

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

WALDEMAR FERNANDO MELLO MARTINS

**TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE TUBOS DE POLIAMIDA 11 POR PLASMA
AC, FLAMBAGEM E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA DEPOSIÇÃO DE
REVESTIMENTO HIDROFÍLICO BIOMÉDICO**

FLORIANÓPOLIS

2009

WALDEMAR FERNANDO MELLO MARTINS

**TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE TUBOS DE POLIAMIDA 11 POR PLASMA
AC, FLAMBAGEM E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA DEPOSIÇÃO DE
REVESTIMENTO HIDROFÍLICO BIOMÉDICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Polímeros.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmória, Dr.

FLORIANÓPOLIS

2009

MARTINS, Waldemar Fernando Mello.

Tratamento da superfície de tubos de poliamida 11 por plasma ac, flambagem e peróxido de hidrogênio para deposição de revestimento hidrofílico biomédico / Waldemar Fernando Mello Martins; orientação Prof. Dr. Gean Vitor Salmória. Florianópolis, 2009.

67 f.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina.

1. Poliamida 11. 2. Tratamento de Superfície. 3. Revestimento Hidrofílico.

WALDEMAR FERNANDO MELLO MARTINS

**TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE TUBOS DE POLIAMIDA 11 POR PLASMA
AC, FLAMBAGEM E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA DEPOSIÇÃO DE
REVESTIMENTO HIDROFÍLICO BIOMÉDICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Polímeros.

Prof. Gean Vitor Salmória, Dr. - UFSC

Orientador

Avaliada pela banca examinadora em 31 de março de 2009.

Banca Examinadora:

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr. Ing. - UFSC

Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. - UFSC

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. – UFSC

Para Karin, minha amiga, meu amor.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela qualidade de ensino oferecida nesses meus sete anos de formação acadêmica.

À Nano, pela viabilização deste projeto, bem como por todas as oportunidades profissionais que já obtive junto à ela.

Ao Professor Dr. Gean Vitor Salmória, pelo apoio desde o primeiro momento em que teve contato com este projeto, bem como por toda dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Mestre Engenheiro Ricardo Machado Peres, chefe, mentor e amigo, por todo o apoio e por todas as boas risadas que demos juntos ao longo desses cinco anos de convivência.

Ao Professor Dr. Márcio Celso Fredel, por todo o crédito e por toda a ajuda que já me concedeu, desde o início da graduação.

Aos Professores Doutores Luismar Marques Porto, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires e Pedro Alberto Barbeta, pelas excelentes aulas ministradas, as quais proporcionaram um significativo incremento em meus conhecimentos.

À Mestre em Química Thalia Camila Coelho, mais que colega de turma, uma grande amiga nas disciplinas mais difíceis.

Aos estagiários do curso de Engenharia de Materiais, Leandro Pelegrini, Rafaela do Vale Pereira e Karina Carvalho de Farias, por todo o suporte durante a realização deste trabalho.

À Engenheira Débora Moreira de Fúcio, a quem devo não só grande agradecimento pela colaboração na realização deste trabalho, mas também gratidão por toda dedicação e amizade prestadas no dia a dia dentro da empresa.

Ao meu grande amigo Mestre Engenheiro Vitor Zanetti Bueckmann, sempre presente nos momentos bons e, especialmente, nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Waldemar Martins e Odete Mello Martins, por todo o amor e por tudo que fizeram, que fazem e que ainda vão fazer por mim. Serei eternamente grato a vocês.

A minha namorada, Karin Fabiane Kowalski, que foi, e continua sendo, de um companheirismo e dedicação para comigo que só reafirmam o verdadeiro sentimento que nos une.

“Não conheço nenhuma fórmula infalível para obter o sucesso, mas conheço uma forma infalível de fracassar: tentar agradar a todos.”

John F. Kennedy

RESUMO

Procedimentos minimamente invasivos são aqueles em que há uma agressão mínima aos tecidos do corpo, com o manuseio cirúrgico restrito apenas à área doente, preservando as outras estruturas. Estes procedimentos freqüentemente se valem de recursos tecnológicos avançados para conseguir cumprir seus objetivos, como o uso de revestimentos hidrofílicos. A obtenção de um revestimento polimérico hidrofílico sobre um componente ou produto polimérico pode ser dividida basicamente em: tratamento de superfície do substrato, aplicação do revestimento e cura. Dentre estas etapas o tratamento de superfície se faz necessário em função da grande diferença de polaridade comumente apresentada entre os materiais que compõe este conjunto, o que dificulta drasticamente a adesão entre eles. Neste trabalho foi avaliada a influência das técnicas de tratamento de superfície plasma AC de baixa freqüência, peróxido de hidrogênio e flambagem sobre a energia livre da superfície de tubos de poliamida 11, bem como foi investigada a contribuição das modificações de relevo e modificações químicas sobre essas alterações de energia. Amostras foram preparadas a partir de tubos de poliamida 11 e tratadas sob os tempos de 1, 2, 3, 5 e 8 minutos em plasma AC de baixa freqüência, 0,5, 1, 2 e 4 horas em peróxido de hidrogênio e 5, 10, 20, 30 e 60 segundos em flambagem. Amostras tratadas e não tratadas foram caracterizadas por goniometria, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e resistência ao risco. As análises de goniometria mostraram, indiretamente, que todas as técnicas de tratamento avaliadas geraram aumento na energia livre de superfície das amostras e que este aumento foi maior na medida em que se aumentou o tempo de exposição do material a cada tratamento. Os resultados de microscopia e infravermelho confirmaram que alterações químicas e físicas ocorreram na superfície das amostras, o que, segundo Dorai e Kushner (2003, apud COSTA et al., 2008), indica que ambos os mecanismos tiveram influência no aumento de energia livre da superfície dos tubos. Os ensaios de resistência ao risco apresentaram diferenças significativas na adesão de um revestimento hidrofílico às amostras tratadas, se comparadas às amostras não tratadas. Ao final do estudo concluiu-se que, dentre as técnicas avaliadas, em função dos resultados obtidos nos ensaios de goniometria e nos ensaios de riscamento, a flambagem, aplicada durante 60 segundos, é o tratamento que apresenta melhores condições para o uso no desenvolvimento de revestimentos hidrofílicos biomédicos sobre tubos de poliamida 11.

Palavras-chave: poliamida 11; tratamento de superfície; revestimento hidrofílico.

ABSTRACT

Minimally invasive procedures are those which offer least injury to the body tissues. These procedures are restricted to the affected area during the surgical handling, avoiding the contact to the remaining structures of the body, and therefore ensuring their health. Normally, the minimally invasive procedures are based on advanced technological resources or techniques to achieve their goals, such as the hydrophilic coating. Achieving a hydrophilic polymer coating on a polymeric component or product can be basically divided into: the substrate surface treatment, the coating application and the cross-linking. Among those steps, the substrate surface treatment is fundamental in order to decrease the polarity difference between the substrate and the coat, which severely hampers the adhesion between them. This study evaluated the influence of surface treatment techniques of low frequency AC plasma, hydrogen peroxide and flame, on polyamide 11 tubes free energy surface, and the contribution of physical and chemical changes to this energy variation. Samples were prepared from polyamide 11 tubes and treated during 1, 2, 3, 5 and 8 minutes on low frequency AC plasma; 0,5, 1, 2 and 4 hours in hydrogen peroxide and for 5, 10, 20, 30 and 60 seconds in flame. Treated and untreated samples were characterized by goniometry, SEM, FTIR, and scratch resistance. The goniometry analyses indirectly showed that all techniques increased the samples free surface energy and it get higher as the time exposition of each treatment increase. The SEM and FTIR results confirmed that physical and chemical changes on the samples surface occurs, and according to Dora and Kushner (2003, apud COSTA et al., 2008) both mechanisms have an influence on increase of free energy surface. The evaluations of scratch resistance presented a significant difference in the adhesion of a hydrophilic coating on the treated sample, in comparison to the untreated sample. Amount these three evaluated techniques, the conclusion was that the flame, applied for 60 seconds, was the best treatment conditions for hydrophilic coatings development on biomedical polyamide 11 tubes.

Keywords: polyamide 11; surface treatment; hydrophilic coating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: a) Ângulo de contato formado entre uma gota e a superfície de um sólido; b) Ângulo de contato na interface sólido-líquido-gás.	6
Figura 2: a) Trabalho de adesão; b) Trabalho de coesão.	7
Figura 3: a) Ângulo de contato θ formado entre uma gota de água e uma superfície hidrofóbica; b) Ângulo de contato θ formado entre uma gota de água e uma superfície hidrofílica.	9
Figura 4: Orientação de moléculas de água próximas à superfície de um sólido em função da energia livre de superfície do sistema, dada pelo ângulo de contato.	10
Figura 5: Aplicações para hidrofiliçidade: a) Cateter para videolaparoscopia; b) Sistema de liberação de fármacos; c) Curativo; d) Lente de contato.	11
Figura 6: Coeficiente de atrito de substratos revestidos e não revestidos.	13
Figura 7: a) Estrutura de revestimento hidrofílico tipo redes interpenetrantes (IPN's); b) Estrutura de revestimento hidrofílico tipo camada enxertada.	18
Figura 8: Reações químicas na fotooxidação de filmes de poliamida.	25
Figura 9: Representação esquemática do tratamento de superfície por plasma AC de baixa frequência.	31
Figura 10: Representação esquemática do tratamento de superfície por flambagem.	32
Figura 11: Representação esquemática do tratamento de superfície por peróxido de hidrogênio.	33
Figura 12: Representação esquemática do dispositivo para aplicação do revestimento sobre as amostras.	34
Figura 13: Representação esquemática do ensaio de Resistência ao Risco.	37
Figura 14: Espectros de FTIR das amostras: a) não tratada (amostra de controle); b) plasma 8 min; c) peróxido de hidrogênio 4h; d) flambagem 60s.	38
Figura 15: Micrografias de MEV, em aumento de 3000 vezes, das amostras: a) não tratada; b) plasma 8 min; c) peróxido de hidrogênio 4 h; d) flambagem 60 s.	41
Figura 16: Micrografias de MEV em aumento de 5000 vezes das amostras: a) peróxido de hidrogênio 4 h; b) flambagem 60 s.	42
Figura 17: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por plasma AC de baixa frequência.	44
Figura 18: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por peróxido de hidrogênio.	44
Figura 19: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por flambagem.	44
Figura 20: Gráfico comparativo entre os melhores resultados de ângulo de contato obtidos em cada uma das técnicas avaliadas.	45
Figura 21: Micrografias das amostras: a) não tratada; b) peróxido de hidrogênio 4 h; c) flambagem 60 s.	46
Figura 22: Amostras dos ensaios de resistência ao risco: a) não tratada; b) peróxido de hidrogênio 4 h; c) flambagem 60 s.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tensão superficial crítica de alguns polímeros.....	21
Tabela 2: Tempos de exposição das amostras em cada uma das técnicas de tratamento de superfície avaliadas.	31
Tabela 3: Ângulos de contato de amostras não tratadas.....	43
Tabela 4: Ângulos de contato das amostras tratadas via plasma AC de baixa frequência.	43
Tabela 5: Ângulos de contato das amostras tratadas via peróxido de hidrogênio.....	43
Tabela 6: Ângulos de contato das amostras tratadas via flambagem.	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	4
2.1.1 Definição de Hidrofilicidade	4
2.1.2 Molhabilidade e Energia Livre de Superfície	5
2.1.3 Ângulo de Contato	9
2.1.2 Aplicações da Característica Hidrofílica	10
2.2 REVESTIMENTO HIDROFÍLICO	12
2.2.1 Definição e Características de Revestimentos Hidrofílicos	12
2.2.2 Estrutura dos Revestimentos Hidrofílicos	15
2.2.2.1 Composição Química dos Polímeros Hidrofílicos	15
2.2.2.2 Estrutura Molecular dos Polímeros Hidrofílicos	16
2.2.2.3 Arranjos dos Revestimentos Hidrofílicos	17
2.2.3 Processo de Obtenção de Revestimentos Poliméricos Hidrofílicos Físicos sobre Substratos Poliméricos	20
2.2.3.1 Tratamento de Superfície de Substrato	22
2.2.3.2 Oxidação de Polímeros	24
2.2.3.3 Deposição do Revestimento Hidrofílico sobre o Substrato	26
2.2.3.4 Técnicas de Cura do Revestimento	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 MATERIAIS	29
3.1.1 Poliamida 11 (PA11)	29
3.1.2 Pré-Polímero Hidrofílico de Poliuretano (HYPOL JM)	29
3.2 MÉTODOS	29
3.2.1 Preparação das Amostras	29
3.2.2 Definição dos Parâmetros do Estudo	30
3.2.3 Tratamento de Superfície por Plasma AC de Baixa Frequência	31

3.2.4 Tratamento de Superfície por Flambagem	32
3.2.5 Tratamento de Superfície por Peróxido de Hidrogênio	33
3.2.6 Recobrimento das Amostras com Polímero Hidrofílico	34
3.2.7 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância (FTIR).....	35
3.2.8 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.2.9 Caracterização por Goniometria.....	36
3.2.10 Caracterização por Resistência ao Risco.....	36
4 DADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
4.1. INFRAVERMELHO	38
4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	40
4.3. GONIOMETRIA.....	42
4.4 RESISTÊNCIA AO RISCO	46
5 CONCLUSÃO.....	49
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

A incorporação de técnicas minimamente invasivas à prática cirúrgica de forma geral constitui-se num grande avanço, visto os inúmeros benefícios que podem ser oferecidos aos pacientes.

Procedimentos minimamente invasivos são aqueles em que há uma agressão mínima aos tecidos do corpo, com o manuseio cirúrgico restrito apenas à área doente, preservando as outras estruturas. Por meio dessas técnicas visa-se bons resultados sem as desvantagens de uma cirurgia tradicional, reduzindo-se assim, a dor pós-operatória, a permanência no hospital e acelerando o retorno do paciente às atividades normais. Em geral os procedimentos minimamente invasivos se valem de recursos tecnológicos avançados para conseguir cumprir seus objetivos.

Sistemas hidrofílicos para aplicações médicas começaram a ser estudados na década de 40. Contudo, apenas na década de 60 (com os trabalhos de Wichterle e Lim sobre o Poli (2 hidroxietil metacrilato) para utilização em lentes de contato) surgiu um dos primeiros empregos de polímeros hidrofílicos em produtos da área da saúde (LAPORTE, 1997).

Atualmente as cirurgias minimamente invasivas são um grande campo de aplicação dos polímeros hidrofílicos na forma de revestimentos para cateteres. Isto se deve, dentre as inúmeras vantagens trazidas por esta tecnologia, especialmente ao auxílio gerado na diminuição dos traumas ao corpo através da drástica redução do coeficiente de atrito do par cateter-tecido humano.

Os polímeros utilizados na construção de dispositivos médicos, em geral, precisam apresentar propriedades que não são comuns a materiais que apresentam característica hidrofílica (como boas propriedades mecânicas, por exemplo). Na realidade, os principais materiais empregados nesses dispositivos são predominantemente apolares (ANDERS et al., 2008), o que torna necessário o uso de soluções alternativas, como a deposição de revestimentos hidrofílicos.

De forma geral, a obtenção de um revestimento polimérico hidrofílico sobre um componente ou produto polimérico pode ser dividida em: tratamento de superfície do substrato, aplicação do revestimento e cura. Dentre estas etapas o tratamento de superfície se faz necessário em função da grande diferença de polaridade comumente apresentada entre os materiais que compõe este conjunto, o que dificulta drasticamente a adesão entre eles.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência dos tratamentos de superfície por plasma AC, flambagem e peróxido de hidrogênio sobre a adesão de um revestimento hidrofílico biomédico em tubos de poliamida 11 utilizados em cateteres.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Estudar as características de relevo (topografia), composição química e energia livre de superfície (através da molhabilidade) de tubos de poliamida 11 não tratados;
- b) Caracterizar, através de análises de relevo (topografia), composição química e energia livre de superfície (através da molhabilidade), possíveis modificações em tubos de poliamida 11 geradas pela exposição desses a diferentes tempos de tratamento de superfície por plasma AC, por peróxido de hidrogênio e por flambagem (tratamento com chama);
- c) Selecionar, por meio das caracterizações realizadas, para as três técnicas de tratamento os parâmetros que apresentaram melhores resultados (superfícies com características para a aplicação de um revestimento hidrofílico);

- d) Avaliar a adesão de um revestimento hidrofílico em tubos de poliamida 11, tratados e não tratados, através da análise de resistência ao risco.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

As características de superfície de um polímero têm grande importância tecnológica em vários setores. Dentre os diversos fatores que influenciam nessas características alguns dos mais significativos são: a composição química, a estrutura das cadeias poliméricas, a morfologia, a cristalinidade e a topografia (BAIJAL, 1982). Em se tratando de energia livre de superfície (característica de extrema relevância para processos envolvendo pintura, deposição e adesão), a composição química e a topografia são dois fatores diretamente ligados a esta e permitem, através da sua manipulação, que se altere de forma significativa esta propriedade (DORAI, KUSHNER, 2003, apud COSTA et al., 2008).

Como os polímeros apresentam uma larga distribuição de peso molecular, e existem variações significativas de morfologia e topografia ao longo de uma mesma peça ou componente, é comum se encontrar dificuldades na caracterização de suas propriedades de superfície. Por exemplo, mesmo polímeros contendo grupamentos polares em sua estrutura podem não apresentar características hidrofílicas (afinidade com a água) (BAIJAL, 1982).

2.1.1 Definição de Hidrofilicidade

Existem diversas definições para a hidrofilicidade, mas, de um modo geral, estas se resumem a descrevê-la como a afinidade de uma substância com a água (KRAUSE, 2008). De um ponto de vista mais específico pode-se dizer que hidrofilicidade é a interação apresentada por estruturas polares e a água, que se origina da tendência dessa em aderir a estas estruturas. Uma vez que esta tendência de adesão pode ser descrita através da energia livre existente nestes sistemas (ZISMAN, 1977, apud LAPORTE, 1997) e considerando-se que a característica hidrofílica está amplamente associada a interações de superfície (ainda que esteja também associada a interações de volume), discussões sobre molhabilidade são válidas para auxiliar na descrição de forma mais precisa desta propriedade.

2.1.2 Molhabilidade e Energia Livre de Superfície

Segundo Zisman (apud ACQUARULO, O'NEIL, NILAJKAR, 2006), molhabilidade é a habilidade de um líquido de aderir em um sólido espalhando-se ao longo de sua superfície em diferentes graus. Esta habilidade está relacionada com o forte e altamente localizado campo de atração que emana da superfície do sólido e do líquido em questão (ZISMAN, 1977, apud LAPORTE, 1997).

Do ponto de vista quantitativo, os estudos sobre molhabilidade tiveram início com o modelo clássico de Thomas Young no começo do século XIX (LAPORTE, 1997). Segundo este autor, ao se considerar uma gota de um líquido parada em equilíbrio na superfície de um sólido, conforme a Figura 1(a), o ângulo de contato formado entre a gota e a superfície é Θ , a tensão de superfície do sólido em contato com o ar é γ_{SV} e a área da superfície correspondente é A_{SV} . Da mesma forma, a tensão de superfície do líquido em contato com o ar é γ_{LV} e a sua área de superfície correspondente é A_{LV} . Finalmente, a tensão interfacial entre o sólido e o líquido é γ_{SL} com a correspondente área de contato A_{SL} . Assim, uma vez que a tendência da gota em equilíbrio é minimizar a energia livre de superfície G , tem-se:

$$G = \gamma_{SV} A_{SV} + \gamma_{LV} A_{LV} + \gamma_{SL} A_{SL} \quad (1)$$

Caso esta mesma gota se espalhe em uma quantia infinitesimal, de forma que a área interfacial entre ela e a superfície do sólido aumente em dA , tem-se um corresponde decréscimo dA na área da superfície do sólido em contato com o ar e, por sua vez, um aumento na área da superfície do líquido em contato com o ar igual a $dA \cos \Theta$ (Figura 1(b)). Com isto, a correspondente mudança na energia livre da superfície será:

$$dG = -\gamma_{SV} dA + \gamma_{LV} dA \cos \Theta + \gamma_{SL} dA \quad (2)$$

Contudo, uma vez que a gota está em equilíbrio tem-se $dG=0$. Desta forma a equação (2) torna-se:

$$\gamma_{LV} \cos\Theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = 0 \quad (3)$$

A equação (3) é conhecida como a equação de Young e relaciona a tensão de superfície e o ângulo de contato (ZISMAN, 1977; LEE, 1991; SHAW, 1992; NODA, 1991; HATA, 1988; apud LAPORTE, 1997).



Figura 1: a) Ângulo de contato formado entre uma gota e a superfície de um sólido; b) Ângulo de contato na interface sólido-líquido-gás.

Fontes: a) Lee (1991, apud LAPORTE, 1997); b) Traduzido de Shaw (1992, apud LAPORTE, 1997).

Dupré (LAPORTE, 1997) definiu o trabalho de adesão entre um substrato sólido e um líquido como o trabalho requerido para separar uma unidade de área da interface sólido-líquido e formar, conseqüentemente, uma interface sólido-ar e uma interface líquido-ar (Figura 2(a)). Isto pode ser expresso em termos da equação de Dupré (4), na qual W_A é o trabalho de adesão entre sólido e líquido.

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Ainda segundo Dupré (LAPORTE, 1997), o trabalho de coesão para um líquido é igual ao trabalho requerido para separar uma unidade de área da secção transversal da coluna

de um líquido, formando assim duas interfaces líquido-ar (Figura 2(b)). Isto pode ser expresso em termos da equação (5), na qual W_C é o trabalho de coesão do líquido.

$$W_C = 2 \gamma_{LV} \quad (5)$$

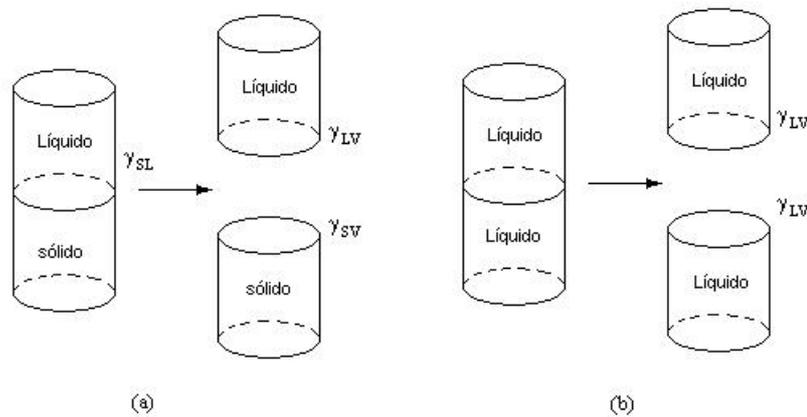


Figura 2: a) Trabalho de adesão; b) Trabalho de coesão.
Fonte: Traduzido de Shaw (1992, apud LAPORTE, 1997).

A partir da combinação das equações (3) e (4) se pode obter a equação de Young-Dupré, sendo ela:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos\Theta) \quad (6)$$

Convém notar que para a equação (6) quando o ângulo de contato é 0, $\cos\Theta=1$, obtendo-se assim:

$$W_A = 2 \gamma_{LV} \quad (7)$$

Nestas condições ($\cos\Theta=1$) W_A é equivalente ao trabalho de coesão do líquido (ZISMAN, 1977; SHAW, 1992; apud LAPORTE, 1997).

A partir das equações anteriores é possível se fazer uma série de considerações. Por exemplo, uma gota pode permanecer na forma de gota ou se espalhar, parcialmente ou completamente, sobre a superfície de um sólido. Similarmente à derivação da equação de Young, quando a área interfacial entre a gota e o sólido aumenta de dA , a mudança na energia livre da superfície pode ser equacionada aproximadamente por $(-\gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL})dA$ (neste caso, dA é assumido como sendo aproximadamente igual a $dA\cos\Theta$). Assim, pode-se determinar que quando o resultado desta equação é negativo a gota vai se espalhar espontaneamente sobre o sólido. Rearranjando essa equação para se conseguir um sinal positivo, por convenção, e eliminando-se o termo dA , tem-se o coeficiente de espalhamento inicial (S), definido por Harkins (LAPORTE, 1997) como:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (8)$$

Quando o coeficiente de espalhamento inicial tem um valor positivo ou é igual a 0 (isto é, $S \geq 0$), o líquido irá se espalhar espontaneamente sobre o sólido. Contudo, quando o valor do coeficiente de espalhamento inicial for negativo (isto é, $S < 0$), o líquido permanecerá na forma de gota (ZISMAN, 1977; LEE, 1991; SHAW, 1992; apud LAPORTE, 1997).

Ao se subtrair o trabalho de coesão, definido na equação (5), do trabalho de adesão, definido na equação (4), obtem-se:

$$W_A - W_C = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (9)$$

Uma vez que a equação (9) é equivalente ao coeficiente de espalhamento inicial:

$$S = W_A - W_C \quad (10)$$

Isto significa que quando o trabalho para separar um líquido de um sólido é maior do que o trabalho para separar um líquido dele mesmo, o espalhamento será espontâneo. Esta observação está de acordo com a definição de que o espalhamento ocorre quando $S \geq 0$ (ZISMAN, 1977; LEE, 1991; SHAW, 1992; apud LAPORTE, 1997).

2.1.3 Ângulo de Contato

Um dos métodos mais utilizados para se definir o nível de hidrofiliicidade de um material é a goniometria. Para estas análises a técnica consiste basicamente em medir o ângulo de contato formado entre uma gota de um líquido polar (geralmente água) e a superfície do material em questão (Figura 3). O ângulo é função da energia livre de superfície do sistema e será tanto menor quanto menor for esta energia, ou seja, será tanto menor quanto mais hidrofílico for o material (quando o sistema formado utilizar água como líquido).

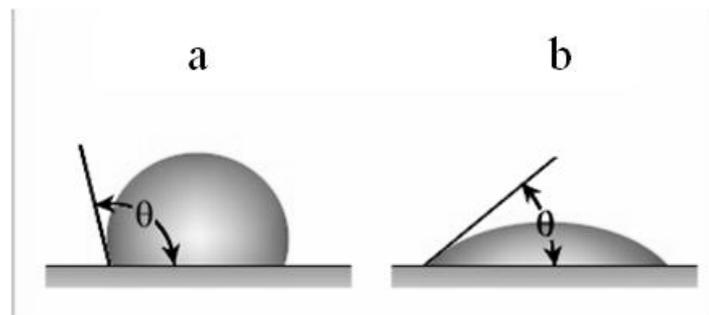


Figura 3: a) Ângulo de contato θ formado entre uma gota de água e uma superfície hidrofóbica; b) Ângulo de contato θ formado entre uma gota de água e uma superfície hidrofílica.

Quando a energia livre de superfície de um sistema formado por água (ou um líquido polar) e um sólido for alta, esta superfície será caracterizada como hidrofóbica. Assim, hidrofiliicidade e hidrofobicidade podem ser consideradas como características opostas.

Não existe um consenso sobre a partir de qual ângulo de contato formado com um dado líquido polar uma superfície pode ser definida como hidrofílica ou hidrofóbica. Alguns autores utilizam faixas, em graus, para dividir estes dois comportamentos (LINS; ADAMIAN, 2000), enquanto outros (GAGNON, 1996), quando o líquido em questão é a água, se baseiam em um ângulo de 90° .

Alguns autores descrevem que é possível se observar esquematicamente a influência da interação entre uma superfície sólida e moléculas de água. Segundo Lins e Adamian (2000), para superfícies hidrofílicas ($\theta < 15^\circ$), as moléculas de água estariam orientadas com seus dipolos perpendiculares à superfície, como ilustrado na Figura 4. Para superfícies sem caráter hidrofílico ou hidrofóbico específico, as moléculas de água apresentariam ordenação igual à do seio da solução. Finalmente, para superfícies hidrofóbicas ($\theta > 64^\circ$), as moléculas de água estariam com seus dipolos paralelos à superfície (o que é bastante discutível).

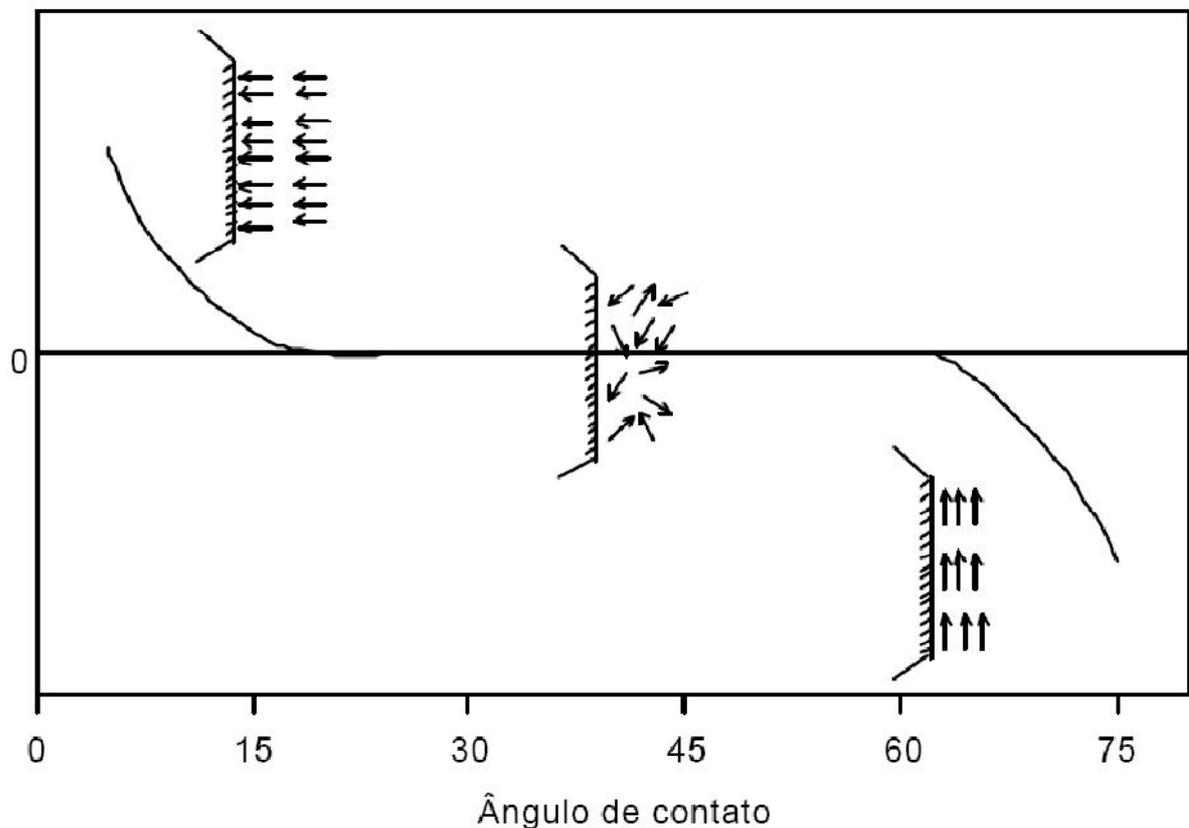


Figura 4: Orientação de moléculas de água próximas à superfície de um sólido em função da energia livre de superfície do sistema, dada pelo ângulo de contato.

Fonte: Lins e Adamian (2000).

2.1.2 Aplicações da Característica Hidrofílica

A característica hidrofílica pode ser observada em uma série de aplicações, o que exemplifica a gama de vantagens que esta pode oferecer, de acordo com o seu uso.

Uma aplicação muito comum da hidrofiliabilidade é em espumas normalmente hidrofóbicas, tal como espuma de poliuretano, as quais são levadas à condição hidrofílica por meio de tratamentos específicos, tornando estas adequadas para o uso em dispositivos absorventes incluindo fraldas, absorventes femininos, bandagens e assemelhados (STONE; DESMARAIS, 1993).

A presença da característica hidrofílica também é percebida na indústria cosmética através de géis hidrofílicos que são muito usados como base dermatológica, pois apresentam fácil espalhamento, não são gordurosos e podem veicular princípios ativos hidrossolúveis e lipossomas (CORRÊA et al, 2005).

Uma aplicação em larga escala da hidrofiliabilidade na área médica pode ser observada na confecção de lentes de contato hidrofílicas, as quais se adaptam melhor ao olho humano por evitar possíveis reações, como ressecamento. Outra grande contribuição da propriedade hidrofílica em relação à medicina é na formação dos chamados sistemas *drug delivery*, os quais são utilizados para a liberação controlada de drogas no corpo humano (CONROY, 1998).

A hidrofiliabilidade ainda se mostra útil para espessantes de comidas e tintas, para revestimentos ou misturas de polímeros com a intenção de promover dissipação da estática elétrica, para aditivos em formulações cosméticas, para o clareamento de bebidas e receptores de corantes, dentre diversos outros produtos, como ilustrado na Figura 5 (LAPORTE, 1997).



Figura 5: Aplicações para hidrofiliabilidade: a) Cateter para videolaparoscopia; b) Sistema de liberação de fármacos; c) Curativo; d) Lente de contato.

Fontes: a) Centro Médico da Coluna Vertebral (2008); b) Terese Winslow Medical and Scientific Illustration (2008); c) Pé de Apoio (2008); d) 20/20 Brasil (2008).

Outra forma de se observar aplicações da hidrofílicidade é por meio do uso de revestimentos hidrofílicos, empregados em função da variedade de características que estes podem agregar aos produtos nos quais são incorporados. Dentre as diversas áreas de atuação destes revestimentos a de dispositivos para a saúde é, sem dúvida, uma das que melhor explora estas diferentes características.

Nos produtos para a saúde os revestimentos hidrofílicos podem ser aplicados nas superfícies de dispositivos implantáveis ou dispositivos minimamente invasivos, não apenas melhorando a hidrofílicidade, mas também aumentando a biocompatibilidade, a lubrificação e ainda, em alguns casos, controlando a liberação de drogas (LAPORTE, 1997). Exemplos de dispositivos que podem ser fornecidos com revestimento de baixo coeficiente de atrito são: lentes de contato, cateteres introdutores, cateteres para endo-uropologia, radiologia, cirurgia vascular, e cardiologia intervencionista, cateteres balões, cateteres para endopróteses vasculares, dispositivos para intervenções cirúrgicas oculares, endoscópios e laringoscópios, sondas para alimentação, para a drenagem ou para uso endotraqueal, tubos para circulação extracorpórea e diferentes dispositivos paramédicos, entre outros (BERTI; LORENZETTI; GRANDI, 2003).

2.2 REVESTIMENTO HIDROFÍLICO

2.2.1 Definição e Características de Revestimentos Hidrofílicos

Os revestimentos hidrofílicos têm como uma de suas principais característica, quando em contato com água, apresentar excelentes propriedades lubrificantes, capazes, em alguns sistemas, de reduzir forças de atrito em até 90% (DIABLO SALES, 2008). Esses revestimentos, de forma geral, apresentam ligações permanentes (ligações primárias covalentes ou iônicas) com os substratos e podem ser aplicados tanto em metais quanto em polímeros (DIABLO SALES, 2008). Além disto, camadas hidrofílicas podem ser formuladas a fim de se aperfeiçoar as características de desempenho exigidas por uma dada aplicação (como para melhoria da biocompatibilidade ou para formação de sistemas para liberação de fármacos, por exemplo).

Os valores aos quais um revestimento hidrofílico pode reduzir o coeficiente de atrito de uma superfície são tão baixos que o termo “revestimento sem atrito” é comumente usado para descrevê-los (LAPORTE, 1997). Por exemplo, um estudo da Boston Scientific Corporation (apud LAPORTE, 1997) mostrou que amostras de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) que exibiam um coeficiente de atrito estático de aproximadamente 0,74 tiveram esse valor reduzido para 0,38 quando aplicado um revestimento convencional baseado em óleo de silicone, enquanto que pela aplicação de um revestimento hidrofílico estas mesmas amostras apresentaram uma redução do coeficiente de atrito estático para 0,05. Outros estudos, com uma variedade de substratos poliméricos, incluindo elastômeros de silicone, poliuretanos, PMMA e PVC, têm demonstrado reduções similares no coeficiente de atrito (de 60 a 90%) (BSI CORPORATION, apud LAPORTE, 1997).

Na figura a seguir (Figura 6) pode-se observar a variação do coeficiente de atrito de alguns materiais com e sem revestimento hidrofílico.

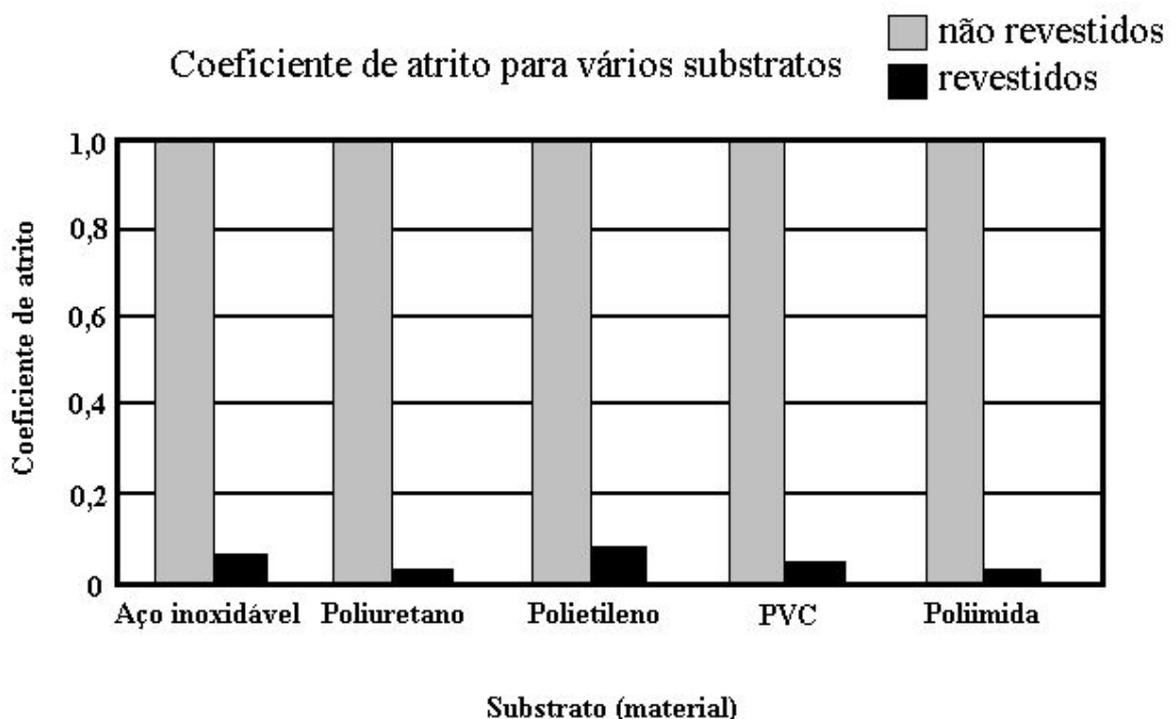


Figura 6: Coeficiente de atrito de substratos revestidos e não revestidos.

Fonte: Traduzido de Diablo Sales (2008).

A aplicação de revestimentos hidrofílicos em dispositivos de uso biomédico tem, de fato, recebido considerável atenção, mas não apenas pelo ganho na redução de coeficientes de atrito. Na realidade existe uma série de características que podem ser agregadas a produtos da área da saúde quando se incorpora revestimentos hidrofílicos a esses.

Uma das grandes vantagens de camadas hidrofílicas é a sua biocompatibilidade. Em função de suas baixas tensões superficiais muitos polímeros exibem hidrofobicidade, o que é uma característica de desempenho indesejável para diversos produtos médicos já que a maioria dos ambientes biológicos internos são naturalmente hidrofílicos e, para esses, a biocompatibilidade correlaciona-se diretamente com o grau de hidrofilicidade que a superfície exibe (ANDRADE et al., 1987; JOHN, ANDRADE, 1973; Van BLITTERWIJK et al., 1991; apud LAPORTE, 1997). Além disto, polímeros de uso comercial empregados nestes revestimentos apresentam desempenho positivo em ensaios como citotoxicidade, toxicidade sistêmica, reatividade intracutânea aguda, entre outros, comprovando desta forma que eles suprem também outras exigências associadas à biocompatibilidade (ADVANCED SURFACE TECHNOLOGY, 2008a).

Revestimentos hidrofílicos permitem a formação de sistemas do tipo *drug delivery*, nos quais um polímero hidrofílico regulará a liberação de uma droga no corpo na medida em que este for sendo hidratado. Para estes sistemas o polímero deve ser selecionado (ou projetado) de tal forma que a velocidade de hidratação deste seja coerente com a taxa desejada de liberação da droga (LAPORTE, 1997).

Outra função dos revestimentos hidrofílicos para dispositivos médicos é uma espécie de fusão entre biocompatibilidade e *drug delivery*, que é chamada de *bioactivity*. Nestes casos o revestimento recebe drogas que, como nos sistemas *drug delivery* serão liberadas no corpo, mas não com o intuito de gerar algum tratamento específico e sim com a intenção de proteger o dispositivo de agentes nocivos como diversos tipos de microorganismos. Desta forma, com o uso de antibióticos, estas camadas ganham um aumento no seu grau de biocompatibilidade pela prolongação de seu tempo de uso (CONROY; LOH, 2004).

A redução da adesão de proteínas e células, a facilidade de manuseio do dispositivo em diversas etapas de seu ciclo de vida graças à característica “lubrificado apenas quando molhado”, os longos prazos de validade (CONROY; LOH, 2004) e a estabilidade diante de técnicas convencionais de esterilização (como radiação gama, feixe de elétrons e óxido de

etileno) (ADVANCED SURFACE TECHNOLOGY, 2008b) são outras características que reforçam o emprego de revestimentos hidrofílicos em dispositivos médicos.

2.2.2 Estrutura dos Revestimentos Hidrofílicos

2.2.2.1 Composição Química dos Polímeros Hidrofílicos

Os polímeros hidrofílicos em geral apresentam macromoléculas de constituição bastante comum, sendo compostas basicamente de carbono (C) e hidrogênio (H) e tendo as ligações C-C como responsáveis por constituir a essência da cadeia principal da molécula (LAPORTE, 1997).

Um elemento presente em praticamente todos os polímeros hidrofílicos (ligado diretamente nas cadeias poliméricas ou em grupos laterais da cadeia principal) é o oxigênio (O), que responde de forma significativa pela natureza de afinidade com a água desses materiais. Além de ser um elemento altamente eletronegativo, após formar duas ligações covalentes, o oxigênio apresenta dois pares de elétrons livres (base de Lewis), o que auxilia na interação entre ele e moléculas próximas que contenham hidrogênio deficiente em elétrons (ácido de Lewis). Como resultado, quando um polímero hidrofílico é exposto à água, o número de interações polímero-solvente que ocorre em função das ligações entre oxigênio e hidrogênio (pontes de hidrogênio) é extremamente elevado (DEANIN, 1972; HIEMENZ, 1984; apud LAPORTE, 1997).

Outro elemento freqüente na estrutura de vários polímeros hidrofílicos é o nitrogênio (N), que forma, assim como o oxigênio, ligações covalentes (até três) e ainda possui elétrons livres, o que também lhe permite estabelecer pontes de hidrogênio com moléculas vizinhas e, conseqüentemente, contribuir significativamente para as propriedades hidrofílicas exibidas por vários polímeros aplicados em revestimentos (DEANIN, 1972; HIEMENZ, 1984; apud LAPORTE, 1997).

2.2.2.2 Estrutura Molecular dos Polímeros Hidrofílicos

A maior parte dos polímeros hidrofílicos baseia-se em estruturas de acrilato e metacrilato, assim como em outras espécies monoméricas possuindo grupos polares ligados na posição vinil. Esses grupos vão ocorrer aproximadamente em todos os meros da cadeia principal e contribuem significativamente para as propriedades gerais dos materiais hidrofílicos, pois, além de polares por natureza, criam, por sua incidência e tamanho, uma grande quantidade de volume livre entre as moléculas poliméricas vizinhas, o que dá relativa dimensão e flexibilidade a elas.

A polaridade, em conjunto com o volume livre, permite que moléculas como as de água entrem em contato mais facilmente com cadeias poliméricas hidrofílicas, além de contribuir com a habilidade para dissolver em água (solubilidade) nas versões desses polímeros que não apresentam ligações cruzadas (hidrogéis físicos). A reatividade dos grupos laterais, resultado da presença de ligações duplas e outras espécies reativas (hidroxilas, carbonilas e grupos carboxílicos), facilita a formação das ligações cruzadas nas versões reticuladas desses polímeros (hidrogéis químicos). Adicionalmente, em função da ocorrência de ligações covalentes simples entre átomos, as versões não reticuladas desses materiais exibem maior mobilidade de cadeia na forma de movimentos rotacionais e translacionais quando inchados (HIEMENZ, 1984; DEANIN, 1972; apud LAPORTE, 1997). O grau ao qual um material polimérico irá inchar ou dissolver em um solvente depende do equilíbrio das forças de atração entre (1) suas moléculas e o solvente e (2) suas moléculas umas com as outras (LAPORTE, 1997).

As pontes de hidrogênio são uma considerável força de ligação secundária e contribuem fundamentalmente com a ação de moléculas polares nos sistemas hidrofílicos. À medida que moléculas como as de água entram em contato com esses polímeros elas começam a penetrar entre as cadeias adjacentes separando-as. Isso ocorre em função das similares polaridades exibidas por essas moléculas e grupos laterais desses polímeros, bem como pela ação das pontes de hidrogênio (RATNER, 1986; DEANIN, 1972; apud LAPORTE, 1997).

As propriedades mecânicas dos polímeros hidrofílicos são, em geral, razoavelmente limitadas, mas podem ser melhoradas através da formação de ligações cruzadas nesses materiais, o que pode ocorrer em vários graus. No entanto, uma vez que o inchamento é

inversamente proporcional ao peso molecular e à densidade de ligações cruzadas, a melhoria nas propriedades mecânicas gerada quando algum desses fatores é aumentado traz, como consequência, redução da hidrofiliabilidade. Uma moderada quantidade de ligações cruzadas pode resultar na formação de um hidrogel que exibirá relativa resistência mecânica em equilíbrio com uma grande hidrofiliabilidade (PEPPAS, 1986; PARK, SHALABY, PARK, 1993; apud LAPORTE, 1997).

O termo hidrogel, segundo LaPorte (1997), pode ser usado para descrever materiais que são hidrofílicos por natureza e exibem características estruturais de um gel. Segundo a definição de Ferry (1980, apud CARVALHO, 2008), um gel é um sistema substancialmente diluído que não apresenta fluxo quando em repouso, ou seja, no estado estacionário. Para outros autores (TAGER, 1978; BASHIR, 1992; RUSSO, 1987; HIKMET, CALLISTER, KELLER, 1988; apud CARVALHO, 2008), géis poliméricos são sistemas constituídos de um solvente e pelo menos um polímero que esteja estruturado em forma de rede, a qual pode apresentar pontos de junção permanentes, formados por ligações covalentes (géis químicos), ou de natureza física (géis físicos).

O emprego de hidrogéis físicos ou químicos em aplicações biomédicas dependerá dos objetivos a que se destina o revestimento em questão (se para sistemas *drug delivery*, para redução do coeficiente de atrito, entre outras). Os géis químicos se apresentam como a escolha mais freqüente para boa parte das aplicações médicas em função de sua estabilidade, uma vez que os hidrogéis físicos tendem a se solubilizar em água.

2.2.2.3 Arranjos dos Revestimentos Hidrofílicos

Os arranjos de revestimentos poliméricos hidrofílicos sobre substratos poliméricos podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: arranjos do tipo redes interpenetrantes ou IPN's (revestimentos físicos) e arranjos do tipo camada enxertada (revestimentos químicos). É válido ressaltar que ainda que a grande maioria dos revestimentos físicos seja caracterizada como redes interpenetrantes, existem exceções.

Redes interpenetrantes, ou IPN's, consistem no ancoramento físico de polímeros hidrofílicos de cadeia longa em uma rede polimérica de suporte, que normalmente não é hidrofílica. Neste sistema, um trecho da cadeia de cada molécula hidrofílica se entrelaça com

as moléculas do polímero de suporte, o qual é responsável por aderir ao substrato. As partes livres das macromoléculas hidrofílicas permanecem aptas a interagirem com líquidos polares, permitindo a estas sofrerem hidratação (quando o solvente em questão for água). Um diagrama esquemático desta estrutura é apresentado na Figura 7(a). Arranjos do tipo IPN são característicos de uma série de revestimentos hidrofílicos comerciais (CONROY, 1998).

Arranjos de revestimentos hidrofílicos do tipo camada enxertada consistem na fixação de uma das pontas da cadeia polimérica hidrofílica diretamente no substrato polimérico. Isto é possível através do enxerto das macromoléculas hidrofílicas nas moléculas do polímero do substrato via formação de uma ponte reativa entre o substrato e um grupo funcional de ponta de cadeia do polímero hidrofílico, conforme pode ser observado na Figura 7(b). Esta técnica resulta em uma fina camada hidrofílica quimicamente ligada a superfície do substrato (CONROY, 1998).

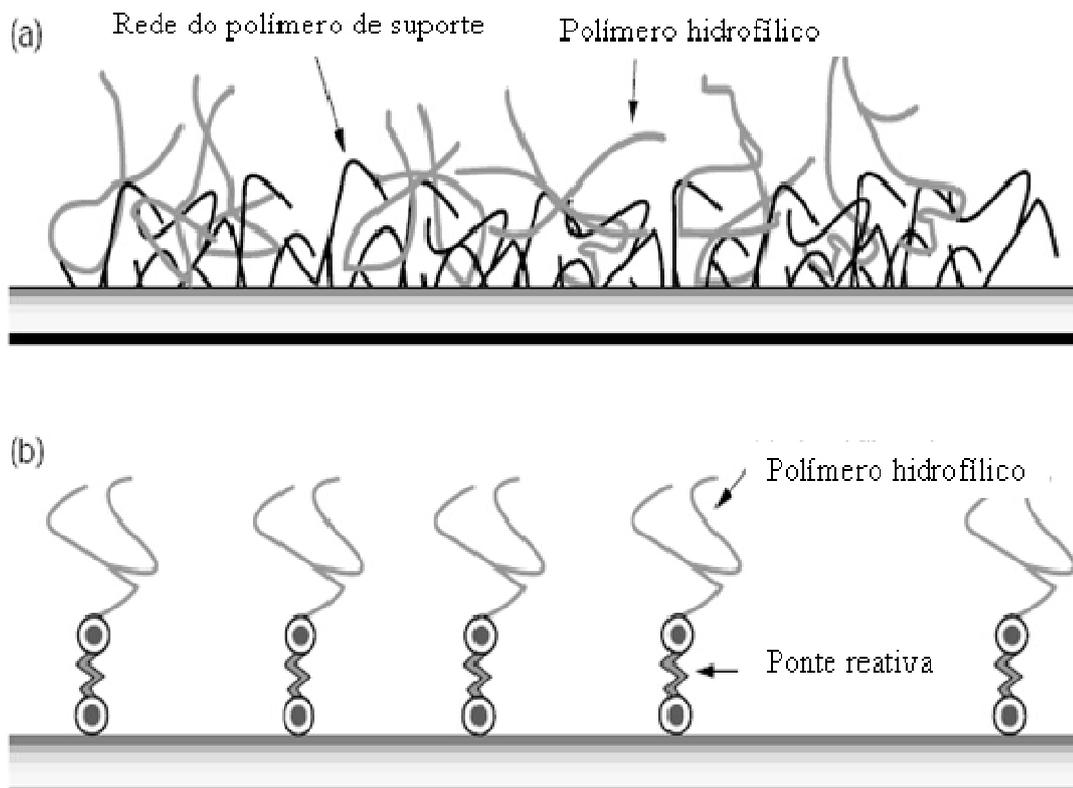


Figura 7: a) Estrutura de revestimento hidrofílico tipo redes interpenetrantes (IPN's); b) Estrutura de revestimento hidrofílico tipo camada enxertada.

Fonte: Traduzido de Conroy, (1998).

As técnicas para obtenção de revestimentos químicos comparadas com as técnicas para obtenção de revestimentos físicos apresentam uma série de similaridades. Ambos os métodos modificam as superfícies pela introdução de uma camada orgânica sobre um material, a qual exibe propriedades diferentes do substrato isolado. Os materiais orgânicos depositados são inicialmente compostos de polímeros ou monômeros que subsequente reagem para formar a camada superficial final. Por fim, ambos os métodos requerem que energia (térmica, ultravioleta, feixe de elétrons ou radiação gama, por exemplo) seja aplicada no sistema para induzir as reações químicas que irão resultar na formação das camadas superficiais desejadas. Os pontos que distinguem as técnicas para revestimentos químicos das operações para produção de revestimentos físicos são relacionados principalmente à formação da camada superficial modificada e as várias estruturas moleculares resultantes (LAPORTE, 1997).

Em revestimentos do tipo IPN os componentes monoméricos ou poliméricos reagem para formar uma fase contínua independente da superfície na qual são aplicados. A adesão do revestimento no substrato acontece primariamente por interações moleculares secundárias (como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, forças dispersivas de London, interações ácido-base e outras), além do ancoramento físico entre o polímero de suporte e as irregularidades da superfície. Ligações covalentes primárias também podem ocorrer até um grau limitado se a superfície tiver sido tratada de tal forma que grupos funcionais reativos estejam presentes (LAPORTE, 1997).

Em revestimentos químicos, as camadas enxertadas usadas para formar o revestimento hidrofílico reagem diretamente com o substrato polimérico. Espécies monoméricas em forma líquida ou vapor são mais comuns, embora espécies poliméricas com grupos reativos em terminações de cadeia também possam ser empregadas como materiais precursores. Várias formas de radiação, tais como ultravioleta, feixe de elétrons e raios gama são usadas para causar a formação de grupos peróxido na superfície do polímero. Esses meios instáveis são reconhecidamente utilizados para decompor e iniciar a polimerização das espécies monoméricas. A superfície que será modificada pode ser exposta simultaneamente ao monômero e a radiação, ou o substrato pode ser pré-irradiado e então colocado em contato com o monômero. Energia térmica é frequentemente utilizada para causar a decomposição dos peróxidos, embora sejam também utilizados iniciadores químicos. Em substituição a uma fase contínua associada com revestimentos físicos, a camada superficial formada por este processo apresenta cadeias poliméricas individuais emanando da superfície modificada, cada

uma anexada por uma ligação química covalente. Este método particular satisfaz de modo único implantes médicos permanentes, uma vez que os polímeros enxertados tendem menos a se desprenderem da superfície modificada, se comparados aos revestimentos físicos (CHAN, 1994; GARBASSI, MORRA, OCCHIELLO, 1995; apud LAPORTE, 1997).

A grande maioria dos arranjos tipo camada enxertada exige maiores investimentos em estrutura, bem como necessita de maior controle ao longo de todo o processo, se comparada com os arranjos tipo IPN's, o que justifica o interesse da indústria de revestimentos hidrofílicos por esses arranjos (IPN's).

2.2.3 Processo de Obtenção de Revestimentos Poliméricos Hidrofílicos Físicos sobre Substratos Poliméricos

O processo de obtenção de revestimentos poliméricos hidrofílicos físicos sobre substratos poliméricos pode ser dividido em três etapas: tratamento da superfície, aplicação do revestimento e cura. Contudo, antes mesmo de se iniciar qualquer atividade prática é necessária a seleção adequada dos materiais que irão compor este sistema, pois desta fase preliminar depende todo o sucesso do processo.

É comum a aplicação de revestimentos hidrofílicos em produtos já existentes, com o intuito de melhorar suas características. Os materiais empregados na construção de dispositivos para a saúde, por exemplo, são geralmente selecionados conforme uma série de solicitações necessárias ao seu desempenho quando em uso, durante um procedimento médico, e nem sempre serão indicados para a formação de um sistema hidrofílico. Isto porque estes revestimentos são apropriados para diversos substratos poliméricos (bem como alguns metálicos), mas aqueles que possuem uma baixa resistência química são os mais aconselháveis para a realização do tratamento de superfície, devido à facilidade de oxidação e, conseqüentemente, melhor fixação do revestimento no substrato (DSM MEDICAL COATINGS, 2008). Além disto, para a formação de alguns revestimentos físicos que utilizam polímero de suporte e não incluem a etapa de tratamento da superfície, outro fator relevante ao substrato a ser revestido é sua energia livre de superfície, pois, nestes casos, esta não será manipulada para otimizar a adesão entre revestimento e substrato. Exemplos de polímeros utilizados em dispositivos médicos e susceptíveis ao recobrimento com revestimentos

hidrofílicos são apresentados na Tabela 1, juntamente com seus valores de tensão superficial crítica (CONROY, 1998).

Tabela 1: Tensão superficial crítica de alguns polímeros.

POLÍMERO	TENSÃO CRÍTICA SUPERFICIAL (Dynes cm ⁻¹) a 25 °C
Poliamida 12	44
Poliacrilonitrila	44
Poliamida 7,7	43
Poli (óxido de etileno)	43
Poli (tereftalato de etileno)	43
Poliamida 6,6	42,5
Poliamida 11	42
Poliamida 6	42
Poli (metil acrilato)	41
Poli (metil metacrilato)	39
Poli (cloreto de vinila)	39
Amido	39
Poli (acetato de vinila)	37
Poli (álcool vinílico)	37
Poliamida 9,9	36
Poli (vinil etil éter)	36
Poli (acrilamida)	35-40
Polietileno	31
Poliuretano	29
Silicone	22
Politetrafluoretileno	18,5

Fonte: Shafrin (1977, apud LAPORTE, 1997).

A Tabela 1 permite observar, através da tensão crítica superficial (característica associada diretamente com a energia livre de superfície), que ainda que os polímeros sejam comumente divididos em polares e apolares, as variações de tensão crítica superficial observadas em materiais dessas duas classes, como entre o Poli (cloreto de vinila) e o Polietileno, não são drasticamente significativas, o que reafirma a necessidade freqüente de tratamentos de superfície para aplicação de revestimentos hidrofílicos não só em polímeros apolares, mas como também em polímeros considerados polares.

Para a seleção de um polímero hidrofílico ideal a um revestimento, uma série de fatores deve ser levada em consideração, dos quais se pode destacar, dentre outros, a

aplicação principal (se para redução de atrito, biocompatibilidade, sistemas de liberação de fármacos, entre outras), o substrato a ser revestido, o tipo de revestimento (físico ou químico) e o método de obtenção da camada hidrofílica. Exemplos de polímeros empregados em revestimentos hidrofílicos são: Poli (hidroxietil metacrilato), Poli (vinil álcool), Poli (óxido de etileno), Poli (ácidos carboxílicos), Poli (N vinil 2 pirolidona), entre outros (LAPORTE, 1997).

2.2.3.1 Tratamento de Superfície de Substrato

A necessidade de se tratar (ou pré-tratar) algumas superfícies poliméricas antes da aplicação de um revestimento é bem conhecida na indústria. Duas das principais causas associadas a esta necessidade são a baixa energia livre de superfície e a relativa inércia química desses materiais. Estas características resultam em espalhamento limitado e baixa adesão do revestimento sobre a superfície, especialmente quando este revestimento apresenta caráter polar. Por meio de certas técnicas de tratamento de superfície os efeitos desses dois fatores podem ser diminuídos. Além disto, uma vez que as modificações se estendem a apenas algumas centenas de angstroms de profundidade a partir da superfície, as propriedades de volume do polímero tratado não são afetadas (LAPORTE, 1997).

O tratamento de superfície de polímeros pode ser realizado por vários métodos variando de processos químicos por via úmida até processos secos. Atualmente diversas técnicas de modificação de superfície (como várias formas de plasma, enxerto iniciado por luz e radiação, ataque químico e oxidação controlada, transformação radicalar iniciada por peróxido, bombardeamento de elétrons, enxerto superficial e descarga corona, dentre outros) têm sido utilizadas para introduzir grupos funcionais polares que são capazes de interações substanciais com moléculas também polares, gerando aumentos de hidrofiliidade e adesão (ÖZTÜRK, 2004).

Na indústria de dispositivos médicos, as técnicas de tratamento de superfícies mais utilizadas para preparação de substratos para aplicação de revestimentos hidrofílicos são as baseadas em plasma. Além destas, uma variedade de técnicas de radiação, como ultravioleta, raios X, raios γ , feixe de elétrons e feixe de íons, também são citadas por alguns autores como métodos viáveis para estes tratamentos (LAPORTE, 1997). Considerando-se que algumas das

técnicas empregadas em certas etapas da obtenção de revestimentos hidrofílicos para dispositivos biomédicos vêm de outros ramos da atividade produtiva, como das indústrias aeroespacial e automotiva (LAPORTE, 1997), pode-se considerar que existem ainda diversos outros métodos com potencial para este tipo de aplicação, como tratamentos via peróxido de hidrogênio e flambagem, por exemplo, aguardando apenas seu desenvolvimento.

Uma característica comum, compartilhada pelas técnicas de tratamento de superfície em geral, é que todas aumentam a interação entre o substrato e o revestimento pela introdução de radicais ou grupos funcionais polares na superfície do polímero. Superfícies expostas à radiação ultravioleta, por exemplo, com comprimento de onda entre 250 e 400 nm, na presença de oxigênio, são conhecidas por exibirem aumento na adesão e espalhamento. Similarmente, tratamentos com raios X e raios γ realizados ao ar produzem radicais na superfície do polímero, os quais então reagem com o oxigênio para produzir grupos funcionais. Tratamentos com elétrons de baixa energia e feixes de íons, realizados sob vácuo, produzem radicais que reagem com oxigênio quando a superfície tratada é colocada em contato com o ar, novamente resultando em funcionalidade da superfície (IKADA; UYAMA, 1993; GARBASSI; MORRA; OCCHIELLO, 1995; apud LAPORTE, 1997).

Os tratamentos de superfície, em alguns processos de fabricação, são alocados dentro de uma etapa chamada de preparação de superfícies, que, além de aumentar a energia livre e promover regiões reativas na superfície do polímero que possam interagir com os grupos funcionais da formulação do revestimento, agrega atividades que têm como função remover qualquer contaminante que possa existir no dispositivo.

As operações de limpeza dos substratos poliméricos são relativamente simples, se comparadas com operações de tratamento superficial. Elas são necessárias na remoção de contaminantes encontrados na superfície dos substratos, que podem comprometer o desempenho do revestimento. Essas impurezas podem resultar do manuseio durante a produção, das operações de montagem e do transporte. Algumas fontes de contaminação comuns são óleos, graxas e solventes usados nas operações anteriormente mencionadas, além de óleos e sais humanos das montagens manuais. A remoção dessas substâncias pode ser realizada de várias formas. Um método simples é limpar o dispositivo com um pano sem algodão usando um solvente de limpeza apropriado. Solventes típicos utilizados para este propósito incluem etanol, propanol e acetona. O pano sem algodão é sugerido para minimizar o acúmulo de partículas residuais gerado pela atração estática criada durante a limpeza.

Quando os contaminantes são mais difíceis de serem removidos da superfície do material outros métodos de limpeza podem ser empregados, como mergulhar, manter imerso ou aplicar via jato direto no dispositivo um solvente apropriado. Sistemas ainda mais agressivos, como vapor de solvente desengraxante ou imersão em banho de limpeza ultra-sônico, podem ser necessários, dependendo das circunstâncias (LAPORTE, 1997).

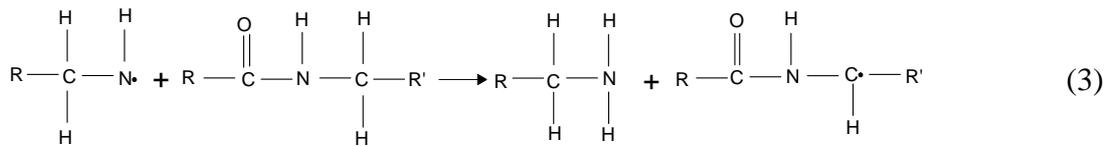
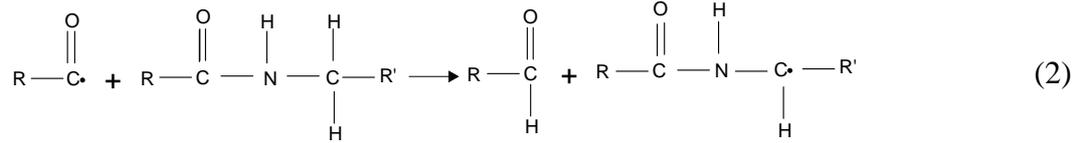
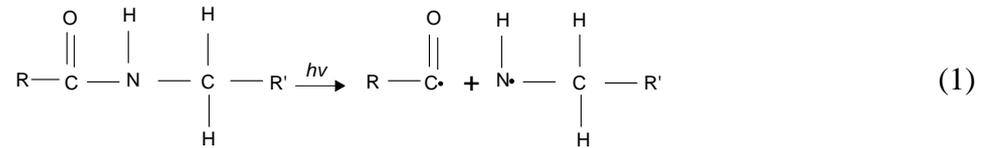
2.2.3.2 Oxidação de Polímeros

Freqüentemente os estudos que tratam de oxidação de polímeros têm como tema principal os processos de degradação destes materiais. Isto porque as reações de oxidação de macromoléculas são um dos mecanismos mais comuns na degradação dos polímeros. Contudo, nem todos os processos envolvendo oxidação de polímeros são processos caracterizados como de degradação. Os tratamentos de superfície para aplicação de revestimentos hidrofílicos são um exemplo disso.

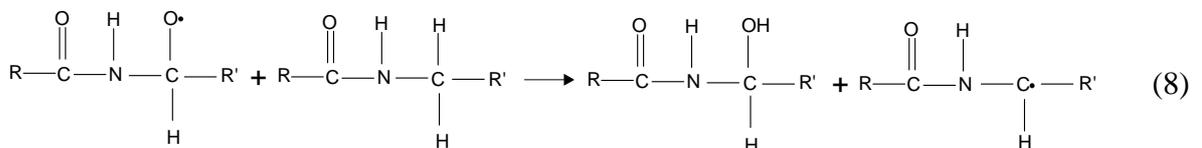
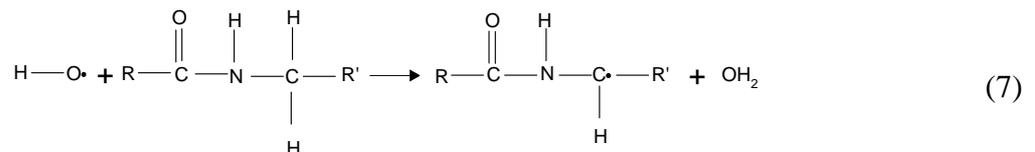
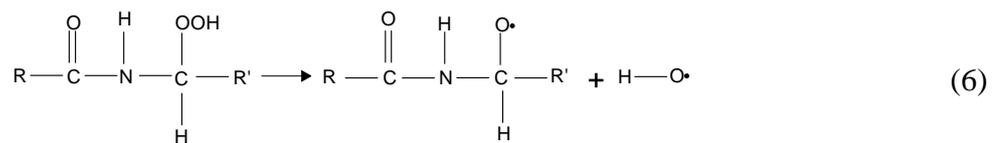
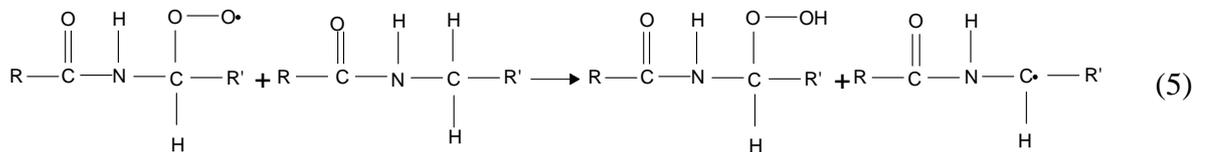
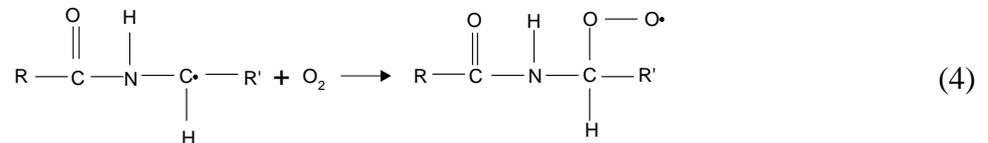
Em diversos processos de decomposição, bem como em vários tratamentos oxidativos de superfície, um dos mecanismos observados é o de instabilização térmica de ligações químicas. Nestes casos, ligações que apresentam energia inferior são instabilizadas (via técnicas como flambagem, por exemplo) e atacadas por moléculas de baixa massa molecular (como gás oxigênio ou água). Em geral, quando se tratando de heteropolímeros, esses ataques causam a quebra da cadeia polimérica neste ponto, gerando redução da massa molecular. Exemplo deste mecanismo é a hidrólise de poliamidas (CANEVAROLO, 2002).

Outro mecanismo bastante estudado nos processos de degradação, e que é presente em tratamentos de superfície (como na técnica de radiação ultravioleta, por exemplo), é a fotodegradação (ou fotooxidação). Segundo Carrer e Corrêa (2008) ela é um tipo de degradação oxidativa que se inicia com a geração de radicais livres no polímero em presença de oxigênio e pode ser promovida ou acelerada pela ação da radiação ultravioleta. Um estudo conduzido por Sharkey e Mochel em 1958 (apud VIANA; ANTUNES, 2008) demonstrou as etapas envolvidas na fotooxidação de filmes de poliamida, como podem ser observadas na figura a seguir (Figura 8).

INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



REAÇÕES SUBSEQÜENTES

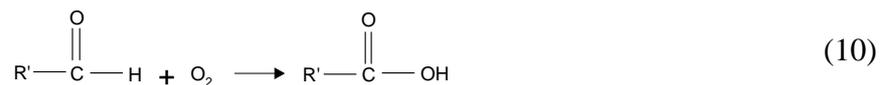
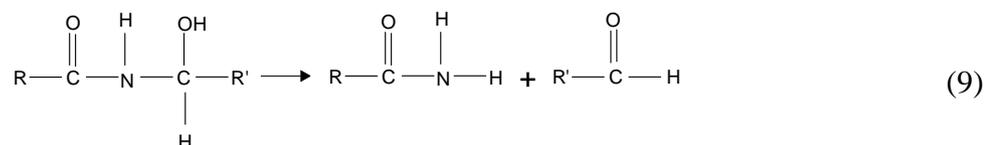


Figura 8: Reações químicas na fotooxidação de filmes de poliamida.

Através dos resultados obtidos Sharkey e Mochel concluíram que a fotooxidação de poliamidas não ramificadas se inicia pela porção amida da molécula e que a principal reação é o ataque do oxigênio ao metileno adjacente ao nitrogênio (SHARKEY; MOCHEL, 1958, apud VIANA; ANTUNES, 2008).

Uma das técnicas mais empregadas no tratamento de superfície de polímeros é a aplicação de plasma. Dentre os diversos tipos de plasma existentes (cada qual com suas próprias características de concentração e distribuição de espécies ativas) pode-se citar os mais utilizados para este fim, sendo eles: plasma de corrente contínua (DC), plasma tocha, plasma de corrente alternada (AC), plasma de alta frequência (HF) e plasma de microondas. Da mesma forma como nas diversas outras técnicas, a aplicação de plasma gera uma modificação na superfície do substrato, basicamente, via oxidação. Normalmente nesta técnica, três processos competitivos ocorrem simultaneamente, alterando a superfície do polímero, sendo eles: ablação, reticulação e “ativação” (COLTRO; ALVES, 2008). Contudo, para as questões de oxidação, a “ativação” é o principal mecanismo. Segundo Coltro e Alves (2008), a ativação é um processo pelo qual grupos funcionais ou átomos da superfície do polímero são substituídos por outros átomos ou grupos químicos diferentes provenientes do plasma. Neste mecanismo, radicais livres são gerados na superfície do material devido à remoção de átomos de hidrogênio ou quebra de ligações na cadeia polimérica pela exposição a espécies energéticas. Os radicais livres, por serem espécies instáveis, reagem rapidamente com outros radicais livres presentes no plasma, de modo a gerar espécies estáveis, tais como átomos ligados covalentemente ou grupos mais complexos (COLTRO; ALVES, 2008). Alguns grupos funcionais comuns, formados entre os componentes ativos do plasma e os átomos da superfície, são: C-O, C=O, O-C=O, C-O-O e CO₃ (CHAN, 1994; GARBASSI; MORRA; OCCHIELLO, 1995; apud LAPORTE, 1997).

2.2.3.3 Deposição do Revestimento Hidrofílico sobre o Substrato

As tecnologias associadas com a aplicação de revestimentos foram desenvolvidas inicialmente pela indústria automotiva, com o apoio posterior das indústrias aeroespacial e computacional. Os avanços da tecnologia biomédica nas áreas de terapias com drogas, cirurgias minimamente invasivas, dispositivos oftálmicos, reposição de tecidos e implantes têm criado um ímpeto similar para facilitar o desenvolvimento de técnicas de modificação de

superfície, as quais envolvem etapas de aplicação de revestimento. Dentre as técnicas empregadas em dispositivos médicos, como revestimento por banho, por pulverização, por varredura e por calandragem, a tecnologia de aplicação por banho é uma das mais simples e das que apresenta melhores resultados (LAPORTE, 1997).

A técnica de aplicação de revestimentos por banho envolve, basicamente, apenas um reservatório contendo a formulação do revestimento no qual o dispositivo é imerso e depois removido. Em uma escala laboratorial, e também em uma produção razoavelmente limitada, este método é facilmente implementado e com boa relação custo-benefício. No entanto, para produção em larga escala, o processo pode se tornar complexo. As principais vantagens associadas a este método são relativas aos baixos custos dos equipamentos, se comparada com outras técnicas de aplicação, e a deposição uniforme e completa do revestimento sobre o dispositivo. As desvantagens incluem a necessidade de grandes quantidades de fluido de revestimento e a ocorrência de gradientes de espessura no dispositivo recoberto (WICKS, JONES, PAPPAS, 1994, apud LAPORTE, 1997).

2.2.3.4 Técnicas de Cura do Revestimento

Após a aplicação do polímero hidrofílico sobre o dispositivo, a formação da matriz de revestimento ocorre por interações físicas (hidrogéis físicos) ou pelo surgimento de ligações cruzadas que podem formar estruturas de hidrogéis químicos (podendo ou não ser do tipo IPN). Nos casos envolvendo reações de reticulação, que usualmente não são espontâneas, é freqüente a necessidade de adição de energia ao sistema para iniciar os mecanismos de reação. Fontes de energia comuns incluem energia térmica e vários tipos de radiações ionizantes, como ultravioleta, por exemplo. Outras fontes menos comuns que também podem ser utilizadas na cura de revestimentos são inicialização por ozônio, raios X, microondas, lasers e luz visível. A escolha do mecanismo de cura irá depender dos componentes da formulação e do dispositivo que está sendo revestido (CHAN, 1994, apud LAPORTE, 1997).

O método mais antigo e simples para a inicialização de ligações cruzadas em um sistema polimérico é o por adição de energia térmica. Uma grande versatilidade é adquirida através do uso de fornos como unidades de cura em uma operação de revestimento. Eles podem ser facilmente incorporados em sistemas contínuos ou de bateladas. Alguns exemplos

são fornos de aquecimento por radiação, por circulação de ar, fornos a vácuo e de microondas. No entanto, existem algumas desvantagens associadas à cura térmica, como, por exemplo, a baixa eficiência energética, muito comum nos equipamentos empregados nessa tecnologia. Assim, a cura térmica é relativamente ineficiente requerendo longos tempos de ciclo. Outro problema comum é a dificuldade em se manter uma distribuição de temperatura uniforme dentro de todo o volume do forno, o que pode resultar em uma cura desigual. Para fornos de batelada grandes flutuações de temperatura podem ocorrer facilmente quando suas portas são abertas e fechadas. Já sistemas contínuos podem usar nas suas entradas e saídas cortinas de ar, o que evita essas flutuações, mas requerer grande quantidade de energia durante a operação. Fornos podem ocupar grandes espaços dentro do ambiente e também representar altos investimentos de capital. Por fim, um fato importante a ser considerado é o de que inúmeros dispositivos médicos são fabricados a partir de materiais poliméricos, além de comumente incorporarem vários adesivos, colas e soldas, todos estes podendo ser afetados negativamente pelo excesso de exposição térmica (WICKS, JONES, PAPPAS, 1994, apud LAPORTE, 1997).

Radiação UV é provavelmente a forma de radiação ionizante mais utilizada na indústria para induzir ligações cruzadas em polímeros. Ela apresenta algumas vantagens distintas sobre a cura térmica. Comparando com os sistemas de cura térmica, que podem exigir horas para promover a cura apropriada, os tempos de ciclo para sistemas de cura por UV podem variar de menos do que 1 segundo a até alguns minutos. Ainda comparando com os sistemas térmicos, a energia necessária para os sistemas UV, bem como o capital financeiro necessário e o espaço a ser utilizado, são muito menores. Os solventes necessários para as formulações de revestimento a serem curadas por UV são mais baratos e durante a exposição é gerado pouco calor. Isto significa que as técnicas usuais de cura por UV trabalham próximas da temperatura ambiente, prevenindo a degradação e mudanças dimensionais no substrato que são associadas com aplicação de calor (WICKS, JONES, PAPPAS, 1994, apud LAPORTE, 1997).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Poliamida 11 (PA11)

O material utilizado neste estudo como substrato para os tratamentos de superfície e para a deposição do polímero hidrofílico foi a PA11, na forma de tubos com comprimento de 1130 mm, espessura de parede de 0,66 mm e diâmetro externo de 3,82 mm, fornecidos pela empresa AP Extrusion Incorporated e classificados para uso médico (*medical grade*) de acordo com o United States Food and Drug Administration (FDA).

3.1.2 Pré-Polímero Hidrofílico de Poliuretano (HYPOL JM)

Para os ensaios de resistência ao risco o polímero hidrofílico depositado sobre as amostras foi o HYPOL JM da empresa DOW Chemical Company. Este pré-polímero, obtido a partir de um poliisocianato aromático, é fornecido na forma líquida, cura pela exposição a luz visível e pode ser aplicado na produção de hidrogéis químicos para formação de revestimentos.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação das Amostras

Para a preparação das amostras os tubos de PA11 foram cortados em corpos de prova com comprimento de 40 mm e, em seguida, limpos com um pano sintético e álcool etílico

com concentração de 70%. Durante todo o procedimento experimental as amostras foram manuseadas com pinças e acondicionadas em embalagens plásticas para evitar possíveis contaminações (sacos plásticos tipo zip). De acordo com o número de técnicas de tratamento, de caracterização e de níveis do parâmetro avaliado neste trabalho, foi preparado um total de 41 amostras para todo o estudo.

3.2.2 Definição dos Parâmetros do Estudo

Para as técnicas de tratamento de superfície empregadas neste estudo o único parâmetro a ser avaliado foi o tempo de exposição das amostras as respectivas técnicas. Em virtude das peculiaridades de cada uma dessas tecnologias os intervalos de tempo tiveram de ser estipulados através de avaliações preliminares do comportamento dos tubos de PA11 em cada um dos tratamentos. Os critérios adotados para a definição dos tempos de exposição foram:

- a) Otimizar a relação número de amostras e intervalo de tempo avaliado (com o intuito de auxiliar na viabilidade econômica do estudo);
- b) Abranger faixas de tempo para cada técnica onde as amostras apresentassem na sua superfície desde alterações insignificantes (imperceptíveis a olho nu) até alterações extremas, próximas do limite de desuso do material (o limite adotado neste caso foi a alteração de cor visível a olho nu, uma vez que aspectos estéticos são imprescindíveis para dispositivos da área da saúde).

As avaliações realizadas consistiram em submeter algumas amostras a diferentes tempos de tratamento de superfície através de cada uma das técnicas. A partir dos resultados obtidos, baseando-se nos critérios de definição adotados, obteve-se a Tabela 2, que contém os tempos definidos neste estudo para cada uma das técnicas.

Tabela 2: Tempos de exposição das amostras em cada uma das técnicas de tratamento de superfície avaliadas.

Plasma AC de Baixa Frequência (min.)	Tempos de Exposição	
	Peróxido de Hidrogênio (h)	Flambagem (s)
1	0,5	5
2	1	10
3	2	20
5	4	30
8		60

3.2.3 Tratamento de Superfície por Plasma AC de Baixa Frequência

O tratamento via plasma foi realizado no Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetados (CIMJECT), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi um reator capaz de produzir um plasma de corrente alternada de baixa frequência. Este reator era constituído de dois eletrodos de alumínio, um suporte para colocação das amostras, um transformador elétrico e um sistema de vácuo (câmara de vácuo). A Figura 9 apresenta um esquema simplificado do equipamento utilizado.

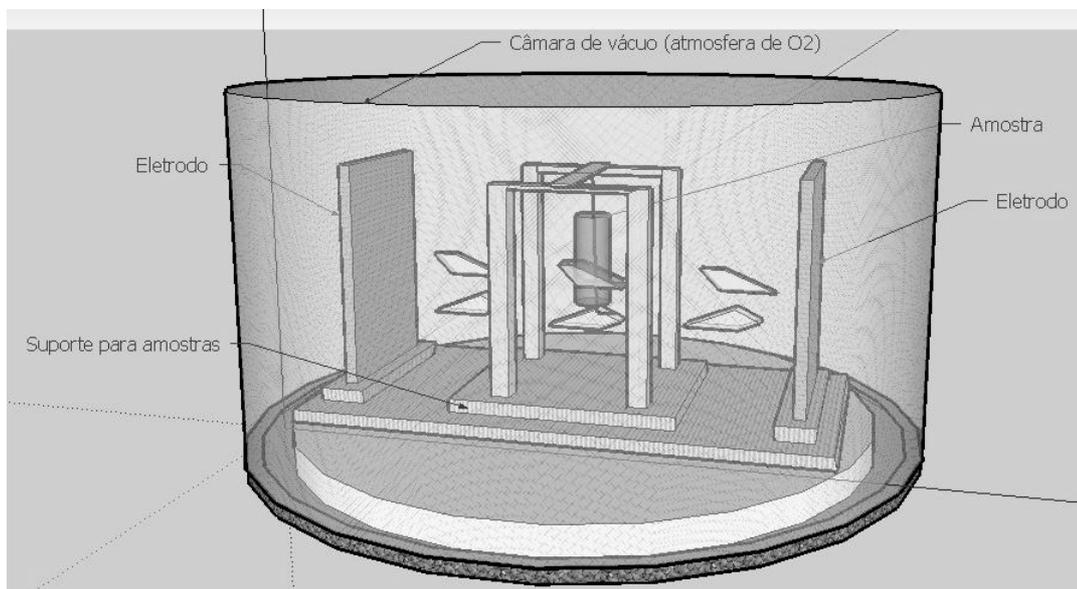


Figura 9: Representação esquemática do tratamento de superfície por plasma AC de baixa frequência.

O procedimento de ensaio iniciava-se com a colocação dos corpos de prova de PA11 no suporte para amostras do equipamento. Em seguida a câmara de vácuo era fechada e levada até uma pressão de 4×10^{-4} Torr. Ao atingir esse patamar o sistema era alimentado com um fluxo de oxigênio até a estabilização da pressão em 6×10^{-3} Torr. Com a atmosfera da câmara estabilizada era aplicada entre os eletrodos uma diferença de potencial, com corrente alternada, de 2000 V e frequência de 60 Hz, sendo assim produzido o plasma. O equipamento era mantido nestas condições durante o tempo de ensaio (que variou de acordo com a Tabela 2) e, ao final desse, a tensão era removida do sistema, o vácuo desfeito e a câmara aberta para remoção das amostras.

3.2.4 Tratamento de Superfície por Flambagem

O tratamento de superfície por flambagem foi realizado nas dependências da Nano Endoluminal S.A., empresa patrocinadora do projeto. O aparato utilizado constituía-se de um rotor, uma haste para fixação das amostras e um mini maçarico. A Figura 10 apresenta um esquema simplificado do equipamento utilizado.

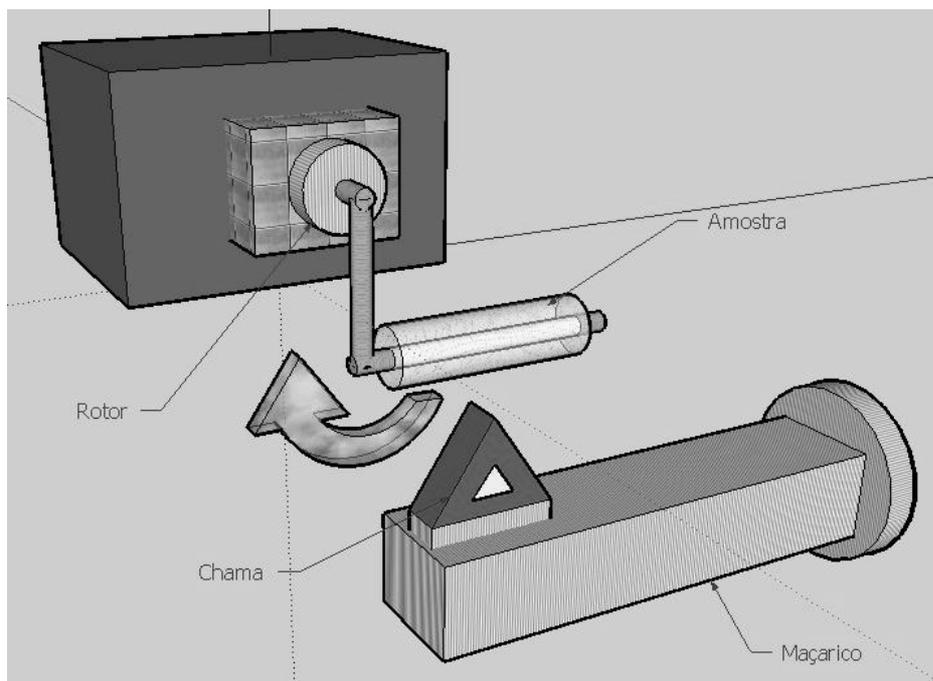


Figura 10: Representação esquemática do tratamento de superfície por flambagem.

O procedimento de ensaio consistia em encaixar uma amostra de PA11 sobre a haste de fixação e, em seguida, ligar conjuntamente o maçarico e o rotor. Ao final do tempo de ensaio (conforme a Tabela 2) ambos eram desligados e a amostra tratada removida. De acordo com a regulagem da mistura ar e combustível no maçarico (entrada de ar totalmente aberta), com o tipo de combustível utilizado (gás butano) e com a frequência e a velocidade de passagem da amostra pela chama (73 RPM e 3,65 m/s, respectivamente), a superfície dos tubos tratados foi exposta a uma temperatura de 145 °C (determinada por pirômetro óptico). Em função da estrutura do aparato as amostras foram aquecidas de forma desigual (apenas uma seção da circunferência dos tubos foi exposta a chama). Contudo, este fato não teve qualquer implicação no estudo uma vez que todas as análises realizadas sobre estas amostras ocorreram na região tratada dos tubos (região de maior exposição à chama).

3.2.5 Tratamento de Superfície por Peróxido de Hidrogênio

O tratamento de superfície via peróxido de hidrogênio foi realizado no Laboratório CIMJECT – UFSC. O aparato utilizado foi um sistema de refluxo, composto por uma coluna de condensação, um balão de três bocas, uma manta térmica e um termômetro. A Figura 11 apresenta um esquema simplificado do equipamento utilizado.

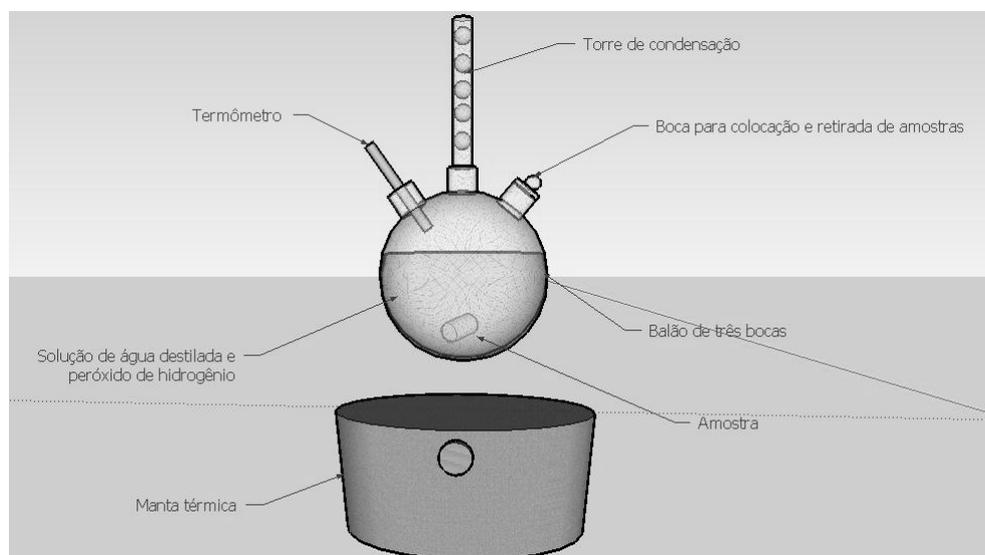


Figura 11: Representação esquemática do tratamento de superfície por peróxido de hidrogênio.

O procedimento de ensaio consistia inicialmente na preparação de uma solução de 20% de peróxido de hidrogênio em água destilada. Em seguida esta solução era colocada no equipamento e aquecida até entrar em ebulição (com o sistema fechado isto ocorria na temperatura de 102 °C). Com o aparato nestas condições, as amostras eram colocadas no interior do balão ficando submersas neste banho durante o tempo do ensaio (de acordo com a Tabela 2). Ao final do período de tratamento os corpos de prova eram removidos do banho e secos com papel absorvente antes do armazenamento.

3.2.6 Recobrimento das Amostras com Polímero Hidrofílico

Para a aplicação do polímero hidrofílico sobre os tubos de PA11 (realizada na Nano Endoluminal S.A.) foi construído um dispositivo composto de um aplicador de resina, um rotor, uma haste para fixação das amostras e uma lâmina para a regulagem da espessura da camada depositada. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado do equipamento utilizado.

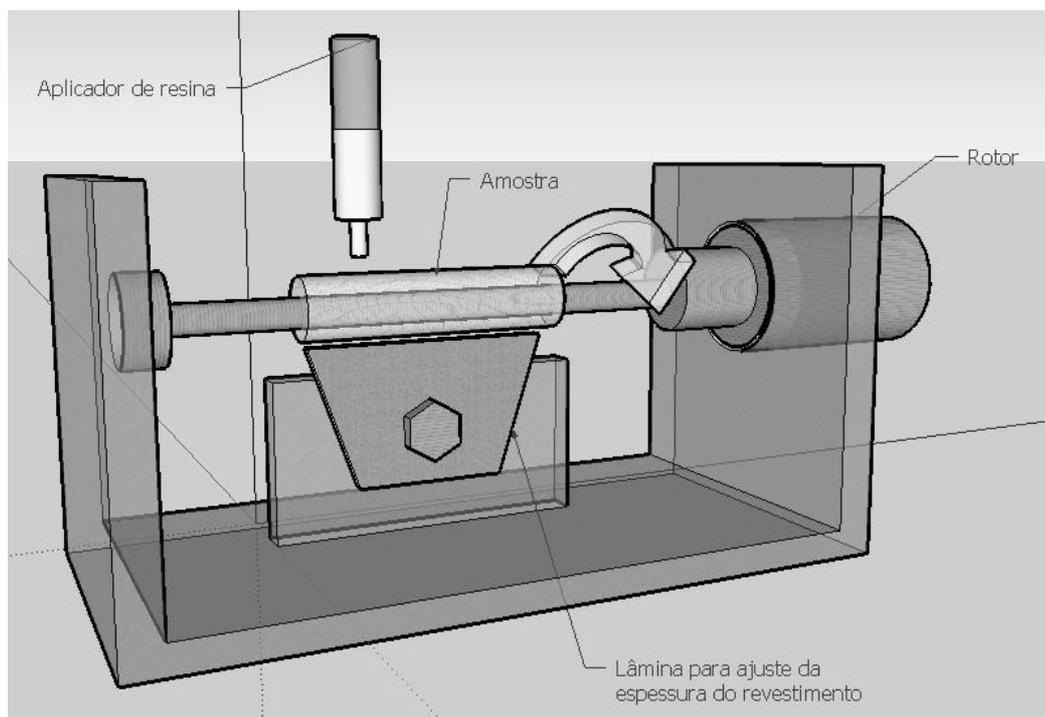


Figura 12: Representação esquemática do dispositivo para aplicação do revestimento sobre as amostras.

O procedimento consistia em posicionar a amostra sobre a haste de fixação, ajustar a lâmina para a distância de 0,1 mm em relação à superfície do tubo e ligar o rotor para que a superfície das amostras se movimentasse a uma velocidade constante de 4,3 rad/s em relação à lâmina de ajuste. Sob estas condições o aplicador de resina liberava HYPOL JM na superfície dos tubos até que os mesmos estivessem totalmente recobertos. Após isso, os tubos eram mantidos girando no aparelho durante 1 hora (período de cura do polímero hidrofílico) até serem removidos e armazenados.

3.2.7 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância (FTIR)

Para a caracterização da composição química da superfície das amostras de PA11 utilizadas neste estudo a técnica empregada foi a de FTIR por Reflectância, realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. O aparelho utilizado foi o espectrômetro de infravermelho modelo 16PC da Perkin Elmer.

Esta técnica gera como resultado espectros que permitem a identificação das ligações covalentes presentes no material analisado. Os espectros gerados neste estudo foram obtidos a partir de varreduras sobre as amostras na região de 4000 até 400 cm^{-1} . Foram analisadas 4 amostras por FTIR (não tratada, flambagem 60 s, plasma 8 min e peróxido 4 h).

3.2.8 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização do relevo das amostras de PA11, bem como para a análise da resistência ao risco das amostras revestidas com HYPOL JM, a técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura, realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens (LCMAI) da UFSC. O aparelho utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura XL-30 da Philips. Para a realização dos ensaios as amostras foram recobertas, antes das análises, com 20 nm de ouro no metalizador Bal-Tec modelo CED 030.

Esta técnica de caracterização gera como resultado imagens da superfície analisada. As imagens geradas neste estudo foram obtidas a partir de elétrons secundários e em diversos aumentos, conforme as características de cada superfície. Foram analisadas 4 amostras por MEV (não tratada, flambagem 60 s, plasma 8 min e peróxido 4 h).

3.2.9 Caracterização por Goniometria

Para a caracterização da energia livre de superfície (de forma indireta, através de medidas de ângulo de contato) das amostras de PA11 deste trabalho foi utilizada a técnica de goniometria, realizada no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da UFSC. O equipamento utilizado foi um goniômetro DATA PHYSICS.

Como resultado esta técnica fornece o ângulo formado entre a superfície da amostra analisada e uma gota de um líquido específico que é depositada sobre esta. Nesse estudo foram realizadas medidas de ângulos de contato formados entre os tubos de PA11 e gotas de água destilada. O tempo definido para se aguardar entre a deposição da gota e a medida dos ângulos de contato foi de 30 segundos. Para cada tempo de exposição avaliado nesse trabalho foram preparadas duas amostras para goniometria, além de duas amostras não tratadas (controle), gerando um total de 30 amostras, sobre as quais foram medidos os dois ângulos formados entre elas e uma gota depositada sobre suas superfícies (gerando um total de 60 medidas).

3.2.10 Caracterização por Resistência ao Risco

Para a análise da influência dos tratamentos de superfície deste estudo sobre a adesão do revestimento hidrofílico HYPOL JM sobre tubos de PA11 foi utilizada uma adaptação da técnica de caracterização de Resistência ao Risco. Esses ensaios foram realizados na empresa Nano Endoluminal S.A. e o aparato utilizado foi desenvolvido baseando-se na norma ASTM D 7027 – 05: *Standart Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine*. O equipamento era formado

por um suporte para fixação da amostra, uma ponteira de metal cônica com ângulo de 72° e um carro automatizado para promover a movimentação desta ponteira sobre a superfície da amostra. A Figura 13 apresenta um esquema simplificado do equipamento utilizado.

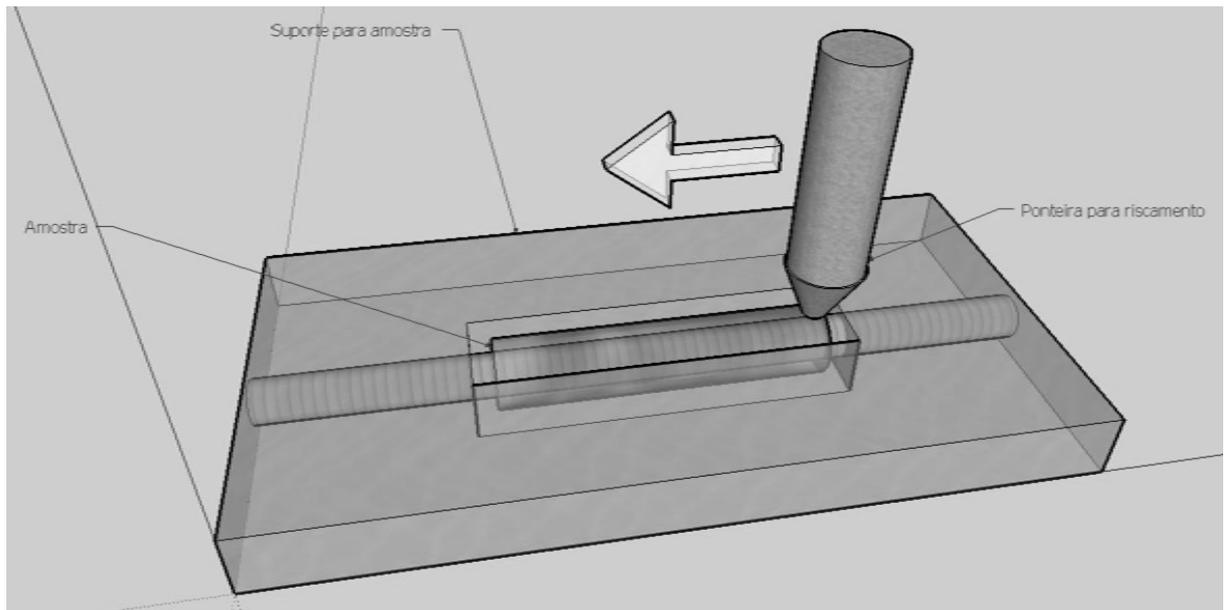


Figura 13: Representação esquemática do ensaio de Resistência ao Risco.

Os ensaios consistiam em fixar as amostras no suporte e movimentar a ponteira sobre a superfície dos tubos revestidos a uma velocidade constante de 25 mm/min. A ponteira era ajustada de tal forma que a profundidade dos riscos formados era equivalente a espessura da camada de polímero hidrofílico depositada sobre os tubos (0,1 mm).

A análise dos resultados (riscos gerados na superfície das amostras) foi realizada de forma qualitativa através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Foram preparadas três amostras para análise de resistência ao risco (não tratada, flambagem 60 s e peróxido 4 h).

4 DADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. INFRAVERMELHO

A técnica de caracterização por infravermelho por reflectância, na qual a penetração da onda eletromagnética é de dois micrometros (BAIJAL, 1982), foi utilizada para a avaliação da influência de possíveis alterações químicas da estrutura da PA 11 sobre a energia livre de superfície das amostras. Essas alterações seriam consequência de oxidações geradas por cada uma das técnicas empregadas. Para estas avaliações foram utilizadas as amostras expostas aos tempos mais longos, uma vez que se acreditava que sobre estas as alterações seriam mais perceptíveis.

A Figura 14, a seguir, apresenta os espectros obtidos de amostras não tratada, tratada por plasma 8 min, tratada por peróxido de hidrogênio 4 h e tratada por flambagem 60 s.

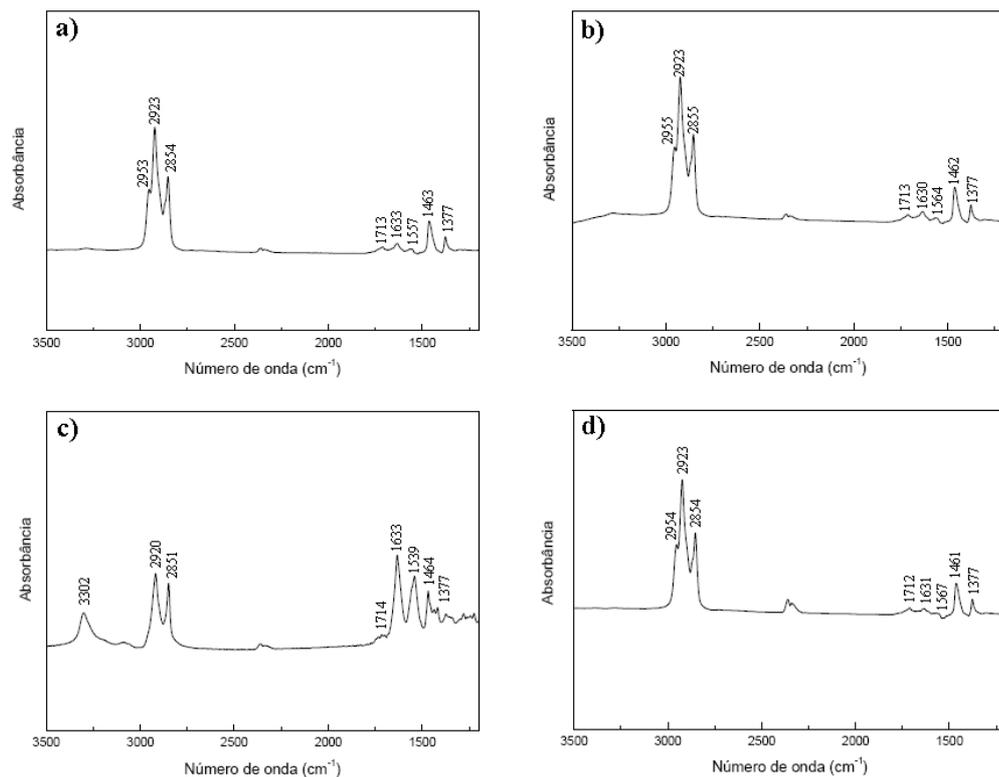


Figura 14: Espectros de FTIR das amostras: a) não tratada (amostra de controle); b) plasma 8 min; c) peróxido de hidrogênio 4h; d) flambagem 60s.

A Figura 14(a) apresenta o espectro de FTIR da amostra de PA11 sem tratamento de superfície, na região de 3500 a 1200 cm^{-1} . Pode-se observar bandas intensas em 2953 e 2923 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial assimétrica das ligações C-H dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 2854 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica de ligações C-H do grupo CH_2 . A banda em 1713 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação axial de C=O. Em 1633 cm^{-1} observa-se a banda corresponde à vibração de deformação axial de C=O (banda de amida I) e em 1557 cm^{-1} à vibração de deformação angular do N-H (banda de amida II). A banda em 1463 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica do CH_2 e a banda em 1377 cm^{-1} à deformação angular simétrica do CH_3 . As bandas apresentadas são características dos grupos presentes nas moléculas da PA11, concordando com resultados encontrados na literatura (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).

A Figura 14(b) apresenta o espectro de FTIR da amostra de PA11 tratada via plasma AC de baixa frequência durante 8 min, na região de 3500 a 1200 cm^{-1} . Pode-se observar bandas intensas em 2955 e 2923 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial assimétrica das ligações C-H dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 2855 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica de ligações C-H do grupo CH_2 . A banda em 1713 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação axial de C=O. Em 1630 cm^{-1} observa-se a banda corresponde à vibração de deformação axial de C=O (banda de amida I) e em 1564 cm^{-1} à vibração de deformação angular do N-H (banda de amida II). A banda em 1462 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica do CH_2 e a banda em 1377 cm^{-1} à deformação angular simétrica do CH_3 (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979). Como se pode notar não ocorreram mudanças significativas nas bandas de absorção no infravermelho da PA11 tratada 8 minutos por plasma AC, se comparada a amostra não tratada.

A Figura 14(c) apresenta o espectro de FTIR da amostra de PA11 tratada via peróxido de hidrogênio durante 4 h, na região de 3500 a 1200 cm^{-1} . Pode-se observar bandas intensas em 3302 e 2920 cm^{-1} , correspondentes à presença de ligações O-H e à deformação axial assimétrica das ligações C-H dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 2851 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica de ligações C-H do grupo CH_2 . A banda em 1714 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação axial de C=O. Em 1633 cm^{-1} observa-se a banda corresponde à vibração de deformação axial de C=O (banda de amida I) e em 1539 cm^{-1} à vibração de deformação angular do N-H (banda de amida II). A banda em 1464 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica do CH_2 e a banda em 1377 cm^{-1} à deformação angular simétrica do CH_3 (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979). Esta amostra apresentou,

dentre as significativas alterações na intensidade de alguns picos, mudança relativa à presença de banda em 3302 cm^{-1} , relacionada à vibração de grupos O-H, quando comparada com a amostra de controle.

A Figura 14(d) apresenta o espectro de FTIR da amostra de PA11 tratada via flambagem durante 60 s, na região de 3500 a 1200 cm^{-1} . Pode-se observar, semelhante às amostras não tratada e tratada por plasma, bandas intensas em 2954 e 2923 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial assimétrica das ligações C-H dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 2854 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica de ligações C-H do grupo CH_2 . A banda em 1712 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação axial de C=O. Em 1631 cm^{-1} a banda observada corresponde à vibração de deformação axial de C=O (banda de amida I) e em 1567 cm^{-1} à vibração de deformação angular do N-H (banda de amida II). A banda em 1461 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica do CH_2 e a banda em 1377 cm^{-1} à deformação angular simétrica do CH_3 (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979). A partir da comparação entre a Figura 14(a) e a Figura 14(d) não se percebe modificações significativas nas intensidades das bandas correspondentes à ligação C=O, ou o surgimento de bandas O-H e C-O, o que evidenciaria uma forte oxidação na superfície das amostras tratadas por flambagem. As pequenas modificações nas vibrações das bandas sugerem uma leve oxidação na superfície da PA11 tratada por esta técnica, como indica o aumento no pico em 1712 cm^{-1} referente à vibração de deformação axial de C=O.

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de se analisar possíveis alterações do relevo da superfície das amostras (um dos possíveis mecanismos de aumento de energia livre de superfície).

Para a avaliação de relevo, assim como para a composição química, foram utilizadas as condições de maiores tempos de exposição em cada técnica (plasma 8 min, peróxido de hidrogênio 4 h e flambagem 60 s). Como controle, amostras não tratadas foram também analisadas. Os aumentos utilizados foram de 50, 500, 3000 e 5000 vezes.

Ao se comparar as amostras tratadas com as não tratadas nos aumentos de 50 e 500 vezes observou-se apenas uma leve alteração da textura das superfícies. Já o aumento de 3000 vezes apresentou nítidas alterações do relevo, como pode ser observado na Figura 15.

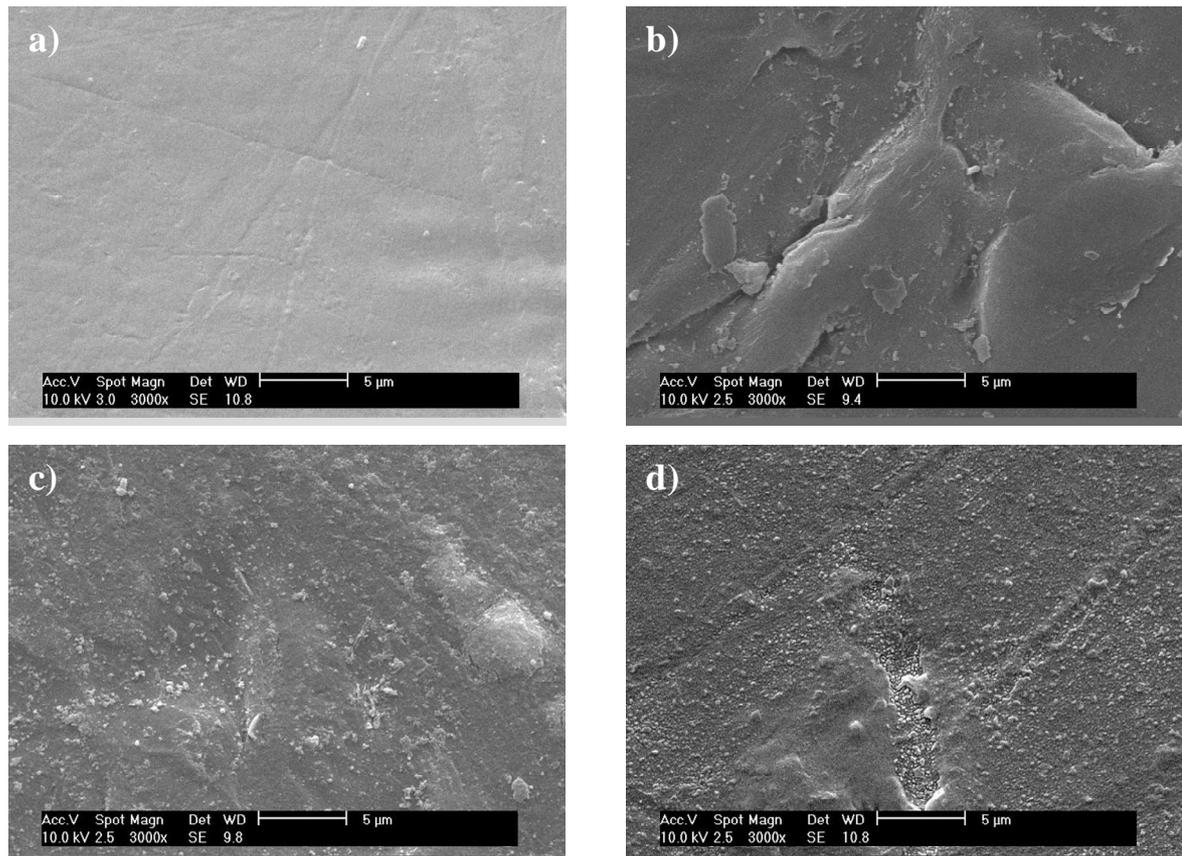


Figura 15: Micrografias de MEV, em aumento de 3000 vezes, das amostras: a) não tratada; b) plasma 8 min; c) peróxido de hidrogênio 4 h; d) flambagem 60 s.

Nestas micrografias pode-se observar que as alterações de relevo apresentam aspectos diferentes de um tratamento de superfície para outro. O plasma exibiu regiões de desníveis, o que pode indicar retiradas concentradas de material da superfície das amostras. Já o peróxido de hidrogênio e a flambagem geraram a formação de espécies de micro partículas ao longo da superfície.

As micrografias de aumento de 5000 vezes das amostras de peróxido de hidrogênio 4 h e flambagem 60 s permitiram a avaliação das diferenças entre estas micro partículas, como pode ser observado na Figura 16 (as micrografias de aumento de 5000 vezes para amostras não tratadas e tratadas via plasma não acrescentaram informações às imagens de 3000 vezes).

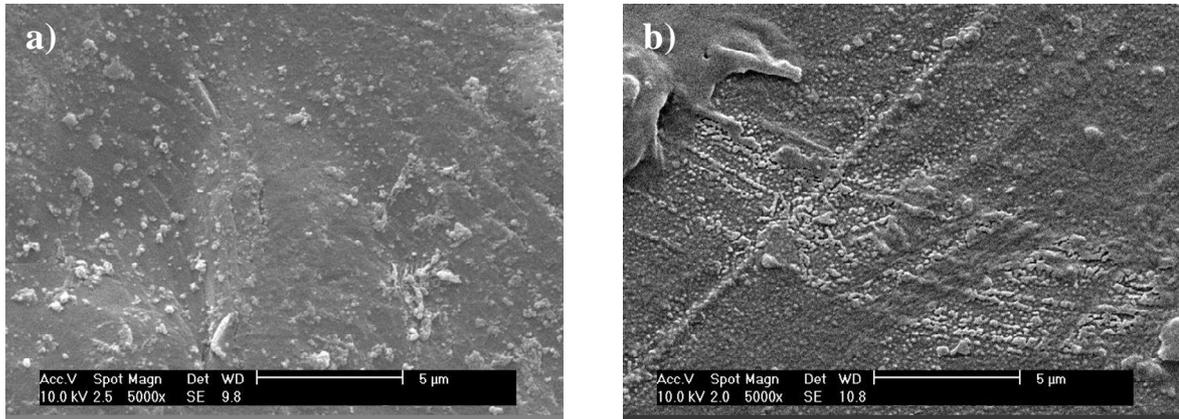


Figura 16: Micrografias de MEV em aumento de 5000 vezes das amostras: a) peróxido de hidrogênio 4 h; b) flambagem 60 s.

O tratamento via peróxido de hidrogênio gerou nas amostras de PA11 partículas de geometria irregular, espalhadas ao longo de toda a superfície com certa distância entre si. Ao observar o efeito da flambagem percebe-se que, se comparadas as de peróxido de hidrogênio, as partículas geradas apresentam forma mais arredondada e com uma proximidade maior entre si.

Destes resultados pode-se concluir que ocorreram alterações de relevo e que estas foram significativas, se comparadas ao material não tratado, bem como diferentes para cada uma das técnicas.

4.3. GONIOMETRIA

A técnica de goniometria foi empregada neste trabalho com o intuito de se definir a dinâmica de alteração da energia livre de superfície das amostras tratadas (de forma indireta, através do ângulo de contato), bem como para auxiliar na definição dos tempos, para cada técnica, nos quais se obteve os maiores aumentos da energia livre de superfície dos tubos de PA11. As tabelas a seguir (Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6) exibem os resultados quantitativos desta técnica de caracterização.

Tabela 3: Ângulos de contato de amostras não tratadas.

Tempo de Exposição	Ângulos de Contato (°)					
	Amostra 1		Amostra 2		MÉDIA	DESV. PAD.
0	84	84	84	85	84,25	0,50

Tabela 4: Ângulos de contato das amostras tratadas via plasma AC de baixa frequência.

Tempos de Exposição (min.)	Ângulos de Contato (°)					
	Amostra 1		Amostra 2		MÉDIA	DESV. PAD.
1	64	65	65	65	64,75	0,50
2	62	62	63	63	62,50	0,58
3	62	61	61	62	61,50	0,58
5	55	55	56	56	55,50	0,58
8	52	50	50	51	50,75	0,96

Tabela 5: Ângulos de contato das amostras tratadas via peróxido de hidrogênio.

Tempos de Exposição (h)	Ângulos de Contato (°)					
	Amostra 1		Amostra 2		MÉDIA	DESV. PAD.
0,5	62	64	61	62	62,25	1,26
1	53	49	52	50	51,00	1,83
2	46	48	45	47	46,50	1,29
4	42	42	42	43	42,25	0,50

Tabela 6: Ângulos de contato das amostras tratadas via flambagem.

Tempos de Exposição (s)	Ângulos de Contato (°)					
	Amostra 1		Amostra 2		MÉDIA	DESV. PAD.
5	70	70	71	70	70,25	0,50
10	45	45	45	46	45,25	0,50
20	45	43	44	44	44,00	0,82
30	36	36	36	39	36,75	1,50
60	34	32	34	34	33,50	1,00

A partir destes resultados foi possível a elaboração dos gráficos abaixo (Figura 17, Figura 18 e Figura 19).

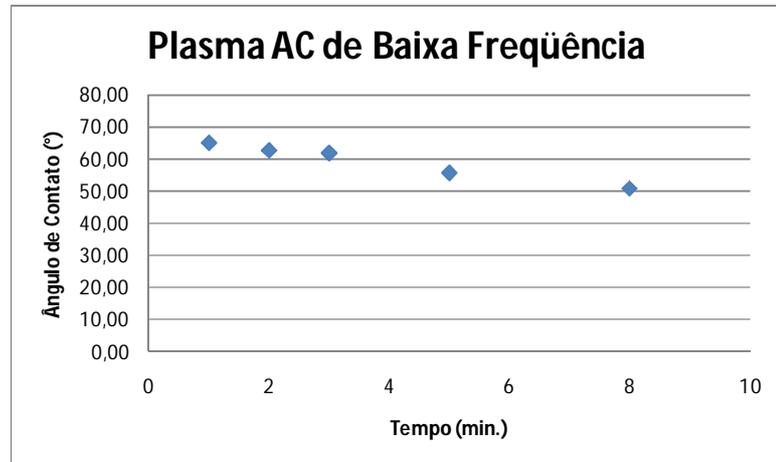


Figura 17: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por plasma AC de baixa frequência.

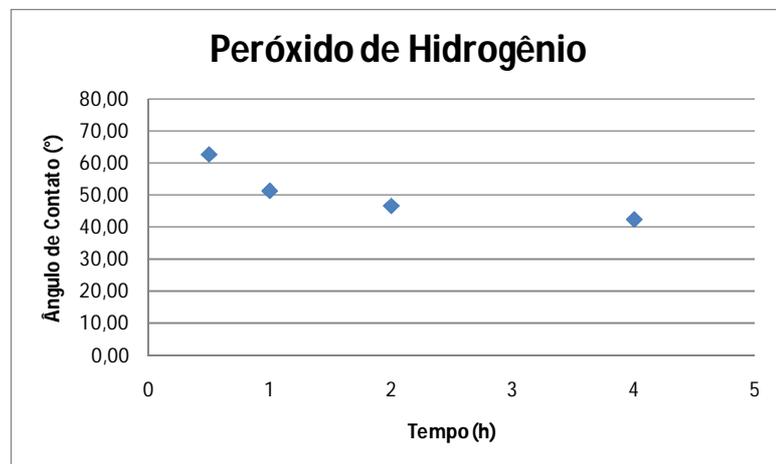


Figura 18: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por peróxido de hidrogênio.

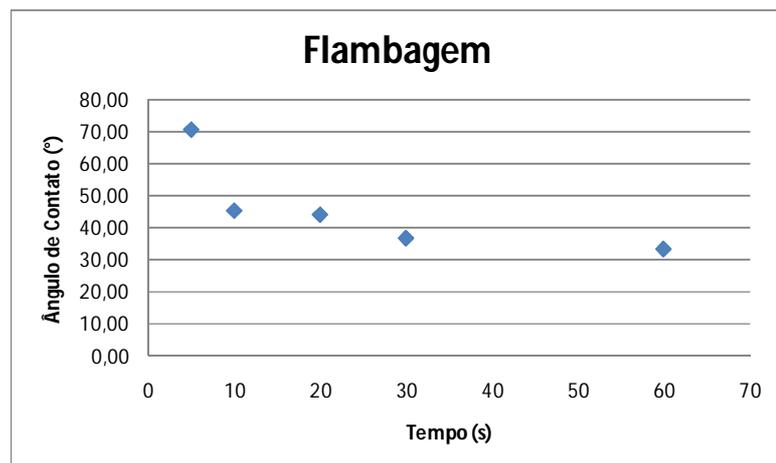


Figura 19: Gráfico dos ângulos de contato das amostras tratadas por flambagem.

Os dados da Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 permitem constatar que todas as técnicas geraram aumento na energia livre da superfície das amostras (todas exibiram redução nos valores medidos de ângulo de contato entre a PA11 e a água).

Através dos gráficos da Figura 17, Figura 18 e Figura 19, pode-se observar, através da redução do ângulo de contato, que em todos os três tratamentos ocorreu o aumento na energia livre da superfície das amostras na medida em que se aumentou os tempos de exposição dessas a cada uma das técnicas. Os gráficos mostram também que o aumento observado no plasma tendeu a um comportamento linear, enquanto que o peróxido e a flambagem apresentaram comportamento logarítmico. Estes comportamentos indicam que as técnicas de peróxido e flambagem pouco teriam a oferecer em tempos mais longos de exposição, enquanto que o plasma poderia gerar aumentos ainda maiores se utilizado em maiores tempos. Contudo, uma vez que os tempos de exposição das amostras definidos para este estudo foram os máximos permitidos por cada uma das técnicas sem comprometer a PA11 (tempos superiores nas avaliações prévias alteraram o aspecto das amostras, o que impediria seu uso em dispositivos médicos), a perspectiva de melhores resultados para o plasma em maiores tempos pode ser descartada.

A partir de todos os resultados obtidos com a caracterização por goniometria pôde-se gerar o gráfico a seguir (Figura 20), o qual permite constatar que neste estudo, do ponto de vista de aumento de energia livre de superfície, a técnica de flambagem, com tempo de exposição de 60 segundos, é a que apresenta o melhor resultado (menor ângulo de contato).

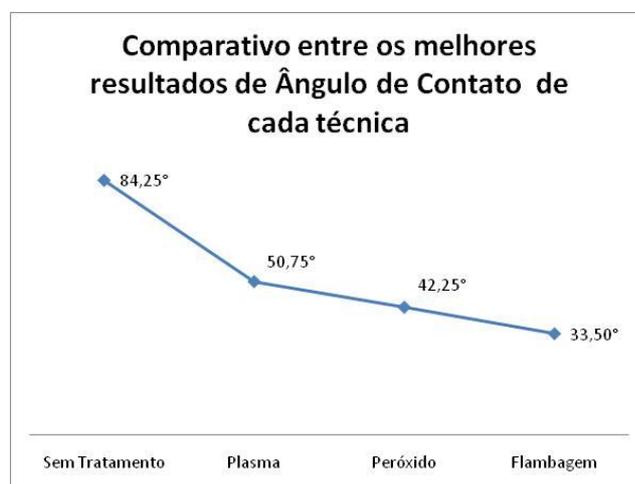


Figura 20: Gráfico comparativo entre os melhores resultados de ângulo de contato obtidos em cada uma das técnicas avaliadas.

4.4 RESISTÊNCIA AO RISCO

Os ensaios de resistência ao risco foram realizados para que se pudesse observar o impacto direto do aumento da energia livre de superfície da PA11 na adesão de um polímero hidrofílico (neste caso o HYPOL JM). Para esta análise foram utilizados os melhores resultados das técnicas de peróxido de hidrogênio e flambagem (4 h e 60 s, respectivamente), bem como uma amostra não tratada. A técnica de tratamento de superfície via plasma AC de baixa frequência foi descartada em função de seus resultados inferiores do ponto de vista do acréscimo na energia livre de superfície da PA11.

A seguir a Figura 21 apresenta as micrografias obtidas das superfícies das amostras de PA11 revestidas com HYPOL JM e riscadas.

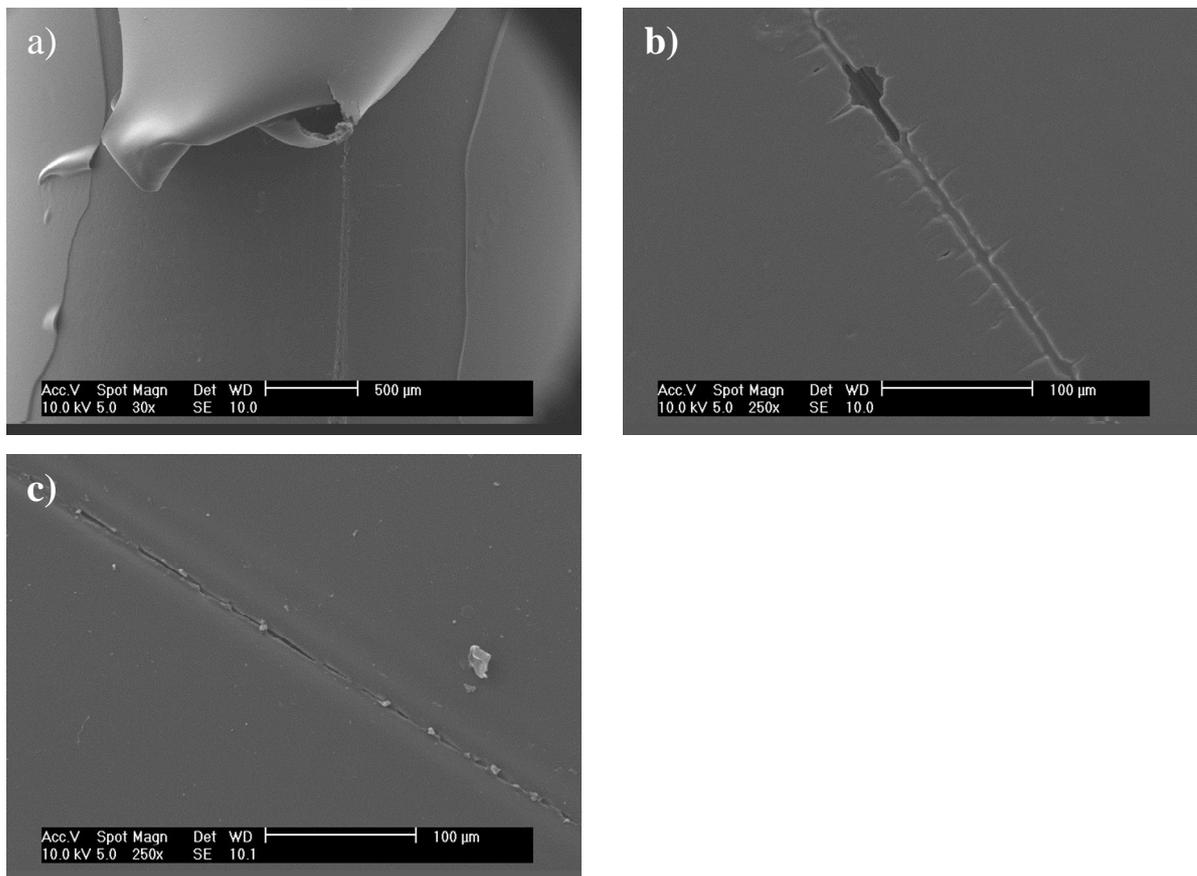


Figura 21: Micrografias das amostras: a) não tratada; b) peróxido de hidrogênio 4 h; c) flambagem 60 s.

Como pode se observar na Figura 21(a), o HYPOL JM depositado sobre a PA11 não tratada apresentou baixíssima adesão à superfície, uma vez que ocorreu um grande deslocamento da camada polimérica hidrofílica durante a realização do riscamento.

A Figura 21(b) apresentou uma camada com pouco deslocamento, mas com sinais de rachaduras ao longo do risco, o que significa que o tratamento via peróxido de hidrogênio aumentou a adesão do HYPOL JM sobre a PA11.

A Figura 21(c), assim como a Figura 21(b), também apresenta uma camada depositada melhor aderida em relação ao material não tratado e ainda permite observar que o revestimento apresentou resultados superiores de resistência ao risco em relação à amostra tratada via peróxido de hidrogênio. Isto porque enquanto o risco ficou evidente na amostra de peróxido de hidrogênio 4 h, na amostra de flambagem 60 s ele apresentou-se bem mais discreto, sem qualquer deslocamento ou mesmo rachaduras.

As diferenças nos resultados de resistência ao risco entre os tratamentos de peróxido de hidrogênio e flambagem podem ser função não só de diferentes alterações na energia livre da superfície da PA11, mas como também de uma possível contaminação, por água ou peróxido de hidrogênio, dos tubos de PA11, e conseqüentemente do polímero hidrofílico, tratados via peróxido de hidrogênio. A Figura 22 apresenta uma imagem das três amostras avaliadas via resistência ao risco. Pode-se observar que a amostra de peróxido de hidrogênio 4 h apresentou uma grande alteração de cor, enquanto que a de flambagem 60 s permaneceu com o mesmo aspecto, se comparadas à amostra não tratada.

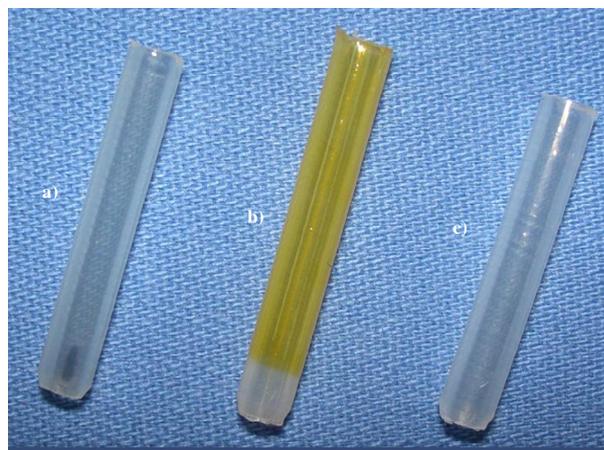


Figura 22: Amostras dos ensaios de resistência ao risco: a) não tratada; b) peróxido de hidrogênio 4 h; c) flambagem 60 s.

A suspeita de contaminação se deve ao comportamento das poliamidas de absorver relativas quantidades de água se comparadas aos polímeros convencionais (comportamento higroscópico, não hidrofílico) e ao fato de que o procedimento de tratamento via peróxido de hidrogênio utilizado neste estudo se tratar de um banho, a temperatura de 102 °C, das amostras de PA11 em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio. Desta forma, existe a possibilidade do substrato ter absorvido certa quantidade de água ou de peróxido de hidrogênio durante o tratamento e, quando o polímero hidrofílico foi depositado sobre o material, esta água ou peróxido de hidrogênio retido possa ter reagido com o HYPOL JM, de forma a alterar seu aspecto, bem como alterar seu comportamento de adesão.

5 CONCLUSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos através das análises de goniometria evidenciaram (de forma indireta, por meio do ângulo de contato) que todos os tratamentos avaliados neste estudo geram aumento na energia livre de superfície de tubos de PA11. Esses dados permitiram constatar também que, para todas as técnicas, tempos de exposição mais longos oferecem melhores resultados em relação ao aumento da energia livre de superfície. As medidas de ângulo de contato possibilitaram ainda se definir, dentre os tempos e tratamentos avaliados, que o tratamento de flambagem durante 60 segundos foi aquele que apresentou maior aumento de energia livre de superfície (amostras não tratadas apresentaram ângulo de contato médio de 84,25 ° enquanto as amostras tratadas via flambagem durante 60 segundos exibiram ângulo médio de 33,50 °).

As análises de relevo, via MEV, permitiram observar alterações significativas na superfície das amostras tratadas, se comparadas a amostras não tratadas. Outra constatação foi a de que cada técnica gera alterações físicas diferentes na superfície das amostras.

As avaliações de composição química permitiram observar, para flambagem e plasma, que ocorreram leves alterações na estrutura das amostras de PA11. Contudo, os espectros de FTIR não permitiram constatar uma forte oxidação dos tubos de PA11 tratadas por estas técnicas. Já o tratamento via peróxido de hidrogênio apresentou significativas alterações de composição química.

Os resultados de MEV, para análises do relevo, e de FTIR, para análises da composição química, permitiram constatar que ambos os mecanismos, de alterações físicas e químicas, estiveram presentes nas amostras tratadas. Desta forma, uma vez que ambos são meios de aumento de energia livre de superfície (DORAI, KUSHNER, 2003, apud COSTA et al., 2008), pode-se concluir que estes dois mecanismos contribuíram para o aumento na energia livre de superfície das amostras tratadas. Entretanto, não foi possível se estabelecer qual dos mecanismos foi predominante para o aumento dessa energia.

Os ensaios de resistência ao risco permitiram observar que a adesão do revestimento hidrofílico HYPOL JM sobre as amostras de PA11 tratadas e não tratadas foi diferente e que os tratamentos melhoraram a fixação da camada depositada. Com a deposição do polímero hidrofílico sobre as amostras tratadas via peróxido de hidrogênio foi possível observar que o comportamento do revestimento foi significativamente diferente nestas, de forma a apresentar indícios de contaminação do material pela própria técnica de tratamento utilizada. Somando-se a esse fato que o tratamento de flambagem apresentou melhor adesão do revestimento e que este resultado vem de acordo com dados obtidos via goniometria, pode-se concluir que o tratamento via flambagem com tempo de duração de 60 segundos apresenta, dentre as técnicas aqui estudadas, a melhor condição para ser empregado no processo de obtenção de revestimentos hidrofílicos biomédicos sobre tubos de PA11.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentro do estudo desenvolvido observou-se algumas questões passíveis de avaliações em trabalhos futuros que se disponham a seguir o tema aqui explorado. Dentre estes pontos, pode-se destacar:

- a) Estudar alterações da composição química das amostras de PA11 tratadas pelas técnicas exploradas neste estudo através de um método mais eficiente para caracterização química de superfícies (como XPS, por exemplo);
- b) Avaliar a adesão de outros polímeros hidrofílicos sobre amostras de PA11 tratadas via as técnicas aqui estudadas;
- c) Investigar o comportamento de revestimentos hidrofílicos depositados sobre amostras tratadas através de análises de coeficiente de atrito;
- d) Estudar outros tratamentos de superfície como nitrogenação via plasma e cloração;
- e) Avaliar a durabilidade dos tratamentos de superfície aqui estudados (intervalo de tempo viável entre o tratamento e a aplicação do revestimento).

REFERÊNCIAS

20/20 BRASIL. Disponível em: < <http://www.2020brasil.com.br/publisher> > Acesso em: 13 nov. 08.

ACQUARULO, Lawrence A.; O'NEIL, Charles J.; NILAJKAR, Amar S. Lubricious compounds for biomedical applications using hydrophilic polymers: WO/2006/032043. Registrada em: 23 de março de 2006. Disponível em: <<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=US2005033315&DISPLAY=DESC> >. Acesso em: 14 de março de 2008.

ANDERS, Christine et al. Hydrophilic coating of surfaces of polymeric substrates: United States Patent 5871823. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/5871823.html>>. Acesso em: 27 ago. 2008.

AST (Advanced Surface Technology). LubriLAST Lubricious Coating. Estados Unidos, 2008. Disponível em: <www.astp.com/technology> Acesso em: 05 nov. 08.

AST (Advanced Surface Technology). Surface Treatment for Medical Devices. Estados Unidos, 2008. Disponível em: <www.astp.com/technology > Acesso em: 05 nov. 08.

ASTM INTERNACIONAL. Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine, D 7027 - 05. Estados Unidos, 2005. 8 p.

ATKINS, P. W.. Físico-Química. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos, 1978.

BAIJAL, Mahendra D.. Plastics Polymers Science and Technology. New York: John Wiley And Sons, 1982. 944 p.

BERTI, Corrado; LORENZETTI, Cesare; GRANDI, Giuseppe. A process for preparing hydrophilic coatings and products thus obtained. EP 1 505 102 B1. Registrado em 7 ago. 2003. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/EP1505102.html>>. Acesso em: 11 ago. 2008.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2002.

CARRER, G. R.; CORRÊA, M. P. Estudo sobre a relação entre a degradação de materiais poliméricos e os níveis de radiação solar ultravioleta observados no Brasil. In: SICINPE - 2006, São José dos Campos. 2006. p. 31 p. (INPE-13975-PRE/9150). Disponível em: <<http://mtc-m15.sid.inpe.br/rep/sid.inpe.br/mtc-m15@80/2006/08.10.14.47/Cover?mirror=cptec.inpe.br/walmeida/2003/04.25.17.13&metadarepository=sid.inpe.br/mtc-m15@80/2006/08.10.14.47.14>>. Acesso em: 20 nov. 2008.

CARVALHO, Antonio José F.. Caracterização de Géis Termorreversíveis de SEBS. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 10, n. 1, p.1-7, 2000.

CENTRO MÉDICO DA COLUNA VERTEBRAL. Disponível em: <<http://cmcv.site.med.br>> Acesso em: 12 nov. 08.

COLTRO, Leda; ALVES, Rosa M. V.. Tratamento superficial de filmes flexíveis por plasma. Jornal de Plásticos. set. 2008. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpset01/pag10.html>> Acesso em: 20 nov. 2008.

CONROY, Suzanne. Aqueous-Based Lubricious Coating Technology. AST (Advanced Surface Technology), Estados Unidos, 1998. Disponível em: <www.astp.com/technology> Acesso em: 05 nov. 08.

CONROY, Suzanne; LOH Ih-Houng. Lubricious coatings for medical devices. AST (Advanced Surface Technology), Estados Unidos, 2004. Disponível em: <www.astp.com/technology> Acesso em: 05 nov. 08.

CORRÊA, Nágila Maluf et al. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, Piracicaba, v. 41, n. 1, p.73-78, janeiro/março de 2005.

COSTA, T. H. C. et al. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p.65-76, 25 jan. 2008. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10980/>>. Acesso em: 02 jul. 2009.

DIABLO SALES. PRODUCTS: Hydrophilic. Disponível em:
<<http://www.diablosales.com/hydrophilic.htm>>. Acesso em: 12 ago. 2008.

DSM MEDICAL COATINGS. Hydrophilic coatings. Disponível em:
<http://www.dsm.com/en_US/html/dmco/dmco_lubricious.htm>. Acesso em: 07 jul. 2008.

GAGNON, David R. St Paul, Minn. Minnesota Mining And Manufacturing Company, St Paul, Minn. Hydrophilic membranes and filters and method for preparing same. Int. Cl6 B01D 71/38 . U.S. 457.684, 1 Jun. 1995, 2 abr. 1996.

KRAUSE, Werner. Contrast Agents: Magnetic Resonance Imaging. Nova York: Springer, 2002. 249 p. Disponível em: <books.google.com.br> Acesso em: 12/09/08.

LAPORTE, Richard J.. Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices: Structure/Properties, Development, Manufacture and Applications. Boca Raton: CRC PRESS, 1997. 186 p.

LINS, Fernando A. Freitas; ADAMIAN, Rupen. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000. 29 p.

ÖZTÜRK, Gözde Ipek. Selected methods of surface engineering applied to materials. 2004. 89 f. Dissertação (Mestre) - Sabancı University, Turquia, 2004.

PÉ DE APOIO. Disponível em: <<http://www.pedeapio.com.br/lojavirtual>> Acesso em: 13 nov. 08.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

STONE, K. J.; DESMARAIS, T. A. Processo para preparar um material de espuma polimérica hidrofílica adequado para absorver líquidos hidrofílicos. PI9206361-6. 07 ago. 1992, 04 mar. 1993. Pesquisa de patentes no Brasil e patentes brasileiras. Disponível em: <www.patentesonline.com.br>. Acesso em: 03/11/08.

TERESE WINSLOW, medical and scientific illustration.. Disponível em: <<http://teresewinslow.com/contact.asp>> Acesso em: 12 nov. 08.

VIANA, Hamilton; ANTUNES, Renato Altobelli. Degradação fotoquímica: degradação de polímeros e corrosão. Disponível em: <www.hamiltonviana.com/deg_fotoq1.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2008.