

ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE DEGRADAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLITETRAFLÚORETILENO*

Paula Anastácia Moraes Cairo Gomes¹

Luíza Braga Ferreira dos Santos²

Emília dos Santos Monteiro³

Francielly Moura de Souza Soares⁴

Carlos Nelson Elias⁵

Resumo

O Politetrafluoroetileno (PTFE) foi tratado por duas técnicas: exposição a radiação ultravioleta (UV) numa câmara escura e exposição ao plasma com gás não polimerizável de argônio (Ar), num reator a plasma com arranjo capacitivo dos eletrodos, excitado por radiofrequência (rf). Investigaram-se os efeitos dos tratamentos nas propriedades superficiais do substrato. O objetivo foi investigar os efeitos dos tratamentos nas propriedades superficiais do substrato, visando aumentar a quantidade de grupamentos funcionais disponíveis a partir da degradação da superfície. As alterações de molhabilidade foram obtidas por medida do ângulo de contato. A espessura e a rugosidade foram medidas pelo rugosímetro e pelo goniômetro. A morfologia das amostras de PTFE foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As caracterizações demonstraram que a técnica de plasma *etching* foi capaz de alterar as características superficiais do substrato em vários aspectos, apresentando maior rugosidade, facilitando assim futura deposição de agentes antimicrobianos.

Palavras-chave: Superfície; Ultravioleta; Plasma etching; Politetrafluoretileno; Biomateriais.

COMPARATIVE STUDY OF SURFACE DEGRADING TECHNIQUES OF POLYETHETRAFLUORETILENE

Abstract

Polytetrafluoroethylene (PTFE) was treated by two techniques: exposure to ultraviolet radiation (UV) in a darkroom and exposure to plasma with argon (Ar) unpolymerizable gas in a plasma reactor with capacitive arrangement of the electrodes, radiofrequency excited). The effects of the treatments on the surface properties of the substrate were investigated. The objective was to investigate the effects of treatments on the surface properties of the substrate, aiming to increase the amount of functional clusters available from surface degradation. The wettability changes were obtained by measuring the contact angle. The thickness and the roughness were measured by the rugosimeter and the goniometer. The morphology of PTFE samples was determined by scanning electron microscopy (SEM). The characterization showed that the etching plasma technique was able to alter the surface characteristics of the substrate in several aspects, presenting greater roughness, thus facilitating future deposition of antimicrobial agents.

Keywords: Surface; Ultraviolet; Plasma etching, Politetrafluoretileno (PTFE); Biomateriais.

- ¹ *Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- ² *Química, Mestranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- ³ *Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- ⁴ *Tecnóloga em Metalurgia, Mestranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro Metalúrgico, professor titular, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os estudos relacionados aos defeitos ósseos possuem elevada importância, principalmente as técnicas que envolvem melhorias na qualidade dos biomateriais [1]. Os biomateriais podem ser de origem natural ou sintética, e sua composição pode ser dividida em quatro classes: metais, polímeros, cerâmicos e compósitos [2].

O politetrafluoretileno (PTFE) é um polímero que está sendo estudado para a utilização como biomaterial, porém ainda existem poucos trabalhos publicados nesta área [3]. O politetrafluoretileno (PTFE) é amplamente explorado na engenharia, mas sua natureza hidrofóbica limita as aplicações no campo biomédico. Estudos estão sendo desenvolvidos para modificar a química superficial do PTFE para superar esta limitação [4]. Os tratamentos químicos induzem mudanças na superfície do polímero, mas também podem afetar suas propriedades em massa [5]. O tratamento com plasma a gás parece oferecer outros meios para controlar a modificação química da superfície do PTFE sem afetar suas propriedades [6].

No contexto de dispositivos biomédicos, é importante investigar a modificação da superfície causada pelos tratamentos com plasma a gás e mudanças nas propriedades da superfície devido ao envelhecimento em ambientes biológicos simulados [7].

De acordo com Miyamoto (2012), a membrana de PTFE é eficaz no auxílio de regenerações ósseas, mesmo em casos onde não ocorre um preenchimento sobre sua membrana, o que em tese elimina o risco de contaminações [8]. Assim, os materiais do tipo PTFE apresentam estabilidade dimensional, garantindo um maior controle no momento de aplicá-los em processos cirúrgicos, reduzindo os efeitos nocivos desse tipo de intervenção [9].

A utilização de membranas de politetrafluoretileno (PTFE) possui efeitos positivos nos procedimentos de regeneração óssea guiada (ROG). Dentre as principais vantagens do uso de PTFE na regeneração óssea guiada, temos a alta biocompatibilidade do material, a rigidez que facilita o seu manuseio, a realização de manutenção em defeitos de pequenas dimensões, bem como resultados significativos em um curto período de até 6 meses [10].

Neste trabalho, foram realizadas modificações na superfície do PTFE através da técnica de Ultravioleta (UV) e Plasma Etching a fim de investigar os efeitos dos tratamentos nas propriedades superficiais do substrato, visando aumentar a quantidade de grupos funcionais disponíveis por meio da degradação de superfície. Com isso, pretende-se analisar a morfologia de duas amostras de PTFE para possíveis aplicações em cirurgias buco-maxilo-facial.

2 DESENVOLVIMENTO

O presente trabalho determinou a morfologia da superfície das amostras de PTFE no estado inicial e comparou-as com as propriedades após os tratamentos de superfície por UV e plasma Etching com gás de Argônio.

Para a realização deste estudo, foram utilizadas amostras comerciais de PTFE com dois acabamentos, sendo o primeiro acabamento na forma de película que recebeu a denominação “barreira”; o segundo acabamento na forma de lâmina, foi denominado “membrana”. Ambas as amostras foram fabricadas pela empresa Zhenjiang Chunhuan Sealing Materials Co.Ltd., do grupo Chunhua, Yangzhong City, Jiangsu Province, China.

No presente trabalho determinou-se a morfologia da superfície das amostras de PTFE como recebidas, comparando-as com as propriedades após o envelhecimento. Empregou-se as seguintes etapas: envelhecimento em câmara ultravioleta e plasma etching e análise da morfologia dos materiais. Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização experimental: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), rugosidade e ângulo de contato.

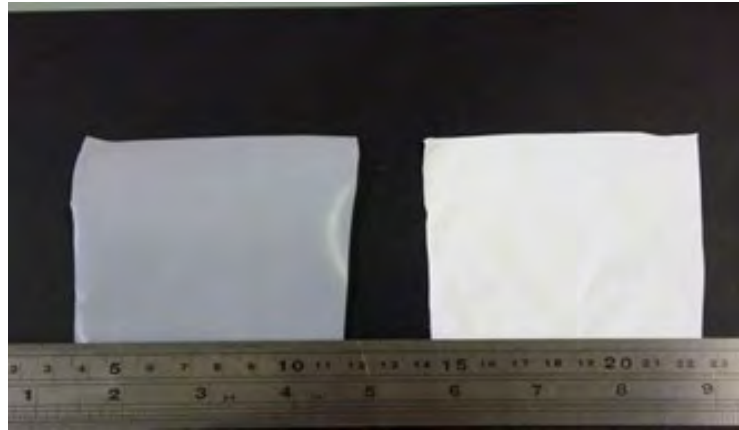


Figura 1. Imagens da barreira e membrana, respectivamente.

2.1 Câmara ultravioleta

As amostras de PTFE foram submetidas ao envelhecimento através de uma Câmara Escura Ultravioleta modelo SL-204, com 2 lâmpadas emissoras de raio UV (ação germicida), com comprimentos de onda de 254 e 365 nm. As amostras foram submetidas ao envelhecimento em UV, ficando expostas por 24h, 48h, 72h e 96h.

2.2 Plasma etching

As superfícies das amostras de PTFE também foram tratadas por plasma com gás de Argônio e foram utilizadas correntes de 32,5 e 25 mA para a barreira e membrana, respectivamente. Aplicou-se uma pressão de gás de 0,05 mbar. O equipamento utilizado foi o Balzers Union, modelo FL-9496B.

2.3 Caracterização

Na análise do material por MEV, foi possível observar morfologias diferentes para as amostras avaliadas. A membrana PTFE apresentou uma superfície mais rugosa e porosa em comparação à barreira PTFE, que apresentou morfologia mais lisa e uniforme com menor número de poros (Figuras 2a e 3a). Estas características podem induzir diferenças no comportamento entre a barreira e a membrana na cavidade oral. Após tratamento com UV, mesmo depois de 96h na câmara, não foi observado nenhuma alteração na superfície das amostras, como pode-se verificar nas Figuras 2b e 3b. Entretanto, modificação por plasma Figuras 2c e 3c, nota-se que ocorre uma mudança de morfologia em relação as amostras sem tratamento. Observou-se um aumento da rugosidade da superfície. Acredita-se que estas mudanças na superfície de ambas as amostras estão relacionadas com a perda de flúor da superfície e sua consequente modificação.

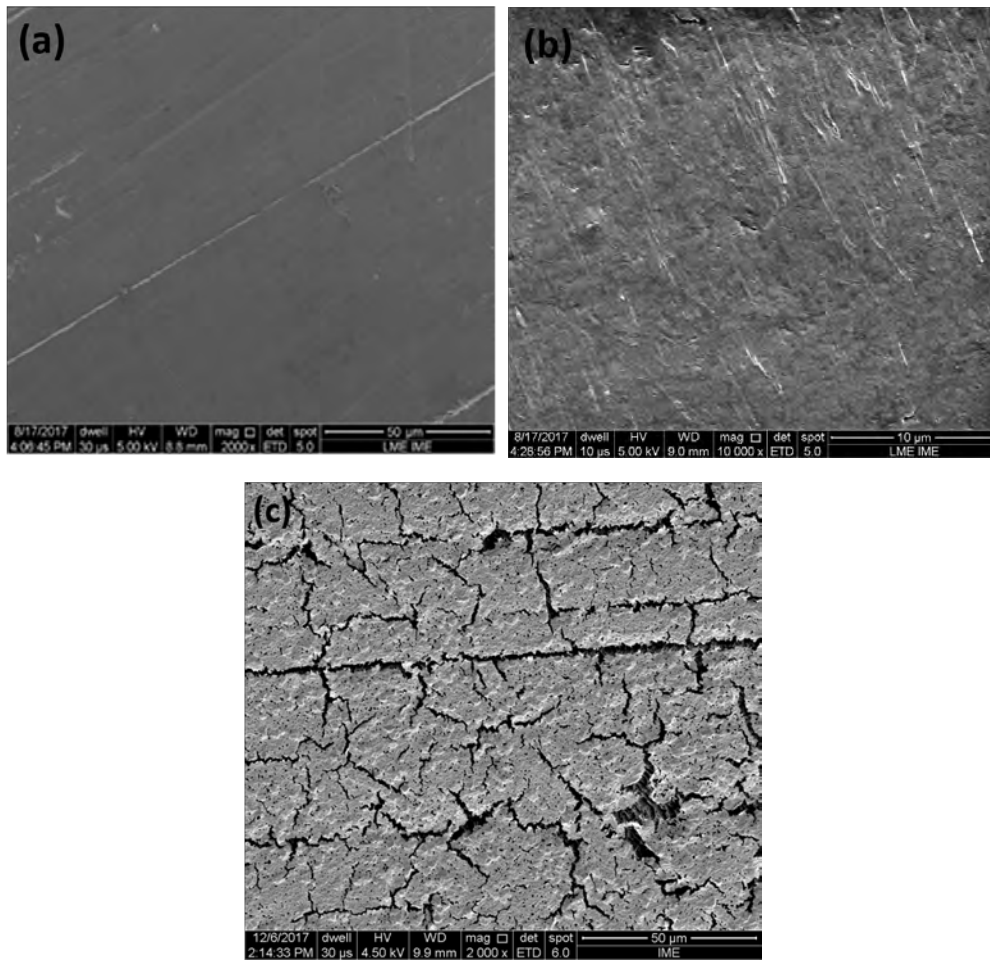
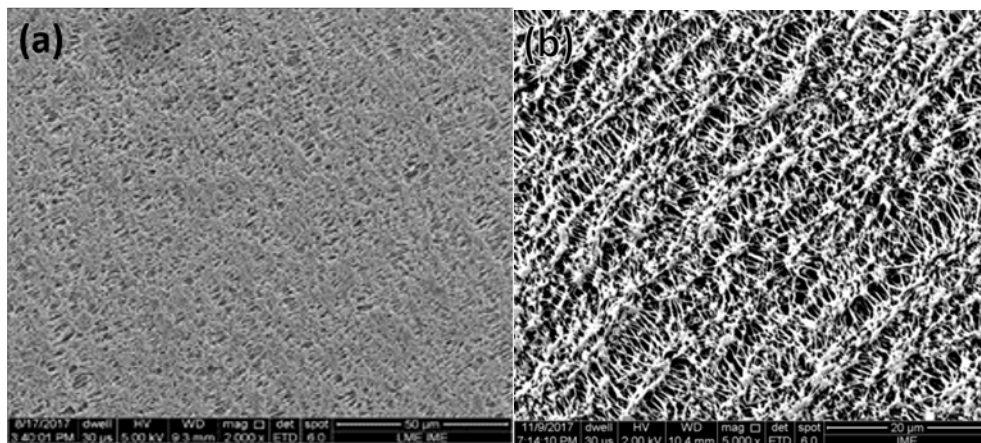


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra barreira: a) Sem tratamento (ver outra imagem); b) Após UV (ver outra imagem); c) Após Plasma Etching.



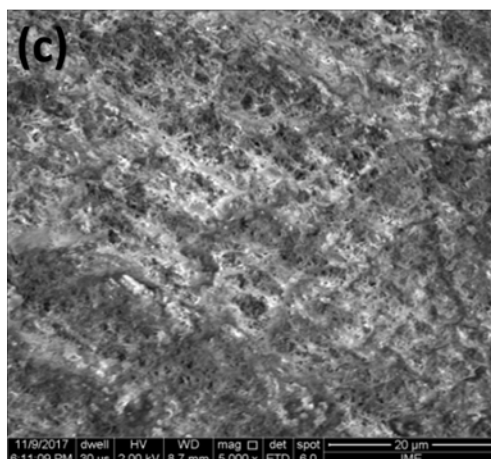


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra membrana: a) Sem tratamento; b) Após UV; c) Após Plasma Etching.

De acordo com as imagens obtidas por MEV (Figuras 2a e 3a), observou-se que a membrana, mesmo sem tratamento na superfície, apresentou maior rugosidade que a barreira.

As imagens do MEV indicaram que a superfície das amostras modificadas se tornaram mais rugosas com o aumento do grau de tratamento com plasma. Este fenômeno evidenciou que o efeito de decapagem tornou a superfície mais áspera com tempo prolongado de tratamento.

Para verificar a eficiência dos tratamentos para modificação da superfície das amostras barreira e membrana, foram realizados ensaios de rugosidade e ângulo de contato. Os resultados obtidos a partir das análises das amostras de PTFE podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 Resultados dos ensaios de perfilometria e rugosidade.

Perfilometria	Barreira (μm)	Membrana (μm)	Rugosidade	Barreira (μm)	Membrana (μm)
Ra	38,7	79,4	Ra Média	0,300	1,0002
			Ra Valor mínimo	0,241	0,786
			Ra Valor máximo	0,354	1,223
			Ra Desvio	0,051	0,193
Espessura	212,4	60,5			

A partir destes resultados pode-se afirmar que a amostra membrana tem maior rugosidade que a barreira. A rugosidade (Ra) do PTFE sem tratamento apresentou o valor médio de 3000 Å (ou 0,300 μm), comparável ao aço polido ou lapidado que se situa numa faixa de rugosidade de 0,4 a 0,05 μm [13].

O ensaio de rugosidade também foi realizado na amostra membrana após exposição de plasma com corrente de 25 mA, conforme Tabela 2.

Tabela 2 Rugosidade da amostra membrana antes e após exposição ao plasma.

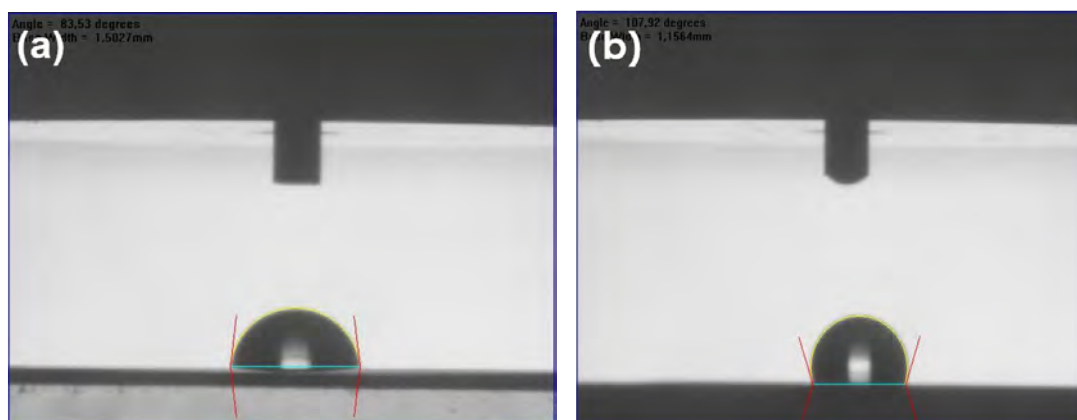
Amostra Membrana	Média Ra (μm)	Valor Mínimo Ra (μm)	Valor Máximo Ra (μm)	Desvio Ra (μm)
Sem Tratamento	1,0002	0,786	1,223	0,193
Após plasma 4 min	1,752	1,688	1,812	0,050
Após plasma 7 min	1,607	1,192	2,300	0,414
Após plasma 10 min	2,735	2,532	3,154	0,622

Com estes resultados pode-se verificar que o tratamento da superfície com o plasma apresentou um aumento na rugosidade do material. Além disso, a exposição ao plasma também levou a mudanças na morfologia da superfície da membrana. Verificou-se que as amostras modificadas por plasma apresentaram mudanças na rugosidade da superfície com o aumento do tempo de tratamento do plasma [14].

Havia a expectativa de que após o tratamento na câmara de UV, com a perda de flúor da superfície e conseqüentemente sua corrosão, o material pudesse apresentar resultados de rugosidade diferentes. Portanto, este tipo de tratamento de superfície não se mostrou eficiente, uma vez que o próprio substrato já apresenta uma rugosidade inicial muito parecida com o substrato tratado [11].

Na análise de ângulo de contato, pode-se verificar que as duas amostras são hidrofóbicas (Figura 5), pois apresentam valores de ângulo de contato médios elevados. Porém, na amostra barreira este ângulo é menor, indicando uma maior molhabilidade na sua superfície.

De acordo com a literatura, nos tratamentos com plasma, a superfície do PTFE torna-se mais hidrofílica, principalmente no tratamento com gás de argônio [11,15]. Este aumento da molhabilidade e a conseqüente diminuição no valor do ângulo de contato após o tratamento torna a amostra de PTFE mais polar, o que indica a redução de flúor na sua superfície [7].

**Figura 5** Imagens da análise de ângulo de contato das amostras (a) barreira e (b) membrana sem tratamento, respectivamente.

Este resultado pode ser comprovado pelos valores dos ângulos de contato (Tabela 3), pois a rugosidade pode contribuir com a histerese do ângulo, devido à presença de ar aprisionado, diminuindo a energia de superfície.

Tabela 3. Ângulo de contato das amostras de PTFE.

Amostra	Média	Valor mínimo	Valor máximo
Barreira	82,64°	77,04°	89,13°
Membrana	109,96	107,92°	113,59°

3 CONCLUSÃO

Foram observadas modificações da superfície do polímero PTFE quando o mesmo foi submetido à técnica de tratamento por plasma com gás de argônio. Estas modificações foram comprovadas pelos resultados das análises de rugosidade da amostra membrana e pela morfologia observada nas análises de MEV.

Após o tratamento em câmara de UV não foram observadas modificações significativas na superfície das amostras barreira e membrana, mesmo após um tempo prolongado de exposição ao UV. Estes resultados foram observados nas imagens de MEV. Entretanto, na degradação utilizando plasma de Ar notou-se uma maior influência nas propriedades superficiais.

Nas análises de ângulo de contato, verificou-se que tanto a barreira quanto a membrana são hidrofóbicas, apresentando valores próximos ou maiores que 90°, sendo considerados valores médios elevados. Porém, na amostra barreira este ângulo foi menor comparado ao da barreira, indicando assim, uma maior molhabilidade na sua superfície.

De maneira geral, a amostra membrana apresentou maior rugosidade na sua superfície, apesar das amostras possuírem características morfológicas semelhantes ao padrão de filmes de PTFE. Sendo assim, seria mais adequado no uso como biomaterial.

Agradecimentos

Agradecemos as agências de fomento CAPES, CNPq e ao IME pelos recursos financeiros destinados ao programa de bolsa e à execução deste projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 CRUZ M., Reis C.C., Silva V.C. Utilização da Allumina® (Al₂O₃) como filtro biológico na regeneração guiada dos tecidos. *Odontol Mod.* V18, N 5, p20. 1991.
- 2 PIRES, A.L.R., Bierhalz, A.C., Moraes, Â.M., Biomaterials: Types, Applications, And Market. *Química Nova*, 38(7): 957-971 (2015).
- 3 WADHAWAN, A. et al. Gore-tex versus resolut adapt GTR membranes with perioglas in periodontal regeneration. *Contemporary Clinical Dentistry*, v.3, n.4, p.406-411, 2012; [5] C. T. Oliveira, Redes Tolerantes a Atrasos e Desconexões, Simpósio Brasileiro de Redes de Computadores e Sistemas Distribuídos, 25, 2007, pgs 203-256, Belém, PA, Brazil.
- 4 TSENG, D. Y., Edelman ER. *J. Biomed. Mater. Res.* 1998; 42: 188.

- 5 BADEY, J. P., Espuche E, Saga D, Chabert B. *Polymer* (London) 1996; 37: 1377.
- 6 Garbassi F, Morra M, Occhiello E. *Polymer Surfaces from Physics to Technology*. JohnWiley: Chirchester, 1994.
- 7 WILSON, D. J.; Willians, R. L.; Pond, R. C. Plasma modification of PTFE surfaces. Part I: Surfaces immediately following plasma treatment. *Surface and Interface Analysis*, 31: 385-396 (2001).
- 8 MIYAMOTO, I. et al. Alveolar ridge reconstruction with titanium mesh and autogenous particulate bone graft: Computed tomography-based evaluations of augmented bone quality and quantity. *Clin. Impl. Dent. Relat. Res.* v.14, n.2, p.304-31, 2012.
- 9 JOLY, J.; Bazan, D.; Martorelli A. Clinical and radiographic evaluation of periodontal intrabony defects treated with GTR: A pilot study. *J. periodontol.* 2002;73: 353-354.
- 10 GAUER, L.; Takemoto, M.; Camila, D. REGENERAÇÃO ÓSSEA GUIADA ASSOCIADA A MEMBRANA DE POLITETRAFLUORETILENO EXPANDIDO (PTFE-e). *Revista Tecnológica*, v. 3, n. 2, p. 60-67, 2015. [7] A. Vahdat, D. Becker, Epidemic routing for partially connected ad hoc networks, CS-200006. DukeUniversity, 2000, Tech. Rep.
- 11 POMIN, E.. Efeito do tratamento a plasma do Politetrafluoroetileno (PTFE) das suas propriedades eletrostáticas e superficiais, 134p, Sorocaba, 2011.
- 12 FAZULLIN, Dinar Dilshatovich, et al. "Infrared spectroscopic studies of the PTFE and nylon membranes modified polyaniline." *Modern Applied Science* 9.1 (2015): 242.
- 13 AGOSTINHO, O. L.; Rodrigues, A. C. S.; Lirani, J. Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de Dimensões. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2004.
- 14 LAI, C. L.; Liou, R. M.; Chen, S. H.; Huang, G. W.; Lee, K. R. Preparation and characterization of plasma-modified PTFE membrane and its application in direct contact membrane distillation. *Desalination*, v. 267, p. 184-192, 2011.
- 15 VANDENCASTEELE, N.; Nisol, B.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Castner, D.G.; Reniers, F. Plasma-Modified PTFE for Biological Applications: Correlation between Protein-Resistant Properties and Surface Characteristics. *Plasma Processes and Polymers*, v. 5, p. 661-671, 2008.