## 2.2.1 ASPECTOS GERAIS DOS POLÍMEROS E SEUS PROCESSOS DE OBTENÇÃO

Quanto à origem, os polímeros são classificados em dois grandes grupos, polímeros naturais e sintéticos. Outra metodologia de classificação dos polímeros é baseada nas propriedades específicas (PIRES et al., 2015) entre elas:

- (a) Tipos de monômeros;
- (b) Tipo de cadeia;
- (c) Método de síntese;
- (d) Organização da cadeia;
- (e) Fusibilidade.

Os polímeros sintéticos são subdivididos em três categorias: plásticos, fibras e elastômeros (Figura 1).

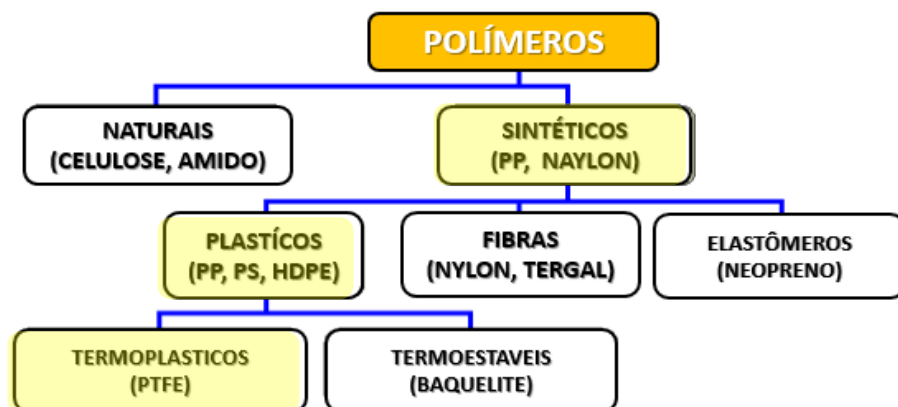


Figura 1- Classificação geral dos polímeros.

A formação dos polímeros se dá a partir de reações químicas que alteram uma estrutura inicial (monômeros) e resultam macromoléculas com alta massa molar. A reação química pela qual a formação de polímeros é conduzida chama-se polimerização (PASSATORE, 2013, p. 08-09).

Os polímeros são classificados conforme suas propriedades químicas, físicas, estruturais, pelo método de obtenção e processabilidade. A reação utilizada para sua obtenção e a técnica de polimerização aplicada altera de forma significativa a característica do polímero (PASSATORE, 2013, p. 09)

As polimerizações podem ser classificadas com base na reação ou na estrutura dos polímeros. De acordo com esta metodologia de classificação, as polimerizações ocorrem em cadeia (poliadição) em que a formação ocorre através de reações de adição dos monômeros (quase sempre com dupla ligação); ou em etapas (policondensação) na qual a reação acontece entre monômeros biofuncionais ou entre monômeros diferentes, resultando normalmente na eliminação de moléculas com baixa massa molecular. Em 1953, Flory sugeriu a classificação com base nos mecanismos da reação na polimerização. (PASSATORE, 2013, p. 08-09).

A classificação dos polímeros com base na polimerização é a mais usada: por condensação ou em etapa, e por adição ou cadeia. A diferença entre as duas classes é a forma que a reação ocorre na estrutura química do polímero. A polimerização por adição é a mais utilizada.

Na Tabela 1 são apresentados os processos e as características da polimerização:

**Tabela 1 - Processos e características dos polímeros (MANO; MENDES, 2010, p. 39)**

Processo	Características	Exemplo
Poliadição	Reação em cadeia, três componentes reacionais: iniciação, propagação e terminação.	LDPE
	Mecanismo homolítico, heterolítico ou por coordenação.	HDPE
	Não há sub-produtos da reação	PP
	Velocidade de reação rápida, com formação imediata de polímeros.	PS
	Concentração de monômeros diminui progressivamente	BR
	Grau de polimerização alto, da ordem de 10 <sup>5</sup>	etc.
Policondensação	Reação em etapas	PET
	Mecanismo heterolítico	PA
	Geralmente há subprodutos da reação.	PC
	Velocidade de reação lenta, sem formação imediata de polímero.	PR
	Concentração de monômero diminui rapidamente	etc.
	Grau de polimerização médio da ordem de 10 <sup>4</sup>	

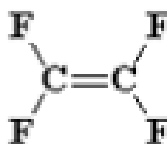
A maior parte da produção mundial dos polímeros é por poliadição. Entre eles os polietilenos e polipropileno são os principais. No entanto, é através do mecanismo via radical livre que se tem a maior diversidade das reações de poliadição industrial, como na fabricação de poliestireno, poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), poli(metacrilato de metila) e poli(tetrafluoretileno) (MANO; MENDES, 2010).

A polimerização é fundamental, pois é o processo que permite a obtenção de um número elevado de produtos essenciais para a indústria de transformação. Na Tabela 2 são apresentados os polímeros mais importantes de acordo com sua aplicação industrial, bem como o processo utilizado para a sua obtenção:

**Tabela 2 – Processos de polimerização dos polímeros plásticos industriais mais importantes (MANO; MENDES, 2010, p. 91)**

<b>Sigla</b>	<b>Nome</b>	<b>Processo de polimerização</b>
HDPE	Polietileno de alta densidade	Poliadição
LDPE	Polietileno de baixa densidade	Poliadição
PP	Polipropileno	Poliadição
PS	Poliestireno	Poliadição
PVC	Poli(cloreto de vinila)	Poliadição
PTFE	Poli(tetraflúoretileno)	Poliadição
PMMA	Poli(metacrilato de metila)	Poliadição
POM	Polioximetileno	Poliadição
PC	Policarbonato	Policondensação
PPPM	Copolímero de anidridos ftálico e maleico e glicol propilênico	Policondensação
PR	Resina fenólica	Policondensação
MR	Resina melamínica	Policondensação
PU	Poliuretano	Policondensação

Um dos principais polímeros obtidos por meio da poliadição é o politetrafluoretileno (PTFE) ou Teflon®, que é obtido a partir do monômero tetrafluoretileno (Figura 2):



**Figura 2 - Monômero tetrafluoretileno.**

Pela polimerização, que deve ser sempre realizada em reatores adequados, sob presença de um iniciador radicalar. De acordo com a Figura 3, a reação pode ser apresentada da seguinte forma:



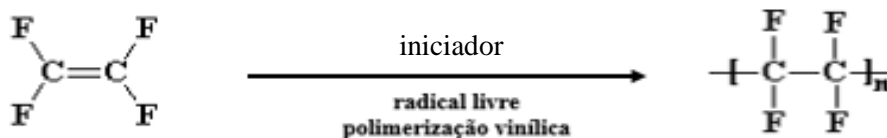


Figura 3 - Polimerização radicalar do monômero politetrafluoretileno (PTFE).

### 2.2.2 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

O politetrafluoretileno é um fluoropolímero sintético descoberto por Roy Plunkett em 1938 e patenteado pela Dupont como Teflon® após três anos. É amplamente usado em utensílios para cozinha, vedação e como materiais reativos. Esse material possui alta densidade (na faixa de 2,2 g/cm<sup>3</sup>) quando comparado aos outros polímeros. Possui temperatura de fusão por volta de 327 °C e funciona como excelente isolante elétrico (YU, 2015).

Em relação aos estados em que pode ser encontrado, o diagrama de fases do PTFE mostra que dependendo da pressão e da temperatura aplicadas ao polímero, obtêm-se diferentes estruturas cristalinas. Na Figura 4, são apresentados os quatro estados, bem como a especificação dos estados encontrados no PTFE.

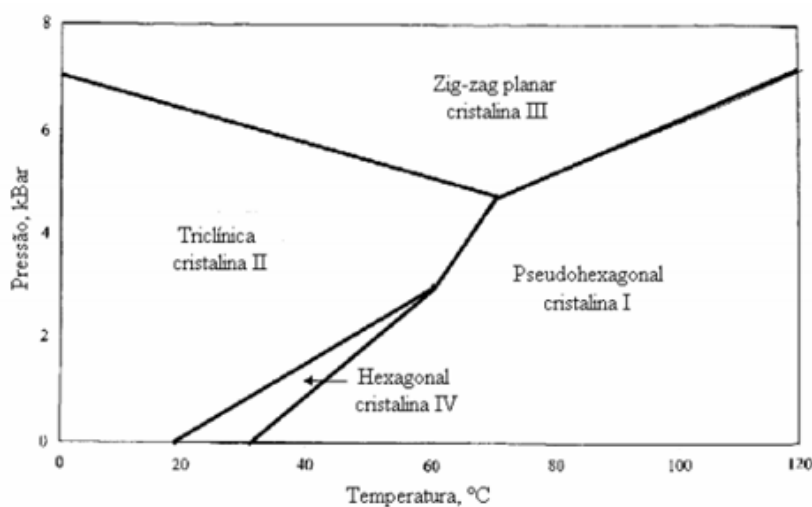


Figura 4 – Diagrama de fases do PTFE (adaptado de CONTE et al, 2013)

Observa-se também que o PTFE é um produto que apresenta várias temperaturas de transição cristalina. Aplicando essa informação ao diagrama acima, pode ser observado que duas transições (representadas pelas duas linhas) ocorrem a 19°C e a 30°C. Dados da literatura indicam que são as transições mais importantes por estarem próximas à temperatura ambiente. Além disso, é nessa faixa que ocorre a transformação mais significativa, que é a fase cristalina hexagonal IV.

Em relação à pressão, percebe-se que a fase III (Zig-zag planar cristalina III) não se encontra na pressão atmosférica. Isso ocorre porque para um polímero ter uma configuração em zig-zag, é necessário que haja alta pressão. Nas outras faixas de temperatura, percebe-se que as alterações sofridas pelo PTFE são de ordens diversas.

Em relação ao e-PTFE (PTFE expandido), o diagrama permanece o mesmo, uma vez que a expansão desse material não altera as transformações termodinâmicas.

### 2.2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DO PTFE E SUAS APLICAÇÕES

O Teflon®, como é conhecido comercialmente, é um produto bastante utilizado em diferentes atividades. Sua aplicação é desde revestimento de utensílios domésticos até mesmo tubulações. É um material de alta resistência térmica, o que o torna um dos polímeros amplamente empregados.

Na Tabela 3 é apresentada de forma resumida, a composição e a aplicação do PTFE. Percebe-se que é um material químico complexo e importante, que se apresenta em diversas formas e aplicações.

**Tabela 3 – Informações essenciais do PTFE (MANO; MENDES, 2010, p. 97)**

<b>Monômero</b>	F2C=CF2 Tetrafluoretileno (gás); p.e.: -76°C
<b>Polímero</b>	=(-F2C=CF2) <sub>n</sub> - Poli(etrafluoretileno)
<b>Preparação</b>	Poliadição em emulsão. Poliadição em suspensão. Monômero, peróxido ou azonitrila, água, espessante, 70°.
<b>Propriedades</b>	Peso molecular: 10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup> g/mol; d: 2,20 ; Cristalinidade: 95%; T <sub>g</sub> : 127°C; T <sub>m</sub> : 327°C, Material termoplástico. Propriedades mecânicas elevadas. Baixo coeficiente de fricção. Resistência térmica e química excelente;
<b>Aplicações</b>	Válvulas, torneiras, gaxetas, engrenagens, anéis de vedação. Revestimentos antiaderentes para painéis, placas em geral, filamentos para componentes elétricos e eletrônicos.
<b>Nomes comerciais</b>	Teflon, Fluon, Polyflon.
<b>No Brasil</b>	Não é fabricado.
<b>Observações</b>	PTFE tem conjunto único de propriedades: é um polímero especial. Insolúvel e infusível. É moldado por sinterização sob a forma de tarugos ou placas, dos quais as peças são cortadas e usinadas. Polímeros relacionados ao PTFE: poli(clorotrifluoretileno) (PCTFE). Homopolímero, solúvel em solventes orgânicos comuns, empregado na fabricação de tintas e vernizes para revestimentos antiaderentes.

A seguir, estão listadas algumas propriedades do PTFE.

(a) Resistência Química: o PTFE é um polímero que apresenta alta resistência a componentes químicos, sendo afetado apenas por soluções alcalinas e certos agentes. Sua baixa reação com outros componentes químicos o torna um composto inerte e, portanto, não se combina com demais componentes químicos. Essa característica também é responsável por outra característica do PTFE: a baixa toxicidade (DUPONT, 2011).

(b) Propriedades Dielétricas: o PTFE é um bom isolante elétrico. Dessa forma, é amplamente utilizado como revestimento industrial. É um material que pode ser trabalhado para apresentar características eletrocondutivas. Além disso, devido às outras propriedades que apresenta, o PTFE pode ser utilizado em altas temperaturas, o que o torna um diferencial em relação aos demais produtos disponíveis no mercado que contam com propriedades semelhantes (FAUDREE, 2012).

(c) Baixo Coeficiente de Fricção: o PTFE apresenta um baixo coeficiente de fricção e é um produto excelente quando existem problemas em relação ao desgaste por fricção. Além disso, apresenta como característica a lubrificação a seco, sendo, portanto, um produto adequado para locais que não necessitam de manutenção frequente (BISWAS, 1992).

(d) Oleofobia e Hidrofobia: é um material que não permite o acúmulo de óleos e água. Assim, torna-se a limpeza e a manutenção de tais superfícies um processo mais simples. Dependendo dos processos pelo qual o PTFE passou, pode até mesmo se tornar autolimpante (WILSON, 2017).

(e) Antiaderência: devido às suas propriedades, as superfícies revestidas com PTFE apresentam dificuldade para acumular resíduos. Poucas substâncias conseguem se fixar permanentemente no teflon. Dessa forma, o PTFE é uma ótima solução para locais que precisam se prevenir de acúmulos de impurezas (MANO, 2007).

Um dos problemas que o PTFE apresenta é a baixa resistência ao desgaste. Porém, essas características podem ser contornadas, adicionando-se certos produtos, que aumentam a sua resistência. É normal que o PTFE seja combinado com fibra de vidro, bronze ou outros materiais que permitem uma maior resistência. Além disso, o PTFE apresenta ótima taxa de combinação com outros produtos, sendo possível a melhoria das características, adaptando-o conforme as necessidades

Outras características que são encontradas no PTFE são:

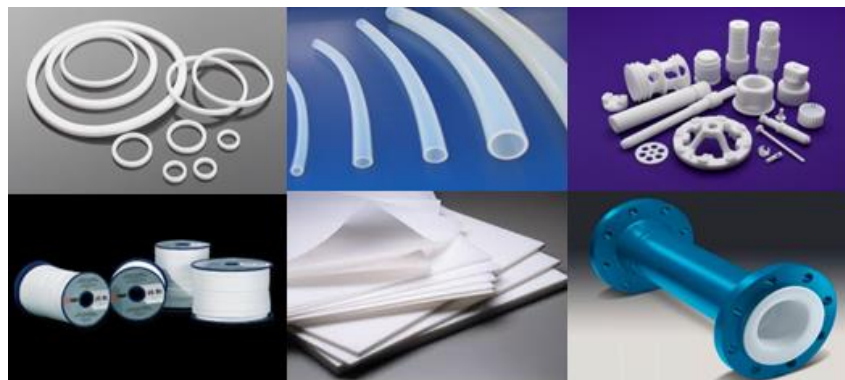
- Resistência à exposição ao tempo;
- Não inflamável;

- Boa taxa de amortecimento de vibrações.

Porém, o PTFE apresenta certas limitações que devem ser consideradas em relação à sua utilização. O PTFE apresenta, entre outros, baixa resistência:

- mecânica;
- abrasiva.

Na Figura 5 são mostradas algumas aplicações do PTFE.



**Figura 5 - Aplicações do politetrafluoretileno (PTFE)**

Do PTFE surgiu o e-PTFE, ou politetrafluoretileno expandido, que é obtido pelo mesmo tipo de polimerização, porém conta com um processo no qual a matriz polimérica sofre uma expansão mecânica trativa, que faz com que apareça pequenos poros e, conseqüente, gere a economia de material.

#### 2.2.4 CARACTERÍSTICAS DO POLITETRAFLUORETILENO COMO BIOMATERIAL

Para compreender a aplicação e uso do e-PTFE como biomaterial, em especial com membrana é necessário entender as propriedades e comportamentos exigidos.

Entre as propriedades que uma membrana deve apresentar destacam-se:

- Biocompatibilidade;
- Não libera substâncias tóxicas na degradação;
- Possui propriedades químicas, físicas e mecânicas estáveis;
- Passível de ser esterilizado;
- Expansão: extiramento biaxial.

Segundo Bugarion Jr., J. G.; Garrafa, V. (2007) outra propriedade essencial para que se enquadre na classificação de biomaterial é a inexistência de toxicidade, característica demarcada

e aprovada pela Food and Drug Administration (FDA), agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos.

O politetrafluoretileno (PTFE) é caracterizado como um polímero que possui alta estabilidade em sistemas biológicos. O material resiste à degradação gerada pelo hospedeiro e aos microrganismos (JUNG et al., 2003). Esse polímero tem como característica central a forma que interage com organismos vivos sem que causem reações deletérias às desejadas nos locais onde são implantados, não apresentando, também, adversidades sistêmicas.

Como destacam Joly, Bazan e Martorelli (2002), sua capacidade em manter a integridade de suas estruturas e a possibilidade de permanecerem por muito tempo em contato com tecidos permitem que sejam essenciais em tratamentos e fixações de longo período, apresentando estabilidade nas dimensões que garantem maior controle no momento de aplicá-las em processos cirúrgicos, reduzindo, assim, os efeitos nocivos desse tipo de intervenção.

Mesmo que grande parte de suas características e aplicações estejam de acordo com o determinado para biomateriais, o PTFE apresenta algumas desvantagens com barreira, como destacam Gauer et al. (2013), Dimitriou et al. (2012), Gowda et al. (2011) e Nesi, Oliveira e Molina (2013), entre elas:

- Exigência de segunda cirurgia para remoção do material utilizado;
- Rigidez capaz de causar deiscência de tecidos moles;
- Possibilidade de causar contaminação da áreas cirúrgicas, quando a técnica não é aplicada de forma adequada.

No entanto, algumas dessas afirmações são questionadas por Miyamamoto (2012), de acordo com o qual o material apresenta grande eficácia no auxílio de regenerações óssea, mesmo em casos onde não ocorre um preenchimento sobre sua membrana, o que, em tese, elimina o risco de contaminações, sugerido em outros casos clínicos.

### 2.3 REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA (ROG)

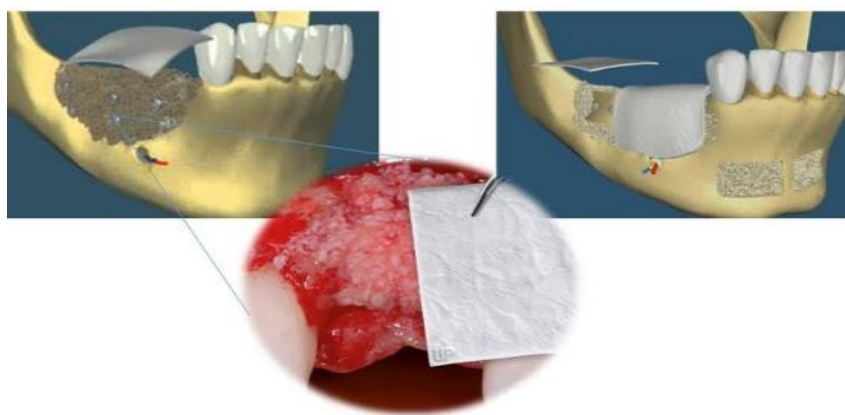
A regeneração óssea guiada tem seus princípios embasados na regeneração óssea tecidual (ROT). A ROT se baseia na ideia de que a cura de uma área lesionada decorre do tipo de células que populam a região. Na periodontia, os estudos iniciais visavam a regeneração do periodonto de inserção (NYMAN et al., 1982). Estudos foram realizados utilizando membranas para o

crescimento apenas do tecido ósseo e o procedimento passou a ser chamado de regeneração óssea guiada (ROG) (DAHLIN et al., 1988).

Dahlin et al. (1990) conduziram o primeiro estudo em animais utilizando as técnicas do ROT na regeneração óssea. Defeitos ósseos em mandíbulas de ratos foram recobertos com membranas de e-PTFE e tiveram completo preenchimento de osso após seis semanas. Também simularam defeitos ósseos periapicais em incisivos laterais superiores em macacos. Os defeitos que foram cobertos com membranas de e-PTFE mostraram preenchimento ósseo quase que em sua totalidade após três meses, enquanto que no lado controle foi observada a presença de tecido conjuntivo fibroso.

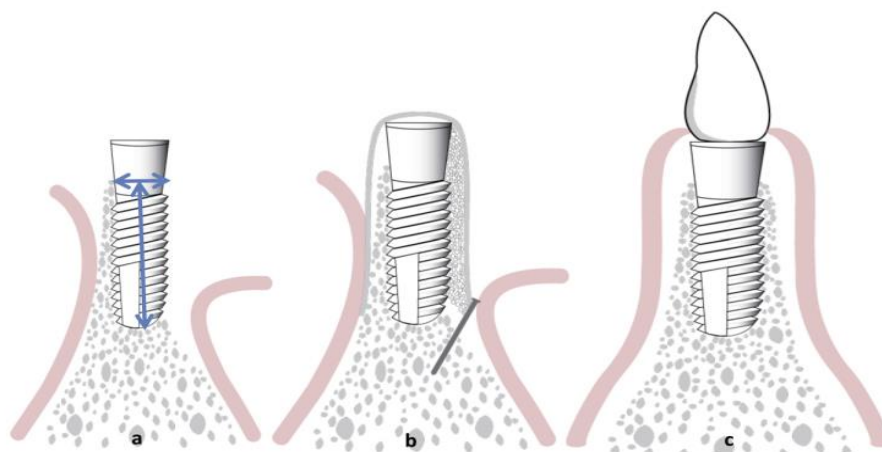
A técnica ROG foi definida como sendo uma técnica que visa a regeneração do tecido ósseo em defeitos utilizando uma membrana oclusiva. A membrana funciona como uma barreira física que exclui mecanicamente as populações de células que não sejam osteogênicas, portanto, indesejadas no defeito. Somente células osteogênicas oriundas do osso hospedeiro ocupam a ferida óssea (RETZEPI e DONOS, 2010).

Na Figura 56 são mostrados esboços de aplicação do politetrafluoretileno expandido (e-PTFE) como membrana em cirurgia buco-maxilo-facial.



**Figura 6– Membrana de politetrafluoretileno expandido (e-PTFE).**

A principal utilização do PTFE seria para a fabricação de membranas para conter os possíveis micromovimentos do enxerto e atender uma necessidade temporária até que haja a osteogênese. A segunda função é impedir que a gengiva preencha a área em que há falta do osso. Na figura 7 é apresentada uma aplicação da membrana em local em que há falta de osso para a inserção de implante.



**Figura 7 - (a) Volume inadequado do osso (altura e largura) (b) Membrana e enxerto ósseo são colocados como substituto ósseo para acelerar a formação óssea. (c) Após a formação do novo osso, a prótese final é colocada (RAKHMATIA, YUNIA DWI, et al., 2013).**

Becker et al (1994) realizaram a comparação entre membrana de Teflon® (PTFE) e a combinação de Teflon® com fator de crescimento derivado de plaquetas (PDGF), fator de crescimento semelhante à insulina (IGF-1) e osso desmineralizado congelado seco (DFDB). Após 18 semanas de cicatrização, a análise histológica revelou que somente a membrana de Teflon® (PTFE) combinada com fator de crescimento derivado de plaquetas (PDGF) e fator de crescimento semelhante à insulina (IGF-1) foram igualmente efetivas na promoção de um crescimento ósseo ao redor dos implantes. Já o emprego de osso desmineralizado congelado seco (DFDB) apresentou resultado altamente variável.

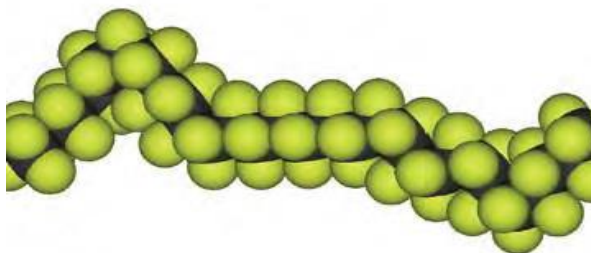
O emprego das técnicas de regeneração óssea guiada assistida por membranas, baseia-se na hipótese de que durante a cicatrização da ferida, as células adjacentes ao defeito ósseo migram para fazer a repopulação do defeito. A partir da colocação da membrana, o defeito é recoberto e pode ser a entrada de células do tecido conjuntivo, principalmente de fibroblastos, os quais proliferam mais rapidamente em relação aos odontoblastos (BARRETO, 2006).

Estudos como o de Zelin & Linde, 1996, relatam a importância da existência de porosidades nas membranas de PTFE, para favorecer os eventos envolvidos na osteogênese e permitir a entrada de nutrientes provindos do plasma.

No entanto, várias técnicas têm empregado PTFE sem porosidades (totalmente oclusivo) ou com presença de microporosidades realizam estímulos prévios no defeito ósseo, em que ocorre difusão das células provindas do endósteo.

## 2.4 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

A presença das ligações carbono-carbono e as ligações carbono-flúor que formam a cadeia do polímero, são fortes e intensamente covalentes, conforme ilustrado na Figura 8 e lhe confere estabilidade química e suas interessantes propriedades físicas (WIEBECK; HARADA, 2005).



**Figura 8 – Representação de um trecho da molécula de PTFE que ilustra os átomos de flúor (em verde) sobre a cadeia de carbono (em preto) do polímero.**

Em função de o PTFE não reagir com outras substâncias devido à forte interação entre as ligações C-F e a proteção que o flúor promove à cadeia carbônica, há necessidade de tratamentos e superfície para promover a quebra das ligações e aumentar a quantidade de grupamentos funcionais disponíveis.

As técnicas de modificação de superfícies baseadas em radiação, inclusive gama, ultravioleta (UV), laser excímero, elétrons, feixe de íons, plasma etching (deposição ou remoção) podem ser usadas para modificar a superfície de materiais com aplicação biomédica. As modificações podem ser utilizadas para alterar a bioestabilidade, inércia química, topografia, biocompatibilidade, características elétricas, permeabilidade, fricção e óptica (MATIAS, 2007).

Existem, métodos eficientes de modificação de superfícies para aplicações biomédicas. Geralmente são separados em dois grandes grupos: 1) cobrir a superfície com um material diferente 2) modificação da superfície com tratamento químico e físico, como na deposição por plasma.

O plasma é caracterizado pelos parâmetros básicos: densidade de elétrons,  $n_e$ ; distribuição de energia dos elétrons,  $f_e(E)$ ; densidade de partículas neutras,  $N$ ; e tempo de residência de um gás ou molécula no plasma,  $\tau$ . Estes são os parâmetros intrínsecos do plasma, ou seja, aqueles que ocorrem no interior do plasma, da qual não temos controle direto. Eles são



afetados por modificações induzidas pelos parâmetros do processo do plasma. Estes sim, mensuráveis e controlados pelo pesquisador (MOROSOFF, 1990).

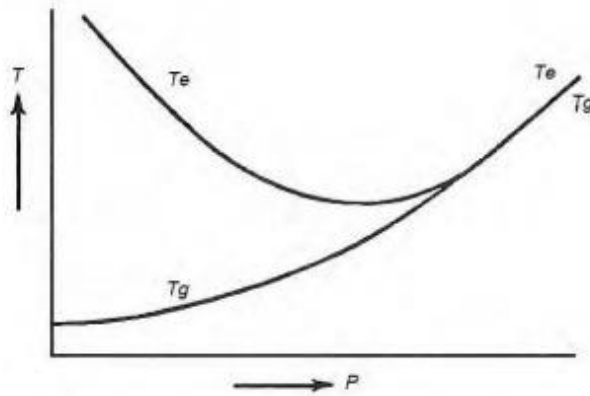
O plasma consiste em espécie moleculares, atômicas, iônicas e radicais excitados intensamente. Para obter essa excitação pode-se fazer o uso de gás, laser e fontes metálicas. A resultante é um ambiente gasoso muito reativo que aumenta as interações plasma e superfície. No emprego do plasma para a modificação de superfície, o plasma é classificado em plasma iônico e plasma por métodos de polimerização. O tratamento de plasma pode ser utilizado para aumentar a funcionalidade química através do ataque e oxidação. Esses fatores tornam o tratamento com plasma adequado à modificação de superfícies de biomateriais e materiais biomédicos. (MATIAS, 2007).

As técnicas de feixes de íons podem ser divididas em duas categorias: 1) formação de filmes em acelerador de elétrons (IBAD) e 2) modificadores da composição química de superfícies, por exemplo, implantação de íons. Em ambas as categorias uma fonte de íons é usada para produzir as espécies ionizadas apropriadas que são então separadas e subsequentemente aceleradas num campo elétrico. Os íons alcançam a superfície com uma energia entre 20 e 200 KeV, que permitem ao feixe de íons emitido induzir modificações na estrutura das macromoléculas por libertação de gás, formação de ligações duplas, cisões da cadeia, e reticulação da camada superior correspondente à profundidade de penetração dos íons.

Quanto às técnicas de radiação laser, UV gama, a exposição controlada de uma superfície a um laser excímero e lâmpadas UV pode produzir várias modificações químicas à superfície inclusive ataque, deposição e polimerização. Tratamentos com laser e UV demonstraram a introdução de espécies que contém oxigênio à superfície expandida de politetrafluoretileno e poli tereftalato de etileno (MATIAS, 2007).

Em medições em plasma de descarga luminescentes mostraram uma energia cinética média dos elétrons de 2eV, o que corresponde a uma temperatura de 23200 K (CHAPMAN, 1980). Apesar desta temperatura, os átomos neutros de argônio estão a 293K e íons  $Ar^+$  a 500 K.

A ausência de equilíbrio termodinâmico pode explicar por que os elétrons se encontram a uma temperatura bem maior que o gás. O campo elétrico aplicado está ligado diretamente a energia dos elétrons, e estes ligado inversamente a pressão. Ao aumentarmos a pressão, reduz-se o caminho livre causando colisões inelásticas entre moléculas, átomos e elétrons. O aumento da temperatura do gás será consequência da transferência de energia dos elétrons, que terão suas temperaturas reduzidas, para as moléculas e átomos. O equilíbrio será a tendência do conjunto (PROMIN, 2011).



**Figura 9– Diagrama ilustrativo mostrando a falta de equilíbrio termodinâmico. As temperaturas do elétron ( $T_e$ ) e do gás ( $T_g$ ) são bem distintas à baixa pressão ( $P$ ) dos sistema. O equilíbrio termodinâmico é atingido a medida que a pressão do sistema aumenta e a temperatura dos elétrons cai e a do gás aumenta. (MOROSOFF, 1990)**

Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma ou PECVD (do inglês: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é um processo de excitação de elétrons através de um campo elétrico em uma atmosfera de gases ou vapores orgânicos. O processo ocorre em pressão reduzida em relação a pressão atmosférica. Quando adequado, monômeros são diluídos em gases nobres como argônio e hélio para formarem espécies de plasma que posteriormente vêm a compor um filme fino, sólido, estável e normalmente amorfo que tem características que variam conforme parâmetros do plasma. (INAGAKI, 1996).

A modificação de superfície dos materiais através do acréscimo de grupos funcionais e aumento de ligações cruzadas com o uso do tratamento a plasma tem seu processo baseado em elétrons energéticos que ao interagirem com uma atmosfera de gases não polimerizáveis formam espécies reativas. Estas espécies se inter-relacionam com a superfície do material podendo criar ligações pendentes, átomos excitados, entre outros. Desta maneira, a superfície sofre ativação rearranjando suas moléculas e ligações cruzadas ou ainda pode sofrer reação de espécies presentes na atmosfera do plasma. (RANGEL, 2008).

Para a remoção de material da superfície do substrato é utilizado o processo chamado ablação a plasma. Quando este processo ocorre quimicamente é denominado *etching*, no qual 39 espécies do plasma reagem com átomos da superfície. Ocorre aí a formação de compostos voláteis que saem do substrato para a atmosfera do plasma. No processo de ablação onde o material é removido fisicamente, chamado de *sputtering*, o impacto de espécies do plasma com átomos do substrato faz estes serem ejetados da superfície para a atmosfera do plasma. Em ambos os processos citados os espécies que foram retirados da superfície poderão interagir novamente com a superfície, uma vez que estão imersos no plasma, chocar-se em elétrons ou serem removidos por um sistema de vácuo (VANDENCASTEELE, 2008).

As espécies produzidas no plasma como íons na sua grande maioria, também radicais livres, metaestáveis, moléculas e átomos em estados excitados ou fragmentados, etc., são muito reativos e podem reagir entre si ou com as superfícies imersas no plasma, produzindo modificações químicas e estruturais nestas superfícies, ou depositando material novo (POMIN, 2011).

Lai (2011) modificou a superfície de membranas de PTFE com plasma de  $N_2/H_2$ , para melhorar seu desempenho como membrana DCMD (*direct contact membrane desalination*). O tratamento com plasma aumentou o desempenho do PTFE. Porém, ele observou que a morfologia da superfície das membranas não apresentaram alterações significativas. A medida do ângulo de contato mostrou que a polaridade da superfície foi alterada pelo tratamento com plasma e afetou fortemente o fluxo de permeação. As membranas modificadas com plasma apresentaram melhor desempenho com relação às membranas comerciais investigadas neste estudo. Estas membranas de PTFE modificadas induziram uma superfície hidrofílica aumentando efetivamente o desempenho de permeação das membranas utilizadas no processo de dessalinização.

Dasilva (2006), utilizou a técnica de foto-oxidação por UV à vácuo (VUV) usando radiação de átomos de argônio excitados por micro-ondas para modificar a superfície do Teflon® PFA. Os resultados mostraram que houve uma melhora na molhabilidade, um aumento na rugosidade do material e a incorporação de oxigênio na composição. As medidas de adesão do revestimento de Cu na superfície do PFA foto-oxidado resultou em falhas coesivas dentro do polímero e não na interface Cu-PFA.

Fang et al. (2003) utilizaram as técnicas de Descarga Luminescente à pressão atmosférica (APGD) e Descarga de barreira dielétrica (DBD) no ar atmosférico usando uma fonte de tensão de frequência de energia com intuito de promover a modificação da superfície do filme de PTFE. Verificaram que os tratamentos APGD e DBD modificou a superfície do PTFE tanto na morfologia como na composição. O APGD é mais eficaz na modificação da superfície de PTFE do que DBD, pois pode modificar a superfície de forma mais uniforme, 40 implantar mais átomos de oxigênio na superfície e reduzir o ângulo de contato para um nível mais baixo.

No trabalho de Wilson (2001), a superfície do PTFE foi tratada por plasma de baixa potência, usando uma série de gases de alimentação ( $O_2$ , Ar,  $N_2$ ,  $NH_3$ ). Após análise das modificações da superfície, foi observado que todos os tratamentos com plasma causaram etching leve, mas a natureza e a extensão da modificação química variaram consideravelmente. A diminuição de flúor da superfície foi afetada de forma mais eficiente com os gases de Ar e de  $O_2$ . Também foram introduzidas novas funcionalidades na superfície do PTFE, tanto a partir de

derivados plasmáticos dos gases de alimentação, quanto por exposição pós-tratamento à umidade do ar. Neste caso, os gases Ar, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> foram mais eficazes do que o O<sub>2</sub>.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para a realização deste estudo, foram utilizadas amostras comerciais de politetrafluoretileno (PTFE) em folhas com dois acabamentos:

a) Na forma de película, as amostras deste Grupo recebeu a denominação “barreira”, possui espessura de 0,2 mm e coloração branca opaca.

b) amostra de PTFE expandido na forma de lâmina As amostras deste Grupo foram denominadas “membrana”, possui espessura de 0,5 mm, coloração branca e tamanho do poro entre 1 a 2  $\mu\text{m}$ .

Ambas as amostras foram fabricadas pela empresa Zhenjiang Chunhuan Sealing Materials Co.Ltd., do grupo Chunhua, Yangzhong City, Jiangsu Province, China e analisadas antes e depois do tratamento por plasma etching utilizando gás Argônio (Ar). O tratamento de modificação de superfície foi realizado a temperatura ambiente.

#### 3.2 TRATAMENTO DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

A superfície das amostras de PTFE foi tratada por plasma com gás de argônio. O objetivo foi analisar a capacidade deste tratamento na modificação superficial do PTFE e conhecer os efeitos na superfície. O tratamento com plasma de argônio foi utilizado para induzir possível modificação na superfície das amostras de PTFE para alterar a funcionalização e futuramente realizar a deposição de agentes antimicrobianos.

A escolha do tratamento com argônio se deu em função da energia necessária para promover o rompimento das ligações C-F. Verifica-se que na sua estrutura, a variação de energia entre os orbitais atômicos e moleculares formado é grande sendo necessária uma fonte de alta energia para excitar os elétrons dos orbitais ligantes para os orbitais antiligantes e o balanço de energia ser desfavorável a ponto de romper a ligação C-F. A alta estabilidade da ligação do PTFE faz com que seja pouco reativo com outros elementos.

As amostras foram submetidas ao tratamento por 4, 7 e 10 minutos, com corrente de 32,5 mA para a amostra barreira (PTFE laminado) e 25 mA para membrana (e- PTFE) sob pressão de 0,05 mbar. As correntes foram ajustadas conforme a necessidade de cada amostra. Correntes mais altas perfuravam a membrana de PTFE. O equipamento utilizado foi o Balzers Union, modelo FL- 9496B.

### 3.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As técnicas de caracterização experimentais realizadas neste trabalho estão apresentadas abaixo e descritas nos subitens a seguir:

- a) Microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- b) Energia dispersiva de raios-X (EDS);
- c) Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- d) Difração de raios-X (XRD);
- e) Análise termogravimétrica (TGA);
- f) Calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- g) Rugosidade;
- h) Ângulo de contato.
- i) Ensaio de tração;

#### 3.3.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

##### 3.3.1.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

O detector EDS acoplado ao SEM possibilitou a análise química semiquantitativa dos materiais. Através do EDS foi possível obter a composição química pontual, assim como, a geração de mapas da distribuição dos componentes químicos.

No presente trabalho foi empregado o detector Bruker, controlado pelo Software Quantax CrystAlign, acoplado ao MEV FEG Quanta FEG 250.

##### 3.3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A região da luz visível até a região de micro-ondas, de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  de comprimento de onda, corresponde a região espectral do infravermelho. Para análise de ligações químicas a faixa de espectroscopia de infravermelho mais utilizada é entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta faixa de radiação promove a vibração da maioria das ligações químicas, portanto a emissão, absorção e reflexão no infravermelho de grupos funcionais presentes nos materiais podem ser analisadas. Estas originam-se das diversas variações de energia das transições das moléculas, sendo elas vibracional ou rotacional (SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., 2002).

As medições de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) são utilizadas para obter informações sobre interações específicas para identificar os principais grupamentos químicos presentes. O FTIR-ATR, modo de análise, ou seja, rejeição total atenuada mede a absorção seletiva de comprimentos de ondas específicos de luz pelos modos vibracionais das ligações químicas específicas das amostras. A espectroscopia FTIR é importante para obter informações qualitativas do grupo funcional das amostras e quantificar os grupamentos presentes. A análise foi realizada com o espectrômetro de FTIR Perkin Elmer Spectrum versão: 10.4.2, modelo Frontier FT-IR/FIR, na faixa de IR média de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 256 varreduras e resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise por FTIR também foi utilizada para verificar a existência de alterações na estrutura das amostras após exposição ao plasma, servindo como uma ferramenta para a identificação de possíveis variações no número de onda e absorções características. A Tabela 4 mostra as bandas estudadas para cada constituinte.

**Tabela 4 – Bandas características estudadas.**

	<b>Grupo funcional</b>	<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
C-F	alongamento assimétrico C-F	1261
C-F	alongamento simétrico C-F	1215
C-H	flexão para fora do plano	690 - 630

### 3.3.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

#### 3.3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Para a caracterização da morfologia do polímero da membrana e da barreira utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. Foi empregado o SEM FEI Quanta F250. O equipamento foi parametrizado e ajustado conforme as características individuais que cada amostra requeria. Na operação foi utilizada a voltagem de 5 kV e distância de trabalho de 9,3 mm. As amostras foram recobertas por platina.

### 3.3.3 ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA

#### 3.3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A difração de raios-X (XRD – "*X-ray diffraction*") foi realizada com o difratômetro modelo ULTIMA IV do fabricante Rigaku do laboratório do Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ. Foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, carbeto de boro, ângulo de varredura  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $80^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e 1 segundo por passo. Os resultados foram tratados empregando o software *Fitky* para calcular a cristalinidade das amostras pelo método de Rulland. Neste cálculo foi empregada a equação 1.

$$W(\%) = \frac{\text{Área dos picos cristalizados}}{\text{Área de todo o espectro}} \quad (1)$$

Para identificar possíveis alterações na microestrutura e no percentual de cristalinidade do polímero, planos cristalinos e identificação de fase foram realizadas análises de XRD das amostras de PTFE antes e após exposição ao plasma de argônio.

### 3.3.4 ANÁLISE TÉRMICA

#### 3.3.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric analysis*) é uma técnica na qual é realizado o monitoramento da porcentagem de perda ou da degradação de massa de uma amostra em função da temperatura (ou taxa de aquecimento), ao mesmo tempo em que é medida a estabilidade térmica.

Cerca de 5,0 mg de cada amostra foi pesada em balança de alta precisão, GEHAKA modelo AG 200, com precisão de 0,0001g, colocada em cápsula de platina e introduzida no aparelho (analisador termogravimétrico *TA Instruments TGA Q500*). A análise foi realizada à temperatura entre 30 e 700 °C, velocidade de aquecimento de 10° C/min e atmosfera inerte de nitrogênio. As temperaturas de início e fim de degradação,  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{peak}}$ , foram adotadas como sendo a do encontro da tangente à curva na linha de base com a tangente tomada no ponto de inflexão da curva. Com os resultados de TGA, pode-se obter a curva de derivada da perda de massa (DTG – "*derivative thermogravimetry*") em relação ao tempo para determinação da



temperatura de máxima taxa de degradação,  $T_{peak}$ . Os resultados foram tratados empregando o programa *TA Universal Analysis*®.

Foram determinadas a perda de massa, a temperatura de início da perda de massa por extrapolação do “onset” e a temperatura de máxima taxa de perda de massa ( $T_{onset}$ ), esta considerada igual à do “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA).

### 3.3.4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para determinar e observar as transições térmicas e avaliar o grau de cristalinidade dos materiais utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O equipamento utilizado foi o DSC-60 da Shimadzu. A calibração foi feita com índio. O sistema de análise é computadorizado e seguia as orientações da norma ASTM D 3418. Para o processo utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente (25°C) até 380 °C em cadinhos de alumínio sob atmosfera de nitrogênio na vazão de 50 mL/min.

Foram realizadas três corridas de aquecimento e duas de resfriamento. A primeira foi utilizada para a observação da história do processamento do material seguida por um resfriamento rápido para eliminar a história térmica do material anteriormente processado. Após este ciclo foi realizado o aquecimento controlado para determinação da  $T_g$  (transição vítrea). Em seguida o material foi resfriado e aquecido de forma controlada para obter os parâmetros térmicos  $T_c$  (temperatura de cristalização),  $T_m$  (temperatura de fusão cristalina) e  $\Delta H_m$  (entalpia de fusão cristalina).

O grau de cristalinidade foi calculado com emprego da equação 2.

$$\%C = \left[ \frac{\Delta H_{fa}}{\Delta H_{f100\%}} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Sabendo que  $\Delta H_{fa}$  é a entalpia de fusão de cada material estudado (barreira e membrana) e o  $\Delta H_{f100\%}$  é a entalpia de fusão das mesmas amostras poliméricas 100% cristalinas é de 89 J/g.

### 3.3.5 PROPRIEDADE MECÂNICA

Neste trabalho, as amostras de PTFE foram submetidas ao ensaio de tração apenas antes do tratamento por plasma.

### 3.3.5.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

No ensaio de tração determinou-se as propriedades mecânicas da amostra em carregamento uniaxial. O objetivo foi determinar os valores de tensão máxima e de ruptura, bem como as deformações associadas.

Para os ensaios de tração foi utilizada o equipamento universal de tração EMIC modelo DL10000. Para o ensaio foram observadas as recomendações da norma ASTM D-638. Os ensaios foram feitos em três grupos de sete corpos de prova, os quais foram cortados nas direções longitudinal ( $0^\circ$ ), direção de  $45^\circ$  e transversal ( $90^\circ$ ). O ensaio foi realizado com velocidade à 1,0 mm/min a temperatura ambiente utilizando uma célula de carga de 20N. Na Figura 10 são apresentados o esboço e as dimensões do corpo de prova.

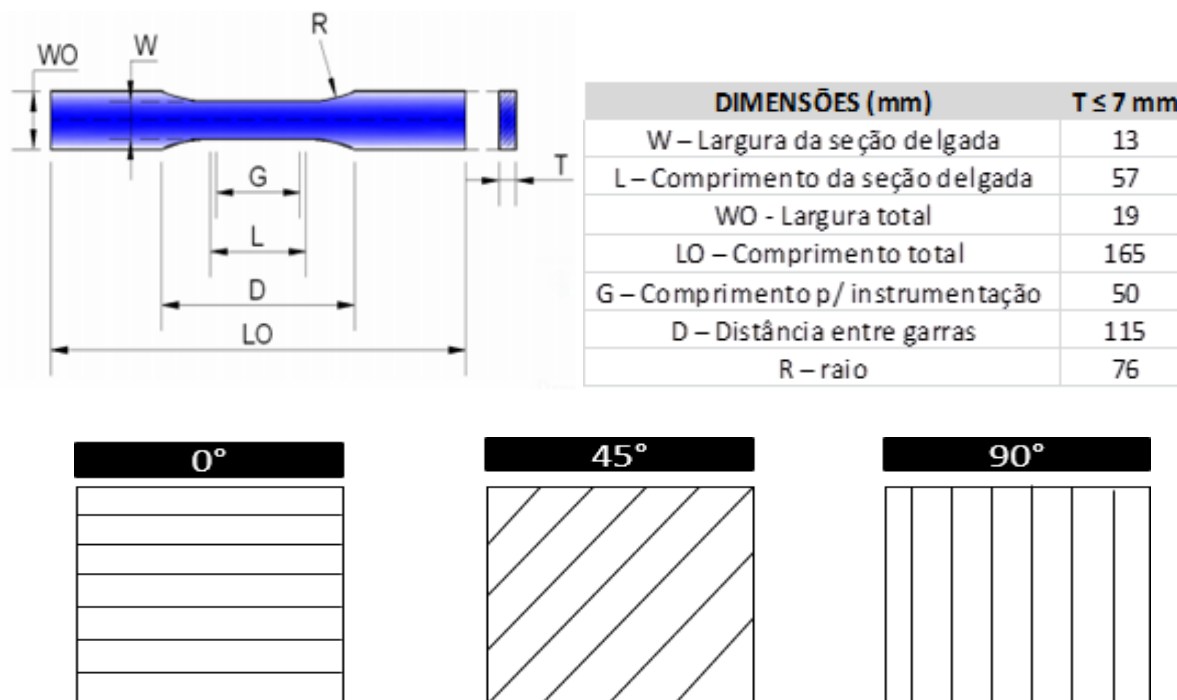


Figura 10 - Corpo de prova com dimensões padronizadas e representação das direções de corte.

### 3.3.6 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

#### 3.3.6.1 RUGOSIDADE

Os parâmetros de rugosidade quantificam os níveis das imperfeições que a superfície apresenta, assim como a orientação das irregularidades. As análises de rugosidade foram

determinadas com o perfilômetro ótico 3D Zygo modelo NewView 7100. Foram medidos os parâmetros abaixo:

Ra - Média aritmética dos valores absolutos de todos os pontos medidos no perfil;

Rq - Média da raiz quadrada dos valores;

Rz - Valor médio das alturas dos cinco picos mais altos e das profundidades dos cinco vales mais profundos;

Rt - Profundidade total da rugosidade;

### 3.3.6.2 MOLHABILIDADE

Medidas de ângulo de contato foram realizadas em um goniômetro FTA 200 (First Angle). Neste equipamento, a imagem da microgota de água destilada depositada sobre a amostra com uma micro seringa foi capturada por uma câmera conectada ao computador. A imagem do perfil da gota foi digitalizada e analisada com o programa dedicado ao tratamento de imagens, o qual calculou o ângulo de contato entre o plano tangente à gota e o plano da superfície da amostra.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TRATAMENTO DE MODIFICAÇÃO POR PLASMA DE Ar

O tratamento com plasma é muito utilizado para a funcionalização de superfícies de materiais poliméricos, visto que é uma técnica muito eficiente. Para este estudo foram realizadas modificações na superfície do PTFE através da técnica Plasma Etching para investigar os efeitos dos tratamentos nas propriedades superficiais e aumentar a quantidade de grupamentos funcionais disponíveis a partir da degradação da superfície.

Na Figura 11 são mostradas as amostras de PTFE após tratamento com plasma.

Observa-se que realmente houve modificação na sua superfície, devido as amostras terem sofrido um amarelecimento.

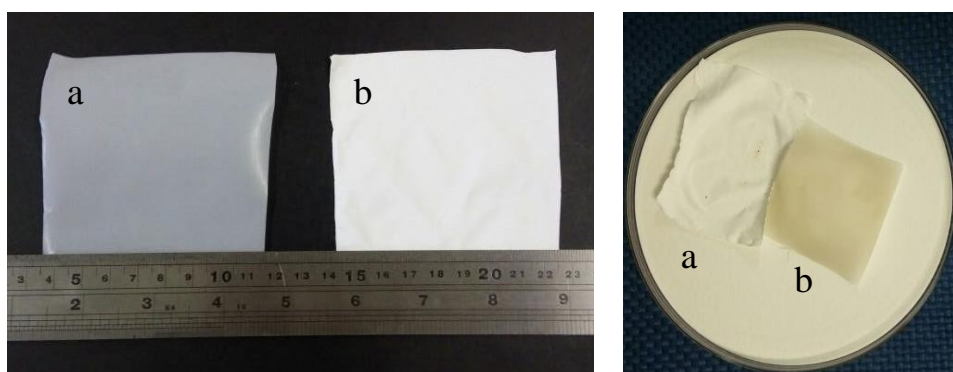


Figura 11 – Amostras de PTFE antes e após o tratamento com plasma a) barreira e b) membrana.

### 4.2 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A análise de EDS da barreira e da membrana indicou ausência de contaminantes superficiais oriundos do processo de fabricação com a presença de carbono e flúor na amostra. Os espectros EDS da membrana (e-PTFE) e da barreira (PTFE laminado) apresentaram resultados semelhantes com a presença de flúor e carbono (Figura 12).

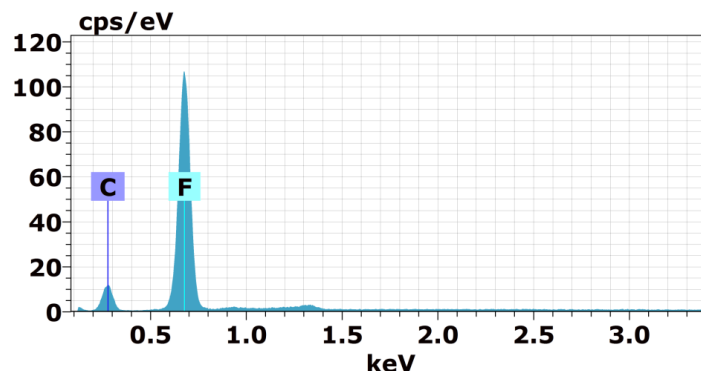


Figura 12 - Espectro de EDS antes do tratamento por plasma de argônio da barreira.

A funcionalização da superfície pode ser realizada utilizando métodos de plasma de gás reativo (por exemplo, Ar, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> e SF<sub>6</sub>). Neste trabalho foi empregado o plasma de Ar. O tratamento foi utilizado para reticular a superfície do polímero, induzir a criação de radicais de oxigênio e a formação de grupamentos funcionais como as hidroxilas e carbonilas (STROBEL et al., 1994 e HANSEN et al., 1966). Com o EDS foi possível confirmar o aparecimento do pico do oxigênio, o qual é indício da formação de grupamentos funcionais (KLEMBERG-SAPIEHA et al., 1992; BEHNISH, 1997; KOGOMA e TURBAN, 1996).

Mostra-se na Tabela 5 as composições químicas semiquantitativas das amostras. Nas Figura 17 e Figura 18 são apresentados os espectros para as amostras da barreira e membrana, respectivamente.

**Tabela 5 – Composição química semiquantitativa determinada com EDS.**

Amostras	Percentuais em peso		
	C	O	F
Membrana sem tratamento	40,2	-	59,8
Membrana plasma Ar (4 min)	38,64	5,21	56,15
Membrana plasma Ar (7 min)	28,34	13,1	58,55
Membrana plasma Ar (10 min)	19,02	12,39	68,59
Barreira sem tratamento	43	-	57
Barreira plasma Ar (4 min)	40,59	1,76	57,65
Barreira plasma Ar (7 min)	38,54	4,79	56,67
Barreira plasma Ar (10 min)	30,94	6,65	62,41

Nos espectros mostrados na Figura 13, pode-se observar a presença do pico de alumínio. Este resultado pode ser associado a contaminação das amostras ao fato que durante o tratamento com plasma a membrana e a barreira sob um porta amostra de alumínio, o que pode promover a contaminação possibilitando a contaminação de algumas amostras. A análise foi efetuada fragmentos cortados das amostras tratadas.

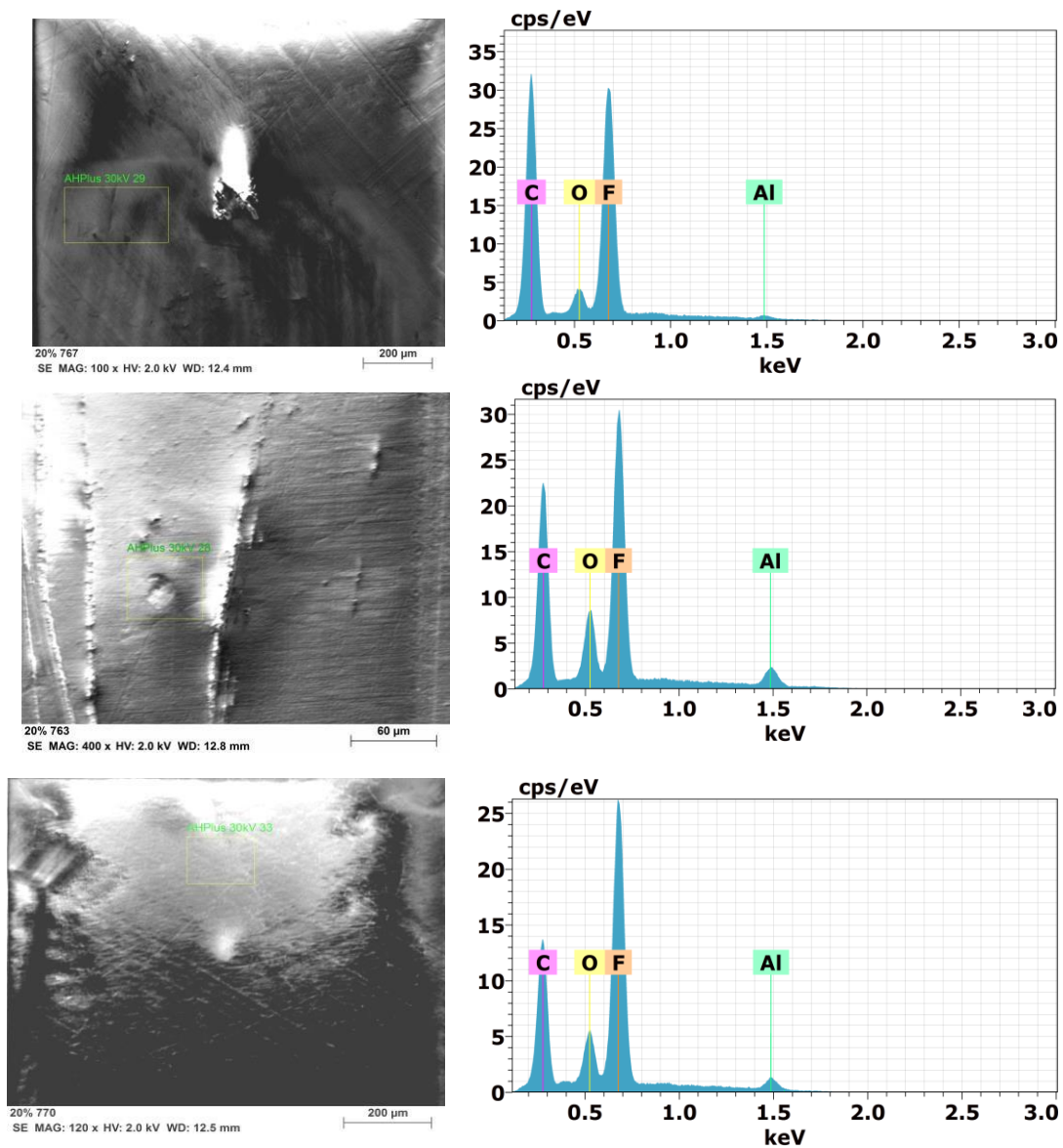
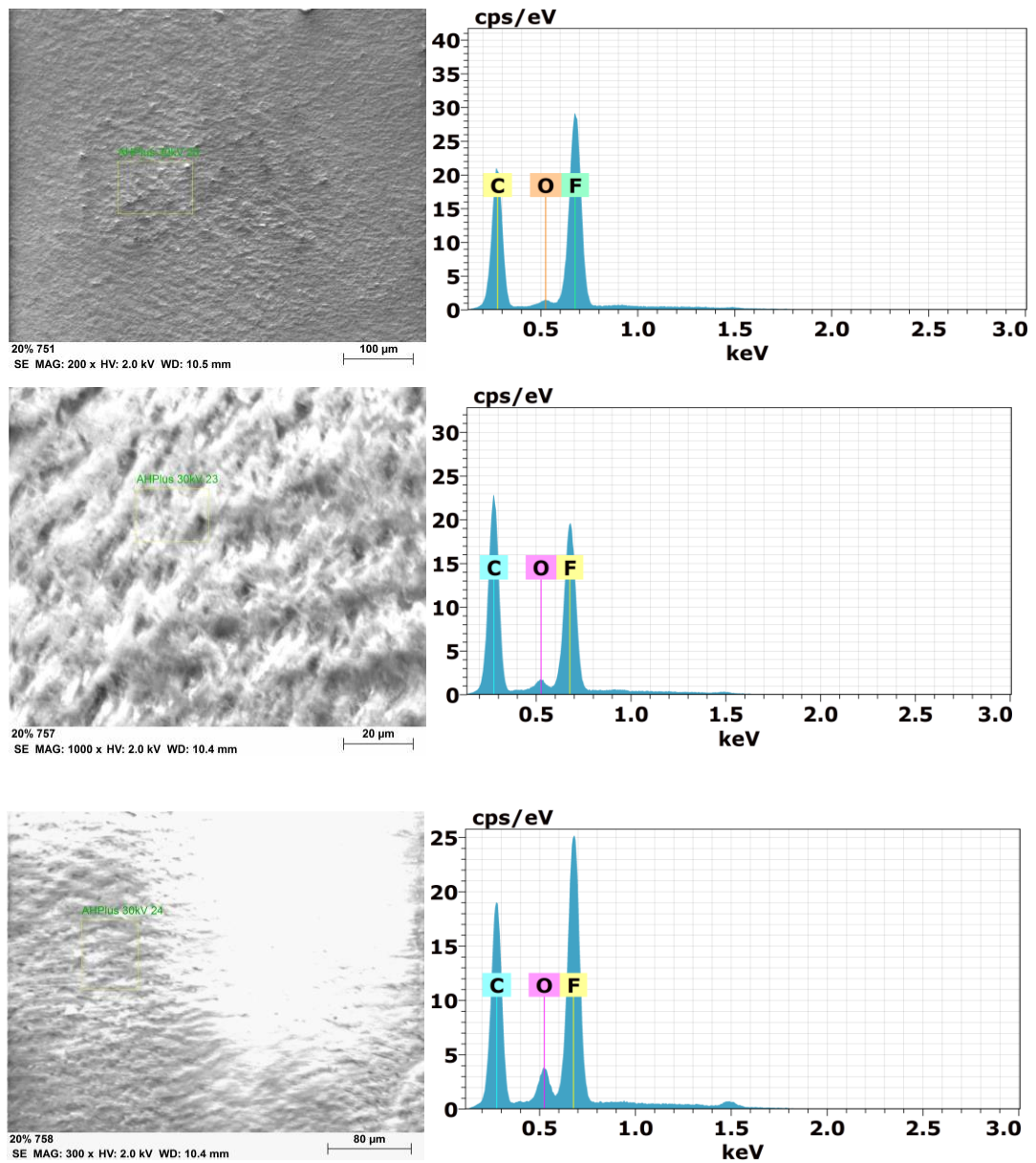


Figura 13 - Espectro obtido com EDS. Amostra PTFE laminado (barreira) após a exposição ao plasma de Ar: a) 4 minutos; b) 7 minutos; c) 10 minutos.



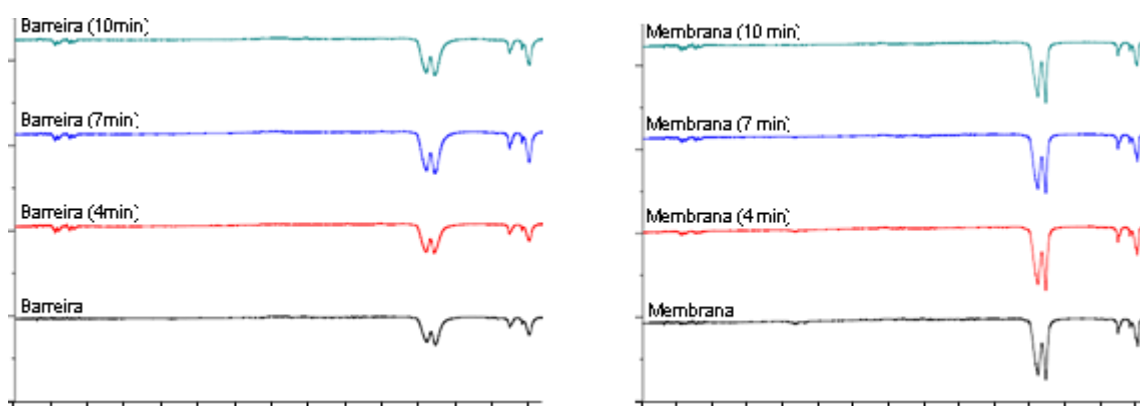
**Figura 14 - Espectro obtido com EDS. Amostra e-PTFE (membrana) após a exposição ao plasma de Ar: a) 4 minutos; c) 7 minutos; d) 10 minutos.**

### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nos espectros obtidos por FTIR-ATR das amostras (Figura 15) pode ser observar uma banda na faixa de  $1261\text{ cm}^{-1}$  bastante intensa indicando o alongamento assimétrico da ligação

C-F. Esta forma é característica de absorção por efeito vibracional de estiramento para ligações carbono-flúor em compostos polifluorados ( $=CF_2$ ). A banda na faixa de  $1215\text{ cm}^{-1}$  indica o alongamento simétrico C-F, a qual também é característica de absorção por efeito vibracional de estiramento para ligações monofluoradas ( $\equiv CF$ ). Estas duas bandas são típicas para o PTFE. Os outros picos situados em ondas inferiores ( $505\text{ cm}^{-1}$ ,  $562\text{ cm}^{-1}$  e  $699\text{ cm}^{-1}$ ) são correspondentes aos picos de PTFE encontrados na literatura (FAZULLIN, 2015). Ainda em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  pode se observar o surgimento de carbonilas devido a reticulação e quebra de cadeia.

A comparação dos espectros da barreira (PTFE laminado) e da membrana (e-PTFE) permitiu identificar a natureza dos polímeros que apresentam composição química característica do PTFE (Figura 15).



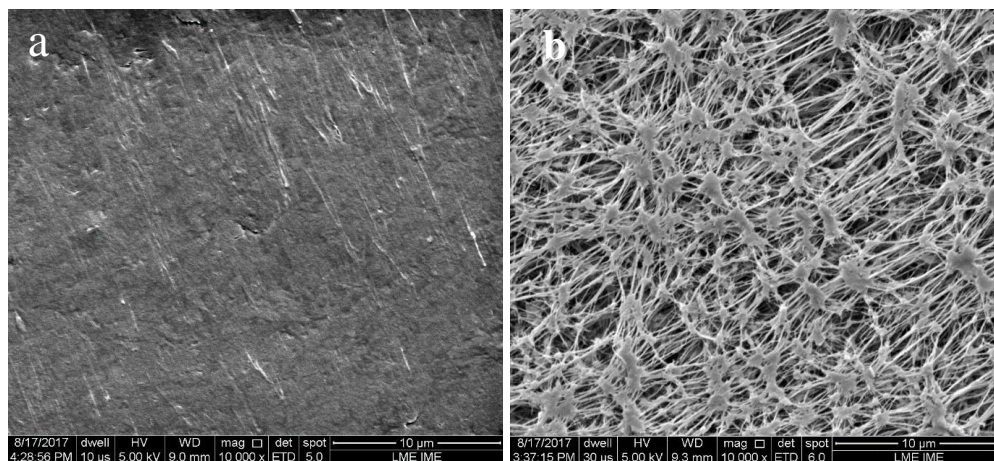
**Figura 15 - Espectro de FTIR-ATR antes e após exposição ao plasma de Ar: (a) barreira (PTFE laminado) (b) membrana (PTFE expandido).**

Nos espectros das amostras após tratamento com plasma de Ar, foi identificada uma banda diferente que aparece na região de número de onda de  $3700\text{-}3540\text{ cm}^{-1}$  com intensidade fraca. Este resultado pode ser associado ao efeito vibracional por estiramento da ligação -OH em espécies monoméricas identificado em ambas as amostras. Estes resultados corroboram com as análises de EDS, pois esta técnica apontou para a presença do elemento químico oxigênio, evidenciando rastros de hidroxilas nas amostras analisadas.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

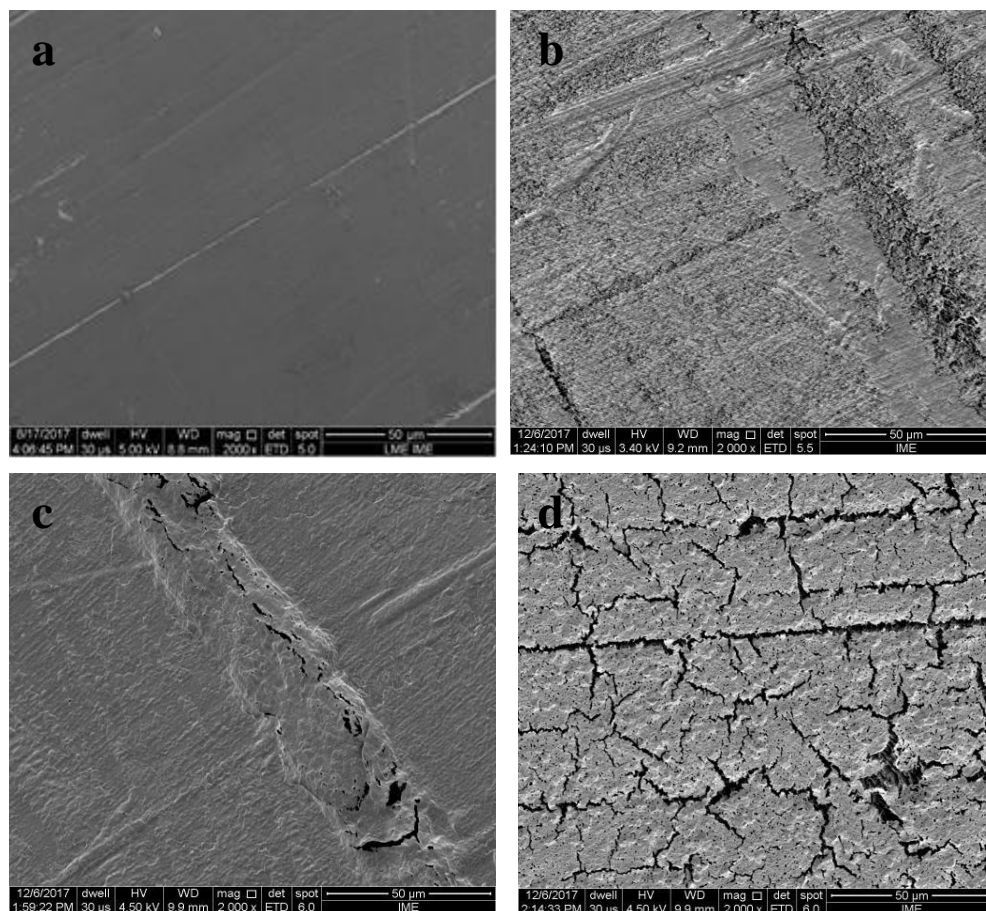
Na análise do material por microscopia eletrônica foi possível observar morfologias diferentes das amostras (Figura 16). A barreira é mais lisa e possui menor porosidade que a membrana (e-PTFE). Esta característica pode induzir comportamento diferente na cavidade oral. Na figura 16b, pode-se observar a presença de nódulos interconectados por material fibroso.





**Figura 16 - Microestrutura das amostras de e-PTFE antes de tratamento por plasma: (a) barreira (PTFE laminado) (b) membrana (PTFE expandido). Aumento 10.000X.**

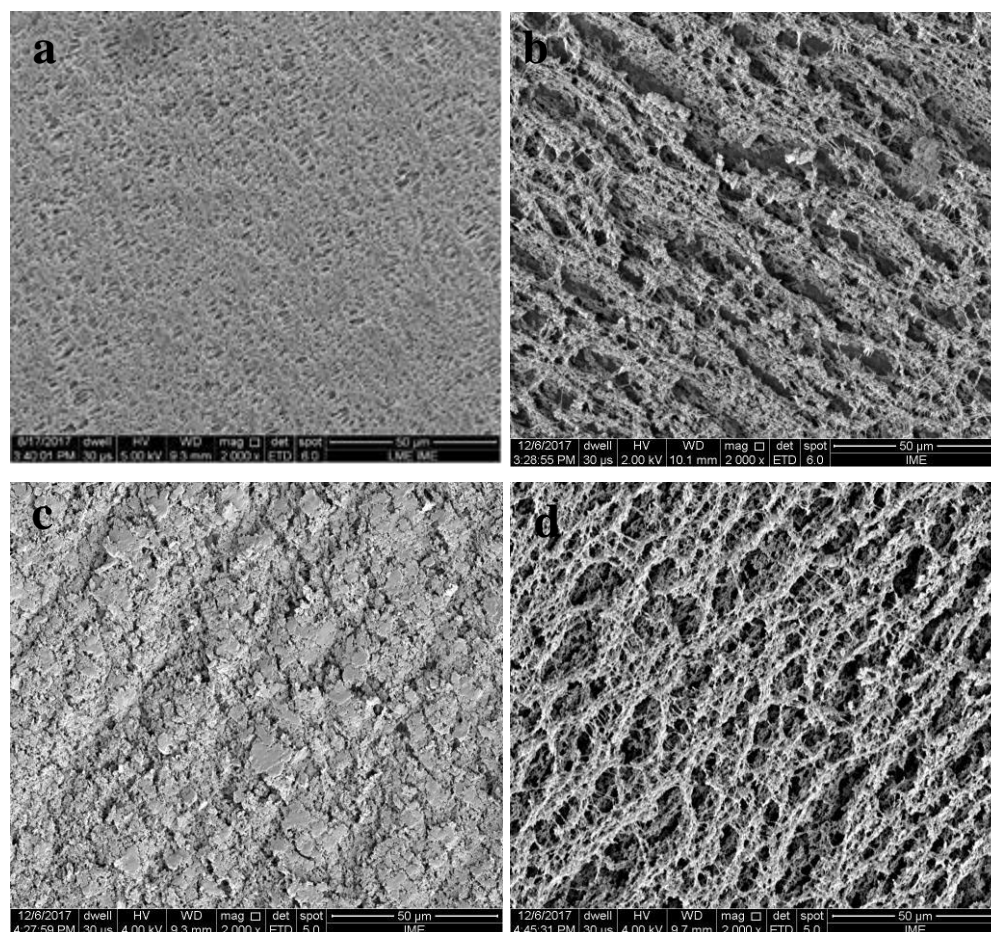
Também foram avaliadas as microestruturas após Plasma Etching com gás de argônio com tempos de exposição de 4, 7 e 10 minutos (Figura 17 e 18). O objetivo foi verificar possíveis mudanças na morfologia da superfície devido ao tratamento com plasma.



**Figura 17 – Morfologia das amostras de PTFE laminado (barreira) antes e após o tratamento com plasma. a) sem tratamento; b) após Plasma Etching/4min; c) após Plasma Etching/7min; d) após Plasma Etching/10min. Aumento 2.000X**

Na Figura 17 observa-se a morfologia da superfície do PTFE laminado (barreira) foi modificada, com a formação de sulcos e ranhuras que aumentaram com o tempo de exposição ao plasma de Ar. A partir destas imagens se confirma que a técnica de plasma Etcher com gás de argônio é satisfatória, pois ocorreu a modificação da topografia da amostra, o que sugere o ataque o ataque aos átomos de flúor presente no polímero. Neste caso, o PTFE laminado (barreira) também apresenta aspecto de maior rugosidade.

Na Figura 18, pode-se observar na membrana (e-PTFE) a presença de maior porosidade do PTFE com o aumento do tempo de exposição ao plasma. Notam-se também os nódulos interconectados por fibras do material. Estas fibras estão dispostas em maior quantidade no sentido longitudinal. A membrana também apresenta superfície mais rugosa.



**Figura 18 - Morfologia das amostras de e-PTFE (membrana) antes e após o tratamento com plasma. a) sem tratamento; b) após Plasma Etching/4min; c) após Plasma Etching/7min; d) após Plasma Etching/10min. Aumento 2.000X.**

Após tratamento com plasma, foi verificado que tanto a barreira quanto a membrana apresentaram mudanças na sua morfologia, podendo visualizar melhor a presença de nódulos de PTFE conectados por fibras de PTFE, principalmente na membrana.

#### 4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

Ao comparar os difratogramas é possível observar maior número de reflexões para a amostra da barreira. Os difratogramas obtidos são semelhantes aos disponíveis na literatura, os quais exibem os padrões do PTFE com estrutura hexagonal observados por Chandra (2008).

O pico de maior intensidade ocorreu para  $2\theta = 18^\circ$  representado pelo plano (100) do cristal hexagonal. Outros picos com menores intensidades foram observados na angulação  $31^\circ$ ,  $37^\circ$ , e  $41^\circ$  graus. Mostra-se na Figura 19 os perfis obtidos.

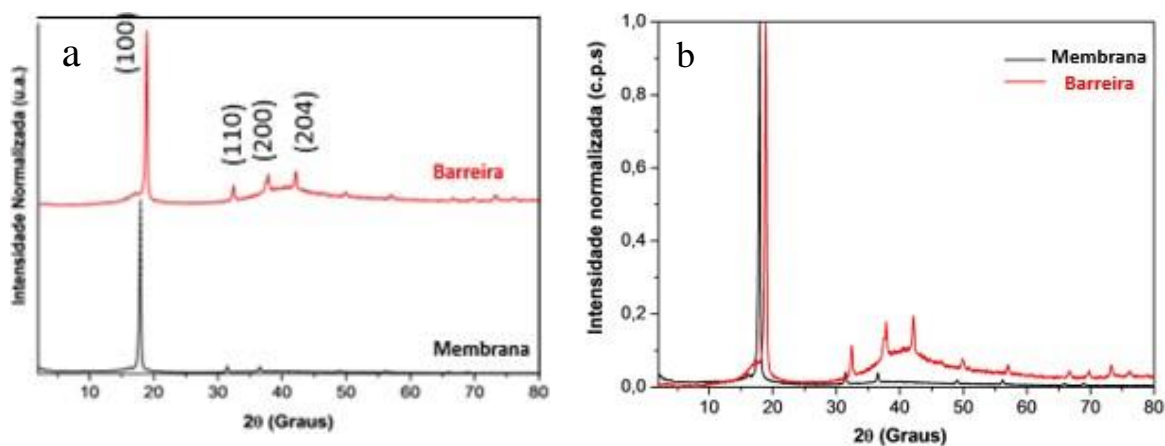


Figura 19 - Perfis de difração de Raios-X: a) amostra de PTFE barreira e membrana; b) comparação dos difratogramas das amostras.

Comparando-se os difratogramas, observa-se na Figura 19b que há deslocamento entre os picos das amostras. Esse deslocamento pode estar associado ao tamanho dos cristais, o que foi confirmado pelo DSC.

Ao se analisar a cristalinidade das amostras observamos um maior percentual para a amostra de membrana (e-PTFE). Este resultado era esperado visto que na expansão de PTFE há o tracionamento do material que causa uma orientação das cadeias e aumento da cristalinidade.

Mostra-se na Figura 20 os difratogramas das duas amostras após exposição ao plasma durante 4, 7 e 10 minutos. Observa-se que todas as amostras de PTFE, após a exposição ao plasma apresentaram pico intenso em  $2\theta$  próximo a  $18^\circ$ , indicando a presença do plano de rede (100). A forma do espectro no lado esquerdo está associada a algumas ordens de curto alcance do PTFE amorfo (ŚCIGAŁA e WLOCHOWICZ, 1989).

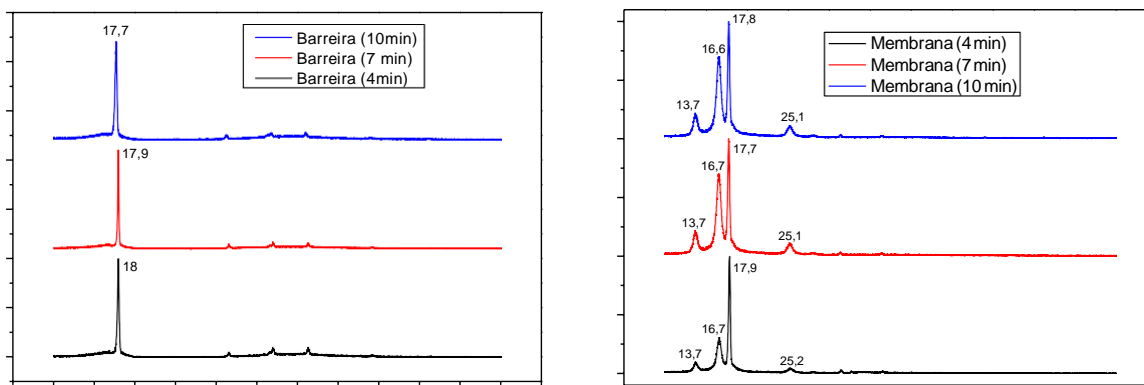


Figura 20 – Difratomogramas das amostras após exposição ao plasma etching (4, 7 e 10 minutos).

A proporção da área do pico cristalino e a área total do pico em torno de 18° foram usadas para calcular a cristalinidade das amostras de PTFE. Após o tratamento por plasma houve o surgimento de picos em 13,7° e 16,7. O cálculo da cristalinidade é feito pela deconvolução dos picos. Os resultados são apresentados na Tabela 7, juntamente com os resultados medidos durante análise de DSC.

Tabela 6- Cálculo da cristalinidade utilizando as técnicas de DRX e DSC.

Amostras	(100) Posição do pico (°)	Cristalinidade por DRX (%)	Cristalinidade por DSC (%)
Membrana sem tratamento	17,8	51	42
Membrana plasmaAr (4 min)	17,8	27	21,40
Membrana plasmaAr (7 min)	17,7	33	25,80
Membrana plasmaAr (10 min)	17,9	45	38,98
Barreira sem tratamento	18,0	35	22
Barreira plasma Ar (4 min)	17,7	47	42,23
Barreira plasma Ar (7 min)	17,9	35	28,85
Barreira plasma Ar (10 min)	18,00	34	27,68

A cristalinidade da barreira (PTFE laminado) aumentou após os primeiros minutos de exposição do material ao plasma de Ar. Esse aumento ocorre pois inicialmente o plasma degrada a fase amorfa, a fase mais suscetível a degradação. Neste momento há um aumento relativo da



cristalinidade. Com o aumento do tempo de exposição o material foi se tornando menos cristalino. Nas amostras barreira expostas por 7 e 10 minutos houve a redução da cristalinidade, esta tendendo ao valor inicial da amostra sem tratamento. Isto ocorre devido a perda da massa molar. Enquanto na membrana e-PTFE ocorreu justamente o oposto; a cristalinidade diminuiu fortemente após quatro minutos e então aumentou gradativamente conforme o tempo de exposição. A causa desse efeito está relacionada a reticulação do material que aumentou, o que gerou uma maior estabilidade térmica e cristalina. A cristalinidade inicialmente foi reduzida pois o tratamento de plasma fez a degradação mais facilmente da membrana em virtude da espessura destas amostras.

#### 4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Mostra-se na Figura 21a as curvas de perda relativa de massa da membrana e da barreira. No ponto de Tonset, temperatura que ocorre a inflexão, inicia-se a degradação do material. Na Figura 21b mostra-se em detalhe a região de inflexão da curva. As amostras dos dois materiais sofreram perda de massa em temperatura elevada, por volta de Tonset = 520° (barreira) e Tonset = 527° (membrana).

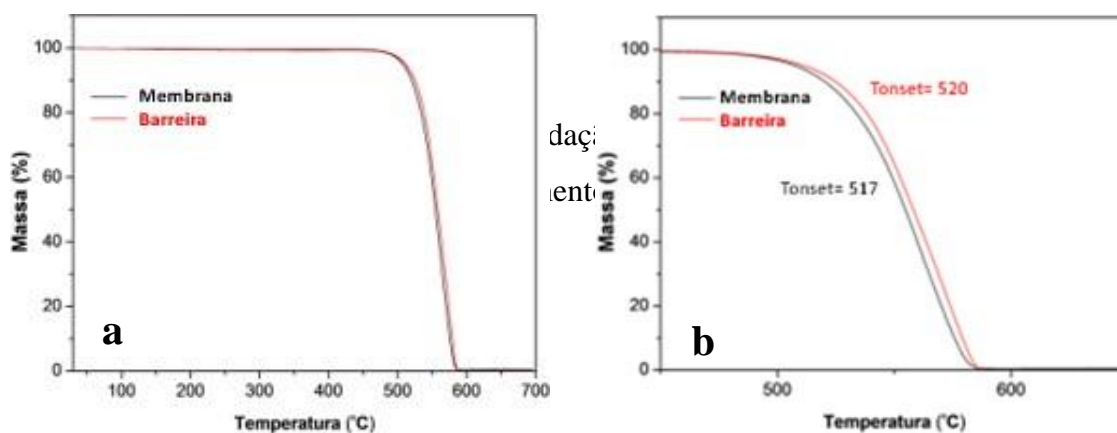
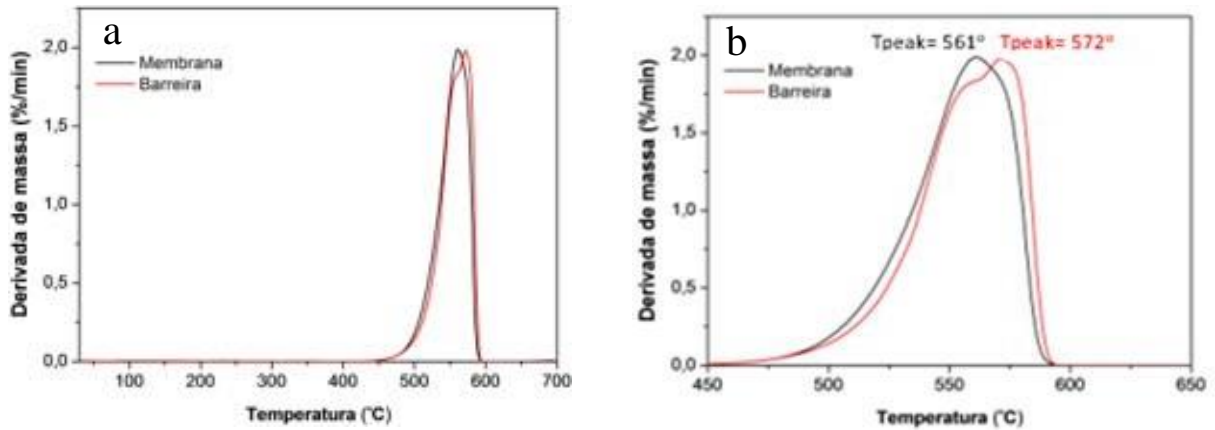


Figura 21 - Perfil dos eventos de degradação das amostras: a) termograma completo; b) aumento da região do ponto de Tonset.

É possível afirmar que a membrana e a barreira degradam em um único evento de perda. A barreira apresenta uma maior estabilidade térmica comparado com a membrana.

Na Figura 22 é mostrada a derivada em comparação com a curva normal. Após ter sido feito a derivada a diferença entre os picos pode ser melhor visualizada.



**Figura 22 - Derivada da análise de TGA da membrana e barreira: a) Termograma completo; b) Zoom do pico das derivadas da membrana e barreira.**

A alteração da maior parte do material acontece em diferentes temperaturas: 561°C e 572°C para a membrana e barreira, respectivamente. O TGA confirmou que a reticulação ocorreu. A diferença pode estar associada à amostra barreira ter reticulado mais que a amostra membrana.

O material apresenta perda de estabilidade térmica quando a temperatura é próxima das temperaturas dos picos: 561°C para membrana e 572 °C para barreira(Figura 22b). A maior estabilidade térmica era esperada porque a energia de ligação C-F é maior e possui alta energia de interação entre as cadeias.

Mostra-se na Figura 23 as curvas das análises de TGA das amostras após tratamento com Plasma de argônio.

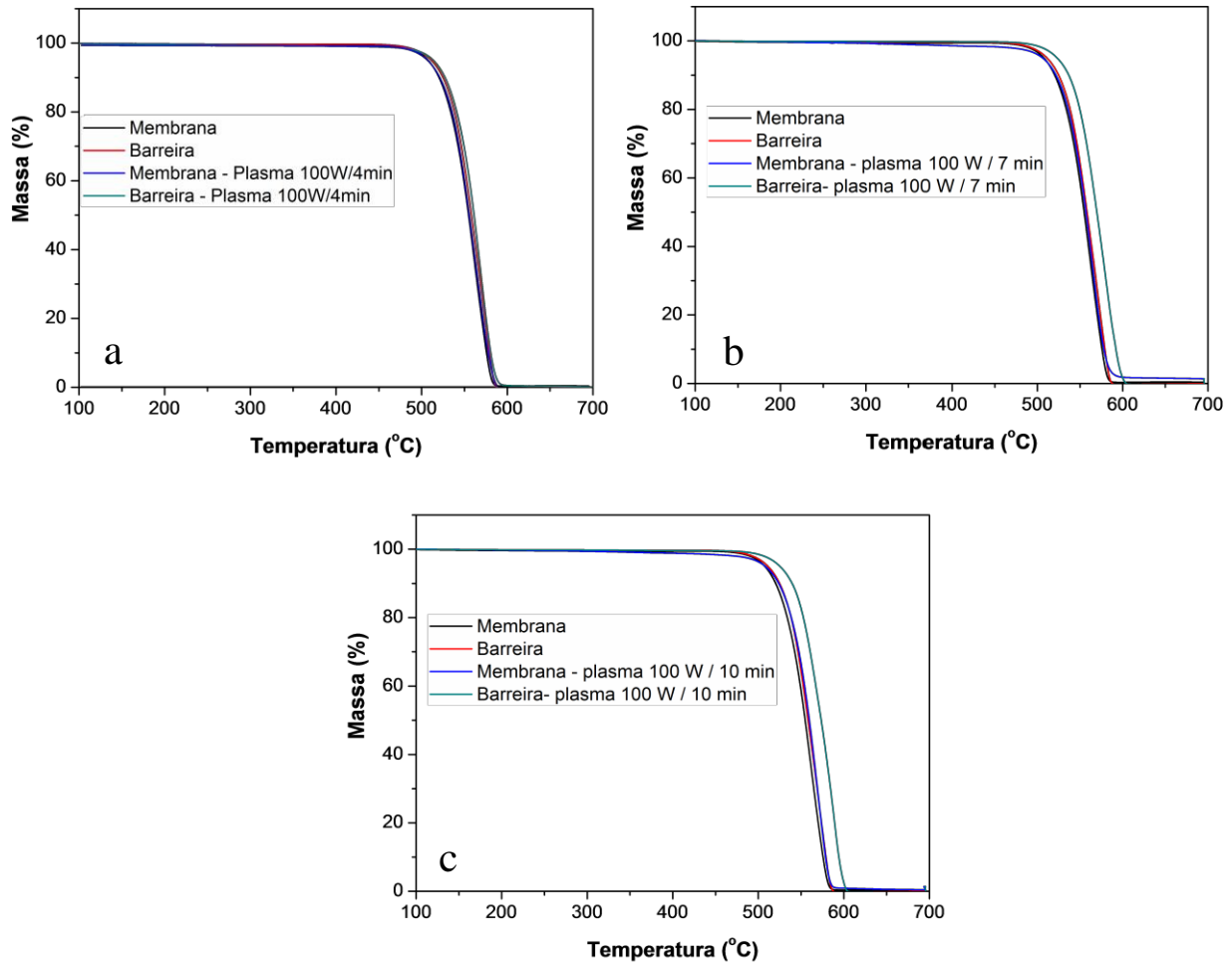


Figura 23 – Termograma das amostras de e-PTFE após exposição ao plasma de argônio: a) após 4 minutos; b) após 7 minutos; c) após 10 minutos.

Tabela 7- Temperatura inicial ( $T_{onset}$ ) e temperature máxima ( $T_{peak}$ ) da membrana e barreira com diferentes tempos de exposição ao plasma.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)
Membrana	517	561
Membrana 4min	516	560
Membrana 7 min	516	565
Membrana10 min	520	568
Barreira	520	572
Barreira 4 min	521	570
Barreira 7 min	527	580
Barreira 10 min	530	587

Todas as amostras, antes e depois de serem submetidas ao tratamento de plasma apresentaram alta estabilidade térmica. Foi observado que a barreira após o tratamento de plasma apresentou um deslocamento para temperaturas maiores da curva de TGA que foi crescente conforme o tempo de exposição. Florin et.al descreve que essa mudança de estabilidade térmica se dá por eliminação de impurezas, reticulação do material e inclusões de estruturas na cadeia polimérica.

#### 4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A partir da análise de DSC foi possível observar que a membrana apresenta cristalinidade em torno de 42% enquanto a barreira apresenta 22%, como recebidas. Estes resultados corroboraram com os valores de cristalinidade encontrados no XRD, que são de 51% de cristalinidade para a membrana e 35% para a barreira.

A largura dos picos indica a homogeneidade dos cristais da amostra. Inicialmente, há a fusão dos cristais menores e imperfeitos e em temperaturas mais altas ocorre a fusão dos cristais mais perfeitos de maiores dimensões.

A membrana e a barreira possuem diferença na entalpia de fusão cristalina, principalmente quanto à largura do pico. A barreira apresenta maior homogeneidade cristalina. No espectro da membrana se observa uma maior largura do pico, indicando heterogeneidade maior dos cristais (Figura 24). A membrana apresenta um valor diferente em relação à cristalinidade, o qual pode ser associado ao tipo de processamento utilizado (estiramento) para sua confecção, que induziu a formação de um material com distintas morfologias.

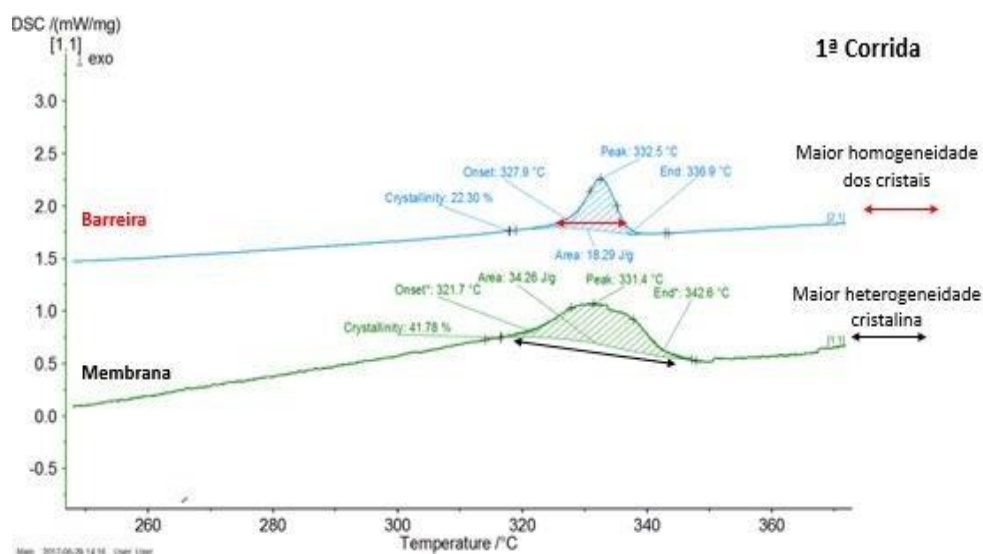


Figura 24 – Resultados obtidos para a primeira corrida na análise DSC.



Na segunda corrida, não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). As curvas obtidas não apresentaram diferença em relação à primeira corrida. Assim, foi realizada uma terceira corrida, que mostrou as características inerentes ao e-PTFE. A terceira corrida é mostrada na Figura 25. Pode-se observar que a largura do pico, a intensidade e a cristalinidade são semelhantes. A cristalinidade intrínseca é cerca de 15%. Estes resultados semelhantes indicam que são materiais iguais.

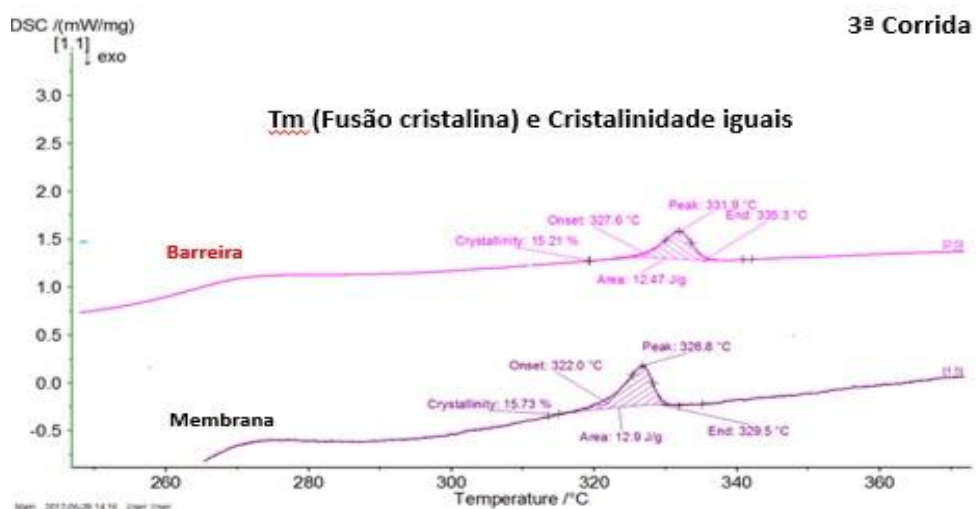
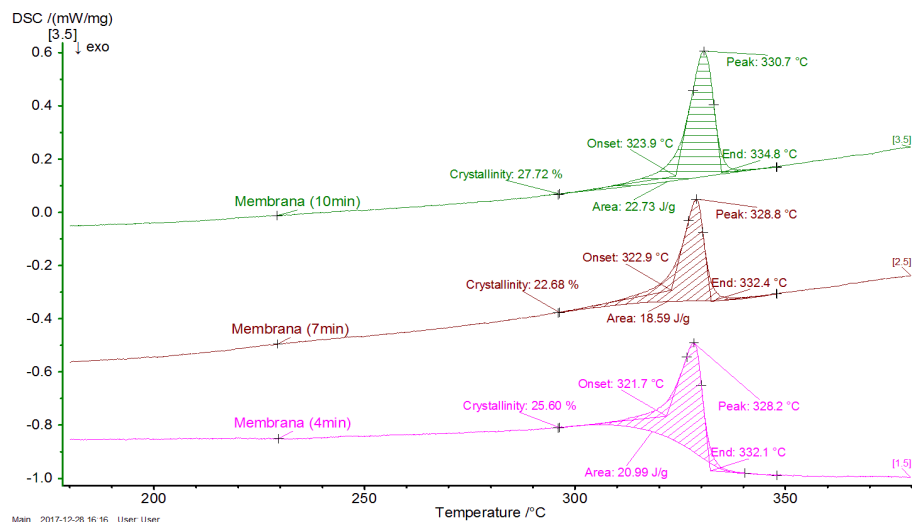
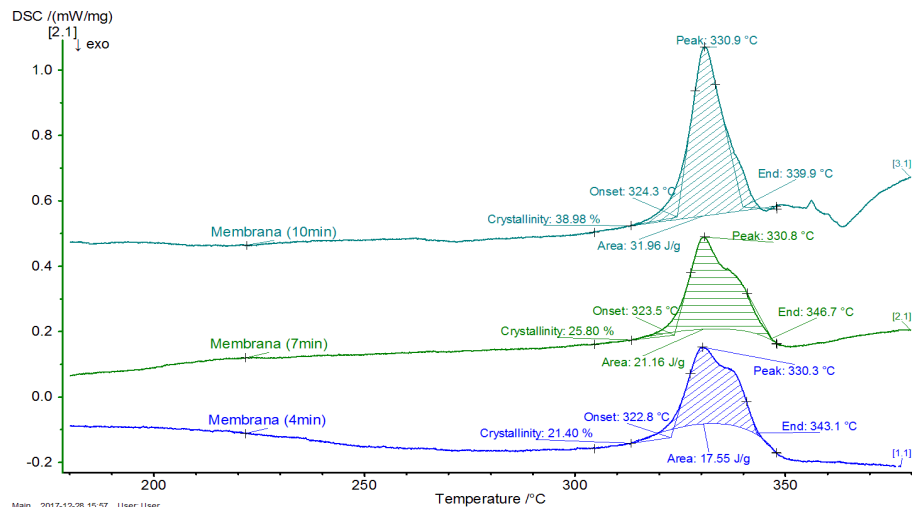


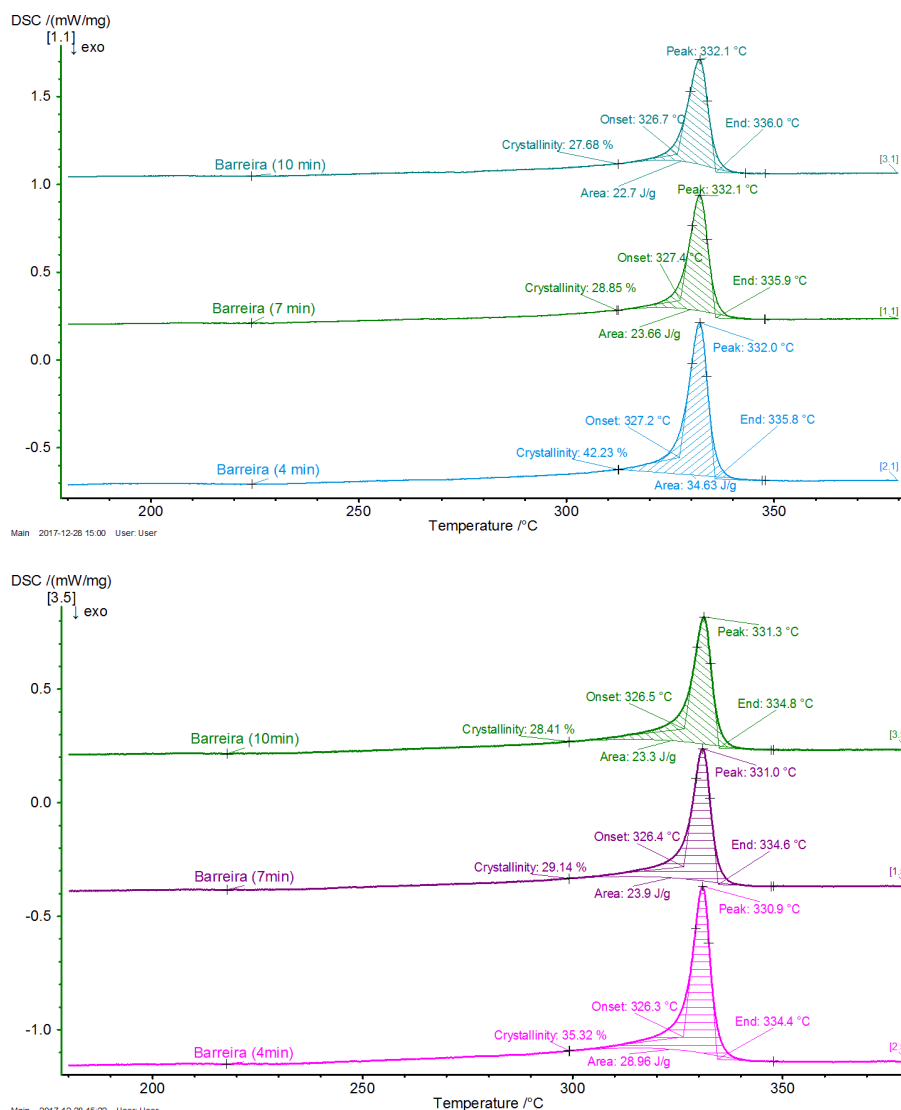
Figura 25 – Resultados obtidos para a terceira corrida na análise DSC.

Nas Figura 26 e Figura 27 são apresentados os resultados de teor de cristalinidade e da temperatura de fusão cristalina do primeiro e segundo aquecimentos das amostras da barreira e membrana, respectivamente. Após o tratamento com plasma em diferentes tempos de exposição. Observa-se nos termogramas que a  $T_m$  não foi alterada com o tratamento da superfície. Mesmo após o tratamento com plasma, as amostras também apresentaram diferença na entalpia de fusão, indicando maior homogeneidade no tamanho dos cristais na barreira em comparação à membrana.



**Figura 26 – Resultados obtidos da primeira e terceira corrida na análise de DSC da amostra Membrana após tratamento com plasma.**

Pode-se observar nas análises de DSC da membrana (Figura 26), após exposição ao plasma, houve o aumento da modificação de superfície, indicando uma tendência linear de aumento da cristalinidade. Isto corrobora com o resultado do XRD, pois nota-se que na membrana houve uma tendência ao aumento da cristalinidade do material, pois surgiram novos picos e os picos já existentes apareceram com maior intensidade.



**Figura 27 – Curvas obtidas na primeira e terceira corrida na análise de DSC da amostra da barreira após tratamento com plasma.**

No caso da barreira (Figura 27), por ela já possuir uma menor cristalinidade sem o tratamento, verifica-se que é um material predominantemente amorfo, portanto sofre maior mudança por exposição ao plasma. Verifica-se que a cristalinidade aumentou após exposição ao plasma (4 minutos) e foi reduzindo nos tempos mais longos (7 e 10 minutos), confirmando a degradação inicial da fase amorfa do polímero. Quando a superfície do material é modificada, inicialmente tem-se um aumento relativo da cristalinidade com o aumento do tempo de exposição ao plasma, caracterizado pela diminuição da fase amorfa. Porém, verifica-se de maneira geral a diminuição da cristalinidade, indicando a quebra dos cristais durante a modificação da superfície.

#### 4.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

As imagens das amostras após os testes de tração são mostradas nas Figuras 28 e 29. As curvas obtidas são mostradas nas Figuras 30 e 31.

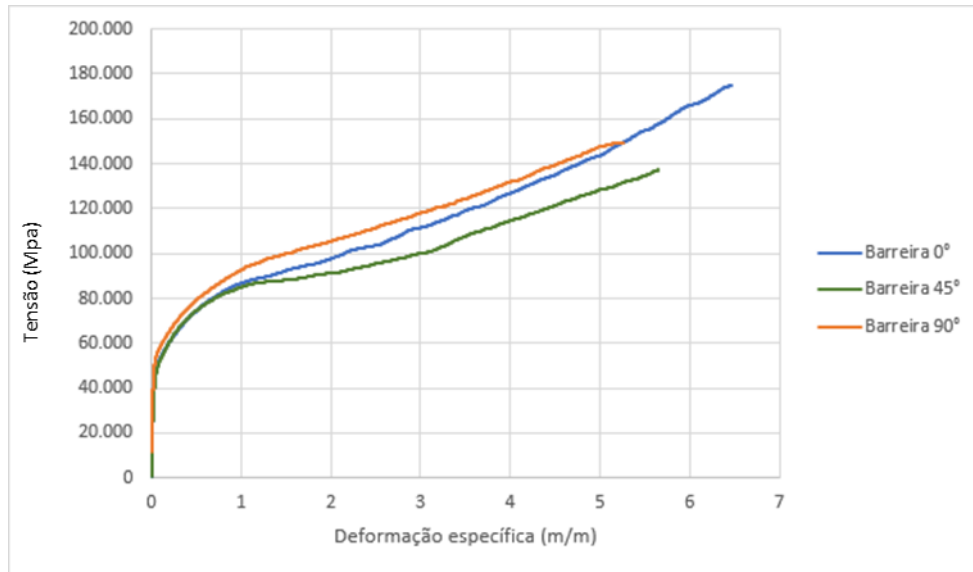


**Figura 28 - Grupo de amostras do PTFE laminado (barreira) após os ensaios de tração.**



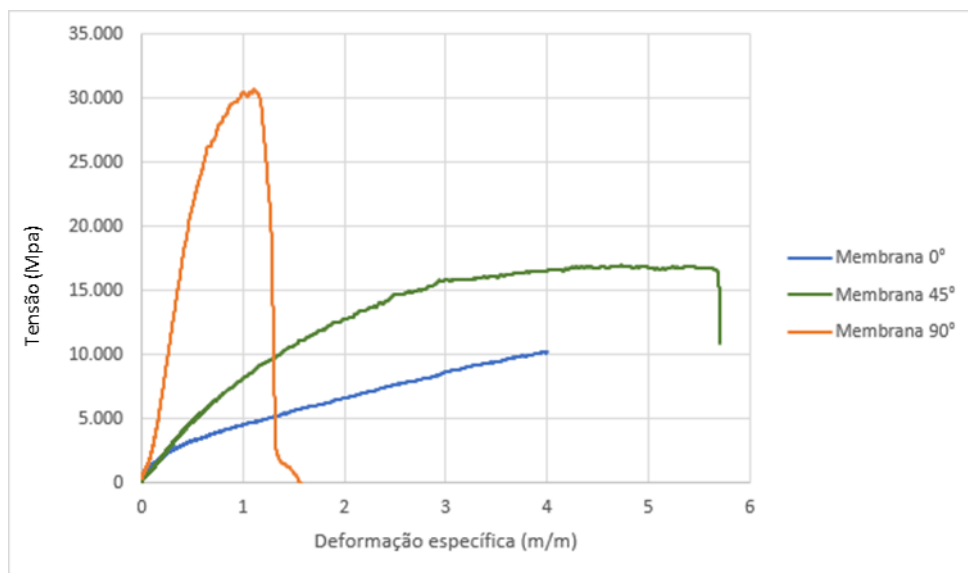
**Figura 29 - Grupo de amostras do e-PTFE (membrana) após os ensaios de tração.**

As curvas obtidas nos ensaios de tração (Figura 30 e Figura 31) mostram que a região de deformação elástica é pequena. Nesta região de carregamento, as interações intermoleculares das cadeias sofrem o estiramento, mas não são desfeitas e nem perdem a capacidade de retornar às posições iniciais por serem interações fortes (C-F). Ao atingir a região de deformação plástica, o estiramento induz o escoamento das cadeias. Nesta região já não existe interação nem energia suficiente para que o polímero retorne à forma inicial. Após esta etapa, atinge-se o limite de escoamento e há o rompimento do corpo de prova.



**Figura 30 – Gráfico tensão vs deformação da amostra barreira com cortes de 0, 45 e 90°.**

Na Figura 30, observa-se que a direção de corte das amostras não influenciou no comportamento mecânico da amostra barreira, exceto o corpo de prova com corte a 0° que apresentou maior resistência à deformação. Isto ocorreu em função do corte ter sido feito na direção das fibras do PTFE (sentido longitudinal).



**Figura 31- Gráfico tensão x deformação da membrana com cortes de 0, 45 e 90°.**

Na Figura 31, o comportamento mecânico da amostra membrana apresentou mudanças significativas com as direções de corte. O módulo de elasticidade foi maior na amostra com corte a 90° (direção transversal), pois as fibras nesta direção promovem uma maior resistência

ao estiramento. Porém, esta amostra apresentou deformação plástica com baixa tensão. A maior deformação para a ruptura foi a amostra com corte a 45°, indicando que esta amostra é mais dúctil. O corpo de prova mais frágil foi com corte a 90°. Observa-se nesta curva que a amostra apresentou pequena deformação plástica e maior módulo elástico.

A resistência à tração depende da direção de alinhamento das fibras. As amostras tracionadas na mesma direção de alinhamento das fibras apresentam maior ductilidade. No entanto, ao ser tracionada no sentido transversal o material se rompe mais fácil. A cadeia do polímero fica esticada.

#### 4.9 RUGOSIDADE

Para verificar a influência dos tratamentos na morfologia da superfície das amostras, foram realizados ensaios de rugosidade. Os resultados das análises das amostras de PTFE podem ser mostrados nas Tabelas 8 e 9. Estes ensaios foram realizados com as amostras após exposição de plasma de Ar.

**Tabela 8 – Rugosidade da membrana antes e após exposição ao plasma.**

<b>Amostra</b>	<b>Média Ra (µm)</b>	<b>Valor Mínimo Ra (µm)</b>	<b>Valor Máximo Ra (µm)</b>	<b>Desvio Ra (µm)</b>
sem tratamento	1,00	0,78	1,22	0,19
após plasma 4 min	1,26	1,17	1,36	0,18
após plasma 7 min	1,61	1,19	2,31	0,41
após plasma 10 min	2,73	2,53	3,15	0,62

**Tabela 9 – Rugosidade da barreira antes e após exposição ao plasma.**

<b>Amostra</b>	<b>Média Ra (µm)</b>	<b>Valor Mínimo Ra (µm)</b>	<b>Valor Máximo Ra (µm)</b>	<b>Desvio Ra (µm)</b>
sem tratamento	0,30	0,24	0,35	0,05
após plasma 4 min	0,73	0,65	0,77	0,12
após plasma 7 min	0,89	0,77	0,91	0,41
após plasma 10 min	1,00	0,95	1,16	0,25

A partir destes resultados pode-se comprovar que a membrana tem maior rugosidade que a barreira. A rugosidade Ra do PTFE como recebido com rugosidade Ra 0,300  $\mu\text{m}$  é comparável ao aço polido que apresenta faixa de rugosidade de 0,4 a 0,05  $\mu\text{m}$  (AGOSTINHO et al., 2004).

Com estes resultados pode-se verificar que o tratamento da superfície com plasma apresentou aumento na rugosidade do material. A exposição ao plasma induziu mudanças na morfologia da superfície da membrana e barreira.

## 5.0 MOLHABILIDADE

As interações entre a superfície e o líquido são influenciadas pela forma de como a gota de um líquido se acomoda sobre esta superfície. Na interação entre moléculas na fase líquida com moléculas de um gás há um equilíbrio dinâmico. A diferença de densidades das duas fases é determinada pelas interações intermoleculares. No vapor os átomos e as moléculas estarão dispersos em virtude da alta energia que carregam. Na fase líquida as moléculas estarão próximas face às por forças entre moléculas vizinhas em todas as direções.

A energia superficial ou tensão interfacial é determinada pela diferença de energia existente entre as moléculas da interface e as moléculas do interior. A molécula que se localiza na camada superficial é atraída para o interior do líquido. Esta força exercida pelo interior é chamada de força de coesão. Portanto, a região da interface, será sempre a região com maior tensão e assim maior energia que no interior do líquido.

Através da medida de ângulo entre a gota de um líquido e uma superfície sólida é possível analisar as interações. O ângulo formado entre a tangente de uma gota do líquido e o plano da superfície onde se encontra a gota é chamado de ângulo de contato.

Embora as ligações C-F no PTFE sejam polares, a eletronegatividade do flúor repulsa os átomos de oxigênio presente na água, também bastante eletronegativos, com força maior que atrai os átomos de hidrogênio da molécula. A força de coesão da água é maior que a força de adesão da superfície. Assim, a interação entre a água e o PTFE é fraca e este é um material extremamente hidrofóbico.

Na análise de ângulo de contato, pode-se verificar que as duas amostras são hidrofóbicas (Figura 37). Porém, na amostra barreira o ângulo é menor, indicando maior molhabilidade da superfície.

De acordo com a literatura, nos tratamentos com plasma, a superfície do PTFE torna-se mais hidrofóbica, principalmente no tratamento com gás de argônio (POMIN, 2011;

VANDENCASTEELE et al., 2008). Este aumento da molhabilidade e a consequente diminuição no valor do ângulo de contato após o tratamento torna a amostra de PTFE mais polar, o que indica a redução de flúor na sua superfície e modificação da superfície do material (WILSON et al., 2001).

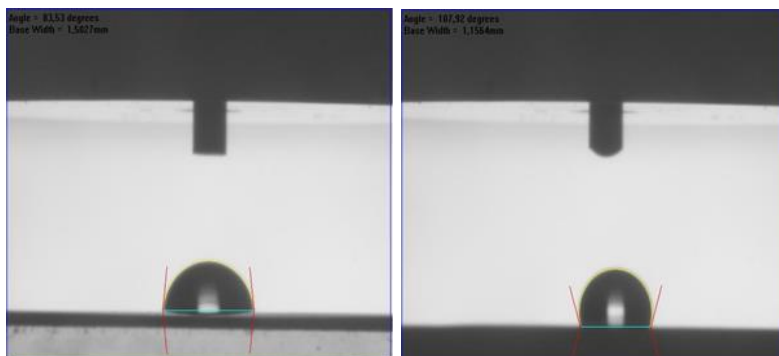


Figura 32 – Imagens da análise de ângulo de contato das amostras (a) barreira e (b) membrana.

Este resultado influenciou nos ângulos de contato (Tabela 10). A rugosidade pode contribuir com a histerese do ângulo, devido à presença de ar aprisionado, diminuindo a energia de superfície.

Tabela 10 – Ângulos de contato das amostras de PTFE.

Amostra	Ângulo de contato
Barreira sem tratamento	82,64°
Barreira (4 min)	69,57°
Barreira (7 min)	65,83°
Barreira (10 min)	96,18°
Membrana sem tratamento	109,96°
Membrana (4 min)	126,09°
Membrana (7 min)	117,51°
Membrana (10 min)	122,72°

Os dados apresentados na Tabela 10 mostraram que as amostras membrana e barreira submetidas ao plasma de Ar por 10 minutos tiveram sua hidrofobicidade aumentadas em comparação a todas as outras amostras sem tratamento e tratamento de 4 e 7 minutos. Este resultado veio a confirmar as observações de POMIN, 2011 e VANDENCASTEELE et al., 2008. As barreiras tratadas por 4 e 7 minutos apresentaram um comportamento de anômalo, com variação pouco relevante para aplicações em ROG. Este resultado está atribuído a imprecisão da técnica.



## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que:

a) O tratamento das amostras de membrana e barreira de PTFE com plasma de argônio durante 4, 7 e 10 minutos promoveu funcionalização da superfície.

b) Nos espectros obtidos nas análises com EDS foram observados picos característicos relacionados ao carbono e flúor, e após exposição ao plasma, foi acrescentada a presença de oxigênio, evidenciando a presença de hidroxilas, caracterizando a funcionalização da superfície.

c) Nas análises de FTIR observou-se a presença das bandas característicos do PTFE, e após o plasma foi identificado a presença de grupos hidroxila nas amostras. Estes resultados corroboram as análises de EDS.

d) Na análise das amostras no SEM antes do tratamento com plasma, a membrana apresentou superfície mais rugosa e porosa que a barreira. Após o tratamento, a barreira apresentou a formação de sulco e ranhuras, com o aumento da rugosidade. Na barreira houve a formação de sulcos e ranhuras, além de apresentar um aspecto de maior rugosidade. Na membrana foi observada a presença de maior porosidade e nódulos interconectados por fibras do material.

e) As análises de XRD das amostras após o tratamento com o plasma indicou alterações no grau de cristalinidade e heterogeneidade cristalina da amostra.

f) Os resultados de TGA indicaram que a membrana degrada em um único evento de perda e a barreira apresenta maior estabilidade térmica. Isto pode ser justificado pelas características estruturais de cada amostra, visto que a membrana possui superfície mais porosa e a barreira superfície mais homogênea.

g) Os resultados das análises do DSC, antes da exposição ao plasma, mostraram que a barreira apresenta maior homogeneidade cristalina. Após tratamento com plasma, foi observado que a  $T_m$  não foi alterada. Porém, ficou evidenciada a tendência do aumento da cristalinidade na membrana com o tempo de exposição ao plasma.

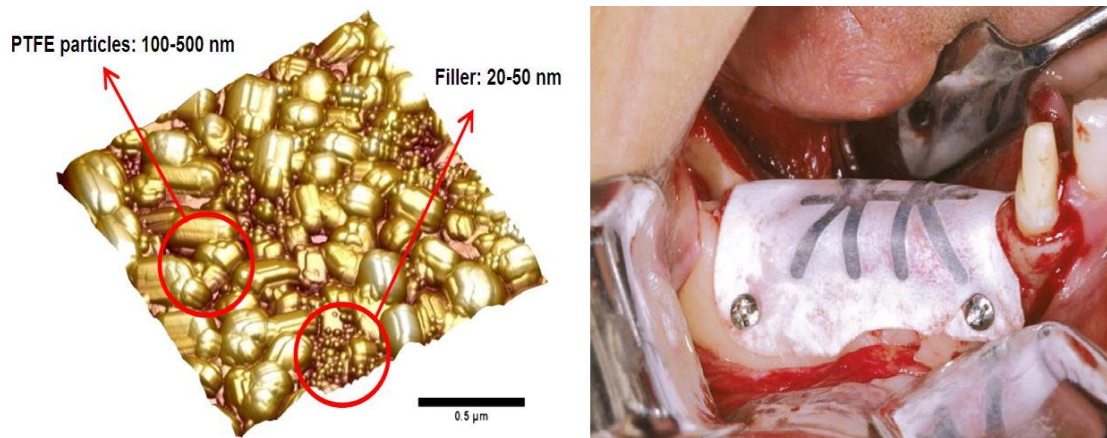
h) Os resultados do ensaio de tração evidenciaram que a barreira não apresenta alterações significativas com os ângulos de corte. O corpo de prova com corte a  $0^\circ$  apresentou maior resistência à deformação e à ruptura. A membrana apresentou diferenças significativas com os ângulos de corte. O módulo de elasticidade foi maior na amostra com corte em  $90^\circ$ . A maior tensão na ruptura foi da amostra com corte a  $45^\circ$ . O corpo de prova com menor alongamento e módulo elástico foi o com corte a  $0^\circ$ .

i) Nas análises de ângulo de contato, verificou-se que as amostras são hidrofóbicas. Após o tratamento com plasma, o ângulo de contato da barreira diminuiu indicando que a modificação da superfície aumentou a polaridade da amostra, dificultou a molhabilidade da água na superfície e tornou a amostra mais rugosa e hidrofóbica.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises dos seguintes itens são consideradas relevantes para futuras pesquisas:

- Impregnar diferentes concentrações de nanocargas na matriz polimérica do PTFE;
- Utilizar outras técnicas de caracterização, como por exemplo microscopia de transmissão (TEM) para analisar as nanocargas impregnadas e a dispersão das fases.
- Avaliar o uso de outro tipo de modificador químico para o tratamento superficial da carga.
- Realizar o processamento do PTFE com rede de titânio através de prensagem;
- Realizar outros ensaios mecânicos, entre eles de flexão, fadiga e dureza.



**Figura 33 – Sugestões de trabalhos futuros (a) membrana de PTFE com nanocargas (b) membrana com rede de titânio,**

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINHO, O. L.; RODRIGUES, A. C. S.; LIRANI, J. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de Dimensões**. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2004.

ASTM (1997), ASTM D638-97, **Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM.

ASTM, ASTM D 3418-03 **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

BABOR, J. A.; IBARZ A. J. *Química General Moderna*. Barcelona: Manuel Marín y Cia., cap. 12, p. 211-212, 1977.

BARRETO, OSMAR C., **Desenvolvimento de uma barreira física de poli(tetraflúor-etileno) para aplicação em regeneração óssea guiada em implantodontia**. 90p, Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 2006.

BECKER W, DAHLIN C, BECKER BE, LEKHOLM U, VAN STEENBERGHE D, HIGUCHI K, KULTJE S. **The use of e-PTFE barrier membranes for bone promotion around titanium implants placed into extraction sockets: a prospective multicenter study**. *Int J Oral Maxillofac Implants*: 9: 31–40. 1994.

BEHNISCH, J., IN: R. D'AGOSTINO, P. FAVIA, AND F. FRACASSI, EDS., **Plasma Processing of Polymers**, Kluwer, Dordrecht (1997), p. 345.

BISWAS, S. K., AND KALYANI VIJAYAN. **"Friction and wear of PTFE - a review."** *Wear* 158.1-2 (1992): 193-211.

BLANCHET, THIERRY A., AND FRANCIS E. KENNEDY JR. **"Effects of oscillatory speed and mutual overlap on the tribological behavior of PTFE and selected PTFE-based self-lubricating composites."** *Tribology transactions* 34.3 (1991): 327-334.

- BUGARION JR., J. G.; GARRAFA, V. **Bioética e biossegurança: uso de biomateriais na prática odontológica.** Rev. saúde pública. 2007;41(2):223-8.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros.** São Paulo: Artliber, 2002.
- CHANDRA, VIMLESH; MANOHARAN, SOLOMON S. **Pulsed electron beam deposition of highly oriented thin films of polytetrafluoroethylene.** Applied Surface Science, v. 254, n. 13, p. 4063- 4066, 2008.
- CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching.** N. Y.: John Wiley & Sons, p. 51, 1980.
- CONTE, MARCELLO; PINEDO, Bihotz; IGARTUA, Amaya. **Role of crystallinity on wear behavior of PTFE composites.** Wear, v. 307, n. 1, p. 81-86, 2013.
- CRUZ M., REIS C.C., SILVA V.C. **Utilização da Allumina® (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como filtro biológico na regeneração guiada dos tecidos.** Odontol Mod. V18, N 5, p20. 1991.
- DAHLIN, C.; LINDE, A.; GOTTLow, J.; NYMAN, S. **Healing of bone defects by guided tissue regeneration.** Plast Reconstructive Surg, v.81, n.5, p.672-676, May 1988.
- DASILVA W., ENTENBERG A., KAHN B., DEBIES T., TAKACS G. A. **Surface modification of Teflon® PFA with vacuum UV photo-oxidation.** Journal of Adhesion Science and Technology, 20:5, p. 437-455, 2006.
- DIMITRIOU, R.; MATALIOTAKIS, G. I.; CALORI, G., GIANNOUDIS, P. V. **The role of barrier membranes for guided bone regeneration and restoration of large bone defects: current experimental and clinical evidence.** BMC Medicine. 2012.
- FANG Z., QIU Y., LUO Y. **Surface modification of polytetrafluoroethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air.** J. Phys. D: Appl. Phys. v. 36, p. 2980–2985, 2003.

FAUDREE, MICHAEL C. **"Electrical Conductivity Enhancement of PTFE (Teflon) Induced by Homogeneous Low Voltage Electron Beam Irradiation (HLEBI)."**

FAZULLIN, DINAR DILSHATOVICH, et al. **"Infrared spectroscopic studies of the PTFE and nylon membranes modified polyaniline."** Modern Applied Science 9.1 (2015): 242.

FERMAN, M. K. S. **Tendências da Pesquisa e Desenvolvimento em Próteses Ortopédicas.**

FLORIN, R. E. et al. **Factors affecting the thermal stability of polytetrafluoroethylene.** **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 53, n. 2, p. 121-130, 1954.

GAUER, LEANDRO; TAKEMOTO, MARCOS; CAMILA, D. **Regeneração óssea guiada associada a membrana de politetrafluoretileno expandido (PTFE).** Revista Tecnológica, v. 3, n. 2, p. 60-67, 2015.

GOWDA, V. R. P.; HENRY, A.; YAMAUCHI, A.; et al. **Root biology and genetic improvement for drought avoidance in rice.** **Field Crop Res.** 2011;122:1–13.

GU, YU, AND QIANG LI. **"Preparation and characterization of PTFE coating in new polymer quartz piezoelectric crystal sensor for testing liquor products."** Chinese Physics B 24.7 (2015).

HANSEN, R.H.; SCHONHORN, H. **A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding.** **J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. B** 4, p. 203-209, 1966.

INAGAKI, 1996, CAP. 2. EM: RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba: p. 17, 2008.

- JOLY, J.; BAZAN, D.; MARTORELLI, A. **Clinical and radiographic evaluation of periodontal intrabony defects treated with GTR: A pilot study.** J. periodontol. 2002;73: 353-354.
- JUNG R.E, HÄMMERLE C.H.F. **Bone augmentation by means of barrier membranes.** J. Periodontol 2000, v.33, 36-53. 2003.
- JUNG, R. E.; et al. **Clin Oral Implants. Res;** 24(10): 1065-73. 2013.
- KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.; MARTINU, L.; KÜTTEL, O.M., and WERTHEIMER, M.R. Metallized Plastics 2, J.R. Susko and K.L. Mittal eds., Plenum, New York (1992), p. 315.
- KOGOMA, M. and TURBAN, G. Plasma Chem. Plasma Process, v. 6, n. 1, p. 1996.
- KROPF, M.,. **Trends in the Research and Development of Orthopedic Prostheses** (Tendências da Pesquisa e Desenvolvimento em Próteses Ortopédicas), 2015.
- LAI, C-L et al. **Preparation and Characterization of plasma-modified PTFE membrane and its application in direct contact membrane distillation.** Desalination, v. 267, p. 184 – 192, 2011.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Cinética química.** In: MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. (Ed). Química: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher Ltda,1993. p 233-265.
- MANO; MENDES, E.; L. **Introdução a Polímeros.** 4 ed, Ed Bluncher, 2010. 191 p.
- MANO. ELOISA BIASSOTO; **Polímeros como Materiais de Engenharia.** 4ª ed. – São Paulo; Blucher, 2007.
- MATIAS, A. A. C. T. J. **Modificação de superfícies para controlo da adesão celular.** Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Biomédica. Universidade de Coimbra, 2007.
- MIYAMOTO, I. et al. **Alveolar ridge reconstruction with titanium mesh and autogenous particulate bone graft: Computed tomography-based evaluations of augmented bone quality and quantity.** Clin. Impl. Dent. Relat. Res. v.14, n.2, p.304-31, 2012.

MOROSOFF, N. **An Introduction to Plasma Polymerization.** In: **d'AGOSTINO, R. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers.** N.Y.: Academic Press, p. 1-93, 1990.

NESI, H.; OLIVEIRA, M. T.; MOLINA, G. O. **Avaliação do uso de membranas na infiltração de tecido conjuntivo em alvéolos de dentes recém-extraídos.** Rev. bras. odontol., Rio de Janeiro, v. 70, n. 2, p. 136-41, jul./dez. 2013. Disponível em: <<http://revista.aborj.org.br/index.php/rbo/article/viewFile/499/378>>. Acesso em: 13 jul. 2017.

**An introduction to DuPont Fluoropolymers, part of DuPont Chemicals & Fluoroproducts**  
<<http://advancedpolymers.co.za/brochures/Dupont%20Fluoropolymers%20Brochure.pdf>  
> Acesso em 13 jul. 2017.

NYMAN S, LINDHE J, KARRING T, RYLANDER D. **New attachment following surgical treatment of human periodontal disease.** J Clin Periodontol, v. 9, n. 4, p.290 – 296, 1982.

PASSATORE, C. R. **Química dos Polímeros.** Etec Tiquatira. 2013.

PIRES, A.L.R., BIERHALZ, A.C., MORAES, Â.M., **Biomaterials: Types, Applications, And Market.** Química Nova, 38(7): 957-971 (2015).

POMIN, E. **Efeito do tratamento a plasma do Politetrafluoretileno (PTFE) nas suas propriedades eletrostáticas e superficiais.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2011.

RAKHMATIA, YUNIA DWI, et al. **"Current barrier membranes: titanium mesh and other membranes for guided bone regeneration in dental applications."** Journal of prosthodontic research 57.1 (2013): 3-14.

RANGEL, R. C. C. **Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas.** 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba: p. 23, 2008.



- RETZEPI, MARIA; DONOS, N. **Guided bone regeneration: biological principle and therapeutic applications. Clinical oral implants research**, v. 21, n. 6, p. 567-576, 2010.
- ŚCIGAŁA, R., WLOCHOWICZ, A.: **Crystallinity of poly(tetrafluoroethylene)**. *Acta Polym.* v. 40, p. 15–19, 1989.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Quinta Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- STROBEL, M., LYONS, C. S., and MITTAL, K. L., eds., **Plasma Surface Modification of Polymers**, VSP Press, Zeist, 1994.
- TAMPA, MIRCEA, TONY HANGAN. "**Biomaterials and skin tissue engineering**", (2014).
- VANDENCASTEELE, N. et al. **Plasma-modified PTFE for biological applications: Correlation between protein-resistant properties and surface characteristics. Plasma Processes and Polymers**, v. 5 (7), p. 661-671, 2008.
- WADHAWAN, A. et al. **Gore-tex versus resolut adapt GTR membranes with perioglas in periodontal regeneration. Contemporary Clinical Dentistry**, v.3, n.4, p.406-411, 2012;
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artiber, 2005.
- WILSON, D. J., WILLIAMS, R. L., POND, R. C. **Plasma modification of PTFE surfaces. Surf. Interface Anal.** v. 31, p. 385–396, 2001.
- WILSON, SAMUEL ERIC, et al., eds. **Vascular surgery: principles and practice**. CRC Press, 2017.
- ZELLIN G., LINDE A. **Effects of different osteopromotive membrane porosities on experimental bone neogenesis in rats. Biomaterials**, v.17, n.07, 695 – 702, 1996.