

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS

MARCOS VINÍCIUS MAROCCO

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

CAXIAS DO SUL

2020

MARCOS VINÍCIUS MAROCCO

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para a obtenção da aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Aguzzoli.

Caxias do Sul, 2020

MARCOS VINÍCIUS MAROCCO

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para a
obtenção da aprovação na disciplina de
Trabalho de Conclusão de
Curso - Engenharia Química.

Aprovado em: 02 de dezembro de 2020.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Caxias do Sul, 2020

Dedico este trabalho aos meus pais Edy e Carmen, aos meus irmãos Moisés e Mariana, à minha namorada Jéssica, aos meus colegas e amigos, pelo incentivo e compreensão ao longo da minha graduação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares pela compreensão e afeto durante toda a realização deste trabalho.

Ao professor Cesar Aguzzoli pela orientação e acompanhamento, tornando possível a evolução e conclusão deste trabalho.

À banca examinadora, composta pela professora Jadna Catafesta e professora Janete Eunice Zorzi, pelas contribuições a este trabalho.

Ao laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamentos Térmicos II (LESTT II) e sua equipe pela oportunidade de realizar a pesquisa para formar este trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul, pela qualidade do curso de graduação oferecido e por disponibilizar os Laboratórios de Tecnologia e Pesquisa para a realização dos ensaios de caracterizações físico-químicas.

A todos os amigos e colegas que de alguma forma contribuíram significativamente durante toda a minha graduação, e direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”

Marthin Luther King

RESUMO

Este trabalho propõe um estudo comparativo entre diferentes gases buscando a modificação da superfície por *plasma etching* de um biomaterial polimérico (polidimetilsiloxano) muito utilizado como base de curativos. Este biomaterial apresenta excelentes propriedades mecânicas, permeabilidade a gases e biocompatibilidade, porém apresenta alguns problemas como a sua hidrofobicidade, causando problemas de adesão bacteriana. Para otimizar a aplicação deste biomaterial polimérico, a técnica de *plasma etching* é utilizada para modificar temporariamente a superfície do polímero, e para sua avaliação, realizados análises morfológicas e físico-químicas, como o ângulo de contato, rugosidade e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), com o objetivo de evidenciar a melhor composição para modificação da superfície do polidimetilsiloxano. A energia superficial do polidimetilsiloxano está diretamente relacionada com a rugosidade e as deformações observadas na superfície deste material, fazendo com que o filme tratado por *plasma etching* tenha a sua morfologia permanentemente modificada, a qual não se regenera ao seu estado original. Entretanto, a modificação da superfície realizada não se torna suficiente para caracterizar este filme como hidrofílico.

Palavras-chave: biomaterial, polidimetilsiloxano, modificação de superfície, *plasma etching*, tratamento com plasma.

ABSTRACT

This work proposes a comparative study between different gases seeking to modify the surface by plasma etching of a polymeric biomaterial (polydimethylsiloxane) widely used as a dressing base. This biomaterial has excellent mechanical properties, gas permeability and biocompatibility, however it presents some problems such as its hydrophobicity, causing problems with bacterial adhesion. To optimize the application of this polymeric biomaterial, the plasma etching technique is used to temporarily modify the polymer surface, and for its evaluation, morphological and physical-chemical analyzes, such as the contact angle, roughness and field emission gun scanning electron microscopy (SEM-FEG), in order to evidence the best composition for modifying the polydimethylsiloxane surface. The surface energy of the polydimethylsiloxane is directly related to the roughness and deformations observed on the surface of this material, causing the film treated by plasma etching to have its morphology permanently modified, which does not regenerate to its original state. However, the modification of the surface it doesn't become enough to characterize this film as hydrophilic.

Key-words: biomaterial, polydimethylsiloxane, surface modification, plasma etching, plasma treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da disposição das três camadas da pele	4
Figura 2 – Representação da estrutura química do polidimetilsiloxano	10
Figura 3 – Modelo esquemático da cadeia do PDMS: (a) vista superior; (b) vista lateral	11
Figura 4 – Diagrama de um reator de placas paralelas: (a) modo corrosão por plasma, (b) modo de corrosão iônica reativa	19
Figura 5 – Principais etapas da corrosão química no plasma a um substrato genérico	21
Figura 6 - Fluxograma da metodologia utilizada na fabricação dos filmes.....	24
Figura 7 – Câmara de plasma.....	26
Figura 8 - Medida do ângulo de contato nas amostras de (a) PDMS _{NP} ; (b) PDMS _{o10} ; (c) PDMS _{o30} ; (d) PDMS _{ar10} ; (e) PDMS _{ar30} ; (f) PDMS _{oh10} e (g) PDMS _{oh30}	29
Figura 9 - Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras de (a) PDMS _{NP} ; (b) PDMS _{o10} ; (c) PDMS _{o30} ; (d) PDMS _{ar10} ; (e) PDMS _{ar30} ; (f) PDMS _{oh10} e (g) PDMS _{oh30}	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de curativos e suas aplicações.....	7
Quadro 2 – Uso de tratamento com plasma para modificação da superfície do PDMS.....	16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimento, ângulo e energia das ligações C-C, Si-O e Si-C	11
Tabela 2– Codificação das amostras sem tratamento	24
Tabela 3 – Formulação dos filmes de PDMS para tratamento com plasma.....	25
Tabela 4 - Média das medidas de ângulo de contato das amostras com e sem tratamento.....	28
Tabela 5 - Média das medidas de rugosidade das amostras com e sem tratamento.....	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO GERAL	2
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	LESÕES DERMATOLÓGICAS	3
2.1.1	Processos biológicos da cicatrização das feridas	5
2.1.2	Curativos	6
2.2	BIOMATERIAIS	8
2.3	MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO BIOMATERIAIS	9
2.3.1	Polidimetilsiloxano como biomaterial	10
2.3.2	Técnicas de obtenção de biomateriais a partir de materiais poliméricos	13
2.3.3	Esterilização de biomateriais poliméricos	14
2.4	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO PDMS	15
2.4.1	Métodos químicos por via úmida	16
2.4.2	Processos em fase gasosa	17
2.4.2.1	Modificação da superfície do PDMS por tratamento com plasma	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIAIS	23
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PDMS	23
3.3	TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES DE PDMS	24
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PDMS	26
3.4.1	Ângulo de contato	26
3.4.2	Rugosidade	27
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	ENSAIOS DE ÂNGULO DE CONTATO	28

4.2	ENSAIOS DE RUGOSIDADE.....	31
4.3	ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	33
4.4	CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS.....	35
5	CONCLUSÕES.....	36
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	38
	REFERÊNCIAS	39
	ANEXO A - CERTIFICADO DE BIOCOMPATIBILIDADE DO SILPURAN®	
	2420 A/B.....	45

1 INTRODUÇÃO

As infecções bacterianas são complicações graves associadas a feridas, tendo potencial de se tornarem crônicas. A incapacidade de manter o meio úmido, a pouca troca de gás entre a ferida e o meio ambiente, o atraso no processo de cicatrização e a inviabilidade de proteger as feridas de infecções bacterianas são alguns dos problemas enfrentados na fabricação e utilização de curativos (BUYANA *et al.*, 2019). O desenvolvimento e o uso de novos materiais, denominados biomateriais, por meio dos avanços científicos na engenharia de materiais e de tecidos, têm proporcionado soluções para os problemas da área da medicina e saúde pública (PARK; LAKES, 2007; DEVGAN; SIDHU, 2019).

Biomateriais têm origem sintética ou natural, e são substâncias que formam interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir, de forma permanente ou temporária, qualquer tecido, órgão ou função do corpo humano (WILLIAMS, 1999; PARK; LAKES, 2007; RATNER *et al.*, 2013).

Entre os polímeros mais utilizados na confecção de materiais para o uso biomédico está o polidimetilsiloxano (PDMS). Este material é oriundo da polimerização do siloxano (átomos de silício e oxigênio alternados) com a presença de dois radicais metila (CH_3), ligados ao silício central. Dentre suas principais características destacam-se a biocompatibilidade, excelentes propriedades mecânicas, ser um material atóxico, inerte, opticamente transparente, não inflamável e permeável a gases. Devido a sua alta hidrofobicidade, sua superfície é conhecida por causar problemas de adesão bacteriana e de adsorção seletiva de proteínas (BUTRÓN-GARCÍA; JOFRE-RECHE; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2015; BIRAJDAR *et al.*, 2018).

Em virtude disso, torna-se necessário modificar a superfície do PDMS, buscando melhorias em sua aplicação. A modificação da superfície do PDMS, para o desenvolvimento de biomateriais, pode ser feita por tratamento com plasma, objetivando controlar a energia superficial do substrato, para o tornar adequadamente hidrofílico (PINTO *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2019). A energia superficial do substrato se faz necessária para direcionar a aplicação do curativo, sendo ela adsorção bacteriana, ligação e adesão celular, cicatrização de feridas, etc., onde a molhabilidade desempenha um importante papel na determinação da sua função (LIN; RAZALI, 2019).

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo propor um ajuste temporário na molhabilidade da superfície do PDMS, buscando aplicação em curativos, utilizando tratamento com plasma de oxigênio (O_2), argônio (Ar) e hidrogênio (H_2), visando avaliar a superfície do filme tratado, conferindo ao produto desenvolvido a capacidade de melhoria na ligação celular, adesão celular e de proteínas, tanto quanto a prevenção de infecções causadas por bactérias.

1.1 OBJETIVO GERAL

Modificar a superfície do polímero polidimetilsiloxano (PDMS) buscando aplicação em curativos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se atingir o objetivo geral, serão avaliados os seguintes objetivos específicos:

- a) modificar a superfície do polidimetilsiloxano por tratamento com plasma de oxigênio (O_2), argônio (ar) e mistura de oxigênio (O_2) com hidrogênio (H_2);
- b) avaliar as propriedades morfológicas e físico-químicas obtidas pelo tratamento com plasma do polidimetilsiloxano;
- c) Obtenção do filme de polidimetilsiloxano a partir do método de espalhamento modificado.

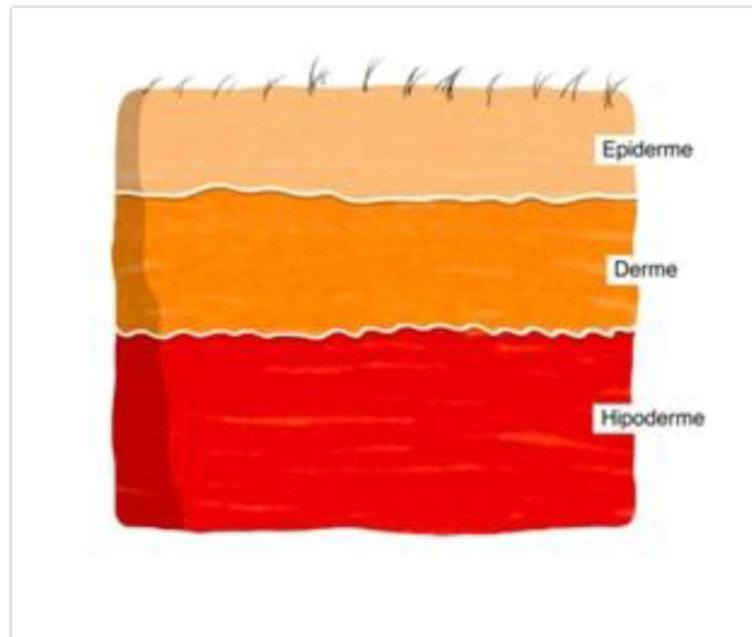
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LESÕES DERMATOLÓGICAS

A pele, órgão mais externo e maior órgão do corpo humano, é um tecido vivo que possui seu próprio metabolismo e contribui diretamente para o bom funcionamento geral do corpo. Tem como função primária a proteção dos órgãos internos do corpo, tornando-se uma barreira contra a penetração de agentes externos, sendo eles biológicos, físicos ou químicos. A transferência de tais agentes está associada pelos tratamentos dermatológicos, procedimentos de beleza e cuidados com a pele, contaminação por produtos químicos, entre outras fontes (BOLZINGER *et al.*, 2012). Por sua vez, a pele também exerce funções metabólicas, possui função sensorial através do tato, regulação da temperatura corporal e proteção contra a desidratação (ATALA *et al.*, 2011).

A pele é constituída por três camadas distintas, conforme representado na Figura 1. A epiderme, camada superior, serve como a primeira barreira de proteção contra danos mecânicos e contra a entrada de agentes externos, esta camada contém células de *Langerhans* que apresentam função imunológica, melanócitos, que, através da produção da melanina, são protetores naturais contra os efeitos da luz ultravioleta (UV), queratinócitos, responsáveis pela formação de filamentos de queratina. As diferentes forças mecânicas que são aplicadas à epiderme, por sua vez, são transmitidas para a derme, que é constituída por fibroblastos cutâneos, responsáveis pela produção de uma densa malha de fibras colágenas e elásticas, garantindo a rigidez, elasticidade e resistência da pele. A última camada da pele, a hipoderme, é constituída por gordura, atua como uma reserva de energia, contribuindo para o isolamento térmico e possuindo papel fundamental na plasticidade da pele (PIRES, 2013).

Figura 1 –Representação da disposição das três camadas da pele



Fonte: Pires (2013).

As estruturas e funções desempenhadas pela pele são afetadas por lesões, úlceras causadas por doenças, cirurgias ou traumas causados por agentes externos. Porém, o corpo humano responde naturalmente a estas lesões, onde a pele se regenera através da proliferação e crescimento das células da derme (fibroblastos e outras células estromatosas) e/ou epiderme (queratinócitos e melanócitos) remanescentes, objetivando evitar riscos de infecções (ATALA *et al.*, 2011; BOLZINGER *et al.*, 2012). Embora essa restauração seja um fenômeno natural, a qualidade de cura, a velocidade de cicatrização, a possível infecção e outras complicações, aumentam o tempo de cicatrização do ferimento, representando um grande desafio clínico (ATALA *et al.*, 2011).

A abrangência do ferimento é responsável por definir a complexidade da injúria, sendo ela de espessura parcial ou total. Se o ferimento não atinge toda a derme, trata-se de uma lesão de espessura parcial, resultando em uma cicatriz praticamente imperceptível. Em alguns casos, os ferimentos podem ser extensos e profundos, ocorrendo a destruição da derme e dos elementos epidérmicos, resultando em um processo de reparo lento e sujeito a uma ampla variedade de complicações, estes são classificados como ferimentos de espessura total (MANDELBRAUM; DI SANTIS; MANDELBRAUM, 2003).

2.1.1 Processos biológicos da cicatrização das feridas

A classificação dos processos biológicos da cicatrização pode ser dividida em quatro fases que se sobrepõem de forma contínua e temporal: hemostasia, inflamação, proliferação e remodelação (CLARK, 1996; GANTWERKER; HOM, 2011).

A primeira fase, denominada hemostasia, ocorre logo após a pele sofrer uma lesão. Nesta fase, que tem duração de três dias, o corpo imediatamente forma um coágulo sanguíneo para proteger a ferida, e junto com a agregação de plaquetas, geram um tampão, rico em fibrina, que forma uma barreira contra a invasão de microrganismos e organiza uma matriz provisória necessária para a migração celular. Essa matriz, por sua vez, também serve como reservatório de citocinas e fatores de crescimento que serão liberados durante as fases seguintes do processo de cicatrização do ferimento (CLARK, 1996; GANTWERKER; HOM, 2011).

A etapa inflamatória ocorre após a saída das plaquetas do tampão formado, neutrófilos e monócitos migram em direção ao leito da ferida. Os neutrófilos são responsáveis por segregar moléculas tóxicas ao organismo e aprisionar as células invasoras, destruindo-as em um espaço extracelular. Os monócitos seguem infiltrando-se no local da ferida continuamente, em resposta a agentes quimiotáticos para monócitos. A fagocitose dos componentes celulares e a liberação dos fatores provenientes das plaquetas, contribuem para a formação dos monócitos, transformando-os em macrófagos, que são as principais células responsáveis no controle do processo de reparo. A etapa inflamatória pode durar do terceiro ao vigésimo dia, ou enquanto houver células microbianas (CLARK, 1996).

A proliferação é a etapa responsável por dar início ao reparo do ferimento propriamente dito. Esta fase ocorre após a resposta inflamatória ser finalizada, podendo situar-se entre a primeira e a sexta semana pós ferimento. Essa etapa ocorre primeiramente pela angiogênese, fundamental no processo de cicatrização, a qual forma novos vasos sanguíneos a partir de vasos pré-existentes, formando um novo tecido de granulação e correspondendo a 60 % do tecido de reparo. A produção e a organização dos componentes da matriz extracelular, incluindo colágeno, fibronectina e vitronectina, são de vasta importância para o crescimento e manutenção normal dos vasos, pois a matriz age como reserva e modulador da liberação de fatores de crescimento (CLARK, 1996).

A remodelagem é a fase na qual a resistência à tração da ferida aumenta significativamente e os vasos sanguíneos retraem, devido a síntese e degradação do colágeno e outras proteínas da matriz extracelular. Essa fase é marcada pela maturação dos elementos e alterações na matriz extracelular, podendo ocorrer no período da sexta semana até dois anos após o ferimento. Durante o processo de maturação e remodelagem, a maior parte dos vasos, fibroblastos e células inflamatórias desaparecem do local da ferida mediante mecanismos de morte celular, o que leva à formação de cicatrizes com reduzido número de células. A formação de cicatrizes hipertróficas ou queloides ocorre quando há uma persistência de celular no local da ferida (CLARK, 1996).

Por se sobreporem de forma contínua e temporal, qualquer possível interrupção no andamento natural da cicatrização pode perturbar as fases subsequentes e resultar em uma cicatrização anormal (PIRES, 2013).

2.1.2 Curativos

O tratamento de lesões pode ser efetivado de diversas maneiras, dependendo das condições que o paciente apresenta, da lesão ou ferida em questão, das possibilidades técnicas e conforme a experiência da equipe médica responsável (ATALA *et al.*, 2011).

Um curativo se torna ideal para dada aplicação quando, além de proteger a ferida, previne a infecção, promove a cicatrização, mantém o ambiente úmido na interface da lesão, permite a troca de gases, age como uma barreira para os microrganismos, remove o excesso de exsudato, além de ser atóxico, não alérgico e não aderente (JAYAKUMAR *et al.*, 2011).

Existem três categorias de curativos: curativos biológicos, curativos sintéticos e curativos sintético-biológicos (JAYAKUMAR *et al.*, 2011). Dentre as características apresentadas por cada uma das categorias de curativos citadas, os curativos sintéticos possuem uma vida útil longa, porém podem gerar resíduos que dificultam a recuperação da lesão e a regeneração do tecido dérmico, uma vez que quando implantados no organismo, podem ocasionar a liberação de subprodutos indesejáveis e, conseqüentemente, reações inflamatórias ao paciente (BELLINI *et al.*, 2012). O Quadro 1 representa alguns tipos de curativos e suas respectivas aplicações. Outros

tipos de terapias são utilizados no tratamento de feridas, como a terapia larval e a de pressão tópica negativa (PIRES, 2013).

Quadro 1 – Tipos de curativos e suas aplicações

Tipos de curativos	Aplicações
Filmes semipermeáveis	Feridas secas e superficiais. Podem ser usados como curativos secundários e não podem ser usados em feridas exsudativas. Podem ser utilizados em feridas pós-operatório.
Contato não-aderente	Feridas com risco de aderência. Podem ser utilizados como uma camada de transporte para géis e pomadas.
Hidrocolóides	Feridas com baixo ou moderado teor de exsudato. Promovem desbridamento de fibrina. Reduzem a dor pela hidratação das terminações nervosas.
Alignato	Feridas com teor moderado ou alto de exsudatos. Feridas hemorrágicas. Podem ser inseridas na cavidade da ferida.
Espuma de hidrofibra	Feridas com teor moderado ou alto de exsudatos. Pode ser usado como curativo primário ou secundário. Pode ser usado como um enchimento de cavidade.
Hidrogel	Feridas secas, espessas e necróticas.
Com agente antimicrobiano	Feridas colonizadas e infectadas em nível crítico. Pode ser usado em feridas secas e úmidas.
Com agente antiodor	Utilizados para reduzir o odor. A maioria possui carvão ativo em sua composição.
Matriz de protease moduladora	Feridas crônicas. Indicado para reequilibrar o ambiente da ferida.

Fonte: Adaptado de Vowden e Vowden (2013).

Atualmente, o emprego de polímeros sintéticos para o desenvolvimento de curativos ganhou visibilidade, pois, com a modificação de sua superfície, a incorporação de nanopartículas e/ou a mistura com outros polímeros sintéticos ou

naturais, promovem vantagens nas suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas, garantindo uma maior aplicabilidade para este tipo de material (MOGOSANU; GRUMEZESCU, 2014; KIM *et al.*, 2019; LIN; RAZALI, 2019).

2.2 BIOMATERIAIS

O termo “biomateriais” vem sendo deduzido com diferentes significados por diversos autores ao longo dos anos, dentre estes, os especialistas da área os definem como um dispositivo médico projetado para entrar em contato com sistemas biológicos, incluindo fluidos biológicos, podendo ser constituídos de compostos orgânicos ou sintéticos, com aplicações diagnósticas, vacinais ou de implante médico (WILLIAMS, 1999; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Em sua última revisão, Williams (2008) redefiniu o conceito de biomateriais como:

A substância que foi elaborada para ter um formato tal que, de maneira independente, ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, mediante o controle das interações com os componentes do sistema vivo, o andamento de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, na medicina humana ou veterinária.

Na evolução do desenvolvimento e aplicação dos biomateriais, tinha-se, inicialmente, o objetivo de buscar materiais biocompatíveis para substituir um tecido danificado e promover suporte mecânico, seguido de uma busca pelo aumento do tempo de vida do implante no tecido hospedeiro e, recentemente, busca-se o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, que participem ativamente do processo de recuperação, atuando de forma específica no tecido, com estimulação em nível celular (HUEBSCH; MOONEY, 2009; PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Dentre as características mais importantes desejadas em um biomaterial, destaca-se a sua biocompatibilidade, ausência de efeitos tóxicos e/ou nocivos, propriedades mecânicas e performance física. A compreensão do termo biocompatibilidade é atrelada ao seu desempenho ou sucesso em uma aplicação específica (RATNER *et al.*, 2013; IMRE; PUKÁNSZKY, 2015).

Em definição, “biocompatibilidade é a capacidade de um material para executar uma resposta apropriada no hospedeiro em uma aplicação específica”

(WILLIAMS, 1987). Para uma maior compreensão dos mecanismos específicos e processos individuais, Williams (2008) redefiniu a biocompatibilidade como:

A habilidade de um biomaterial para desenvolver sua função desejada em uma terapia médica, sem causar efeitos indesejados, locais ou sistêmicos no receptor ou beneficiário desta terapia, mas gerando a resposta celular ou tecidual mais favorável naquela situação específica, otimizando o desempenho clínico daquela terapia.

Em aplicações médicas, os biomateriais raramente são utilizados como materiais isolados, mas comumente integram implantes e/ou dispositivos. Podem ser constituídos por: materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos (RATNER *et al.*, 2013).

2.3 MATERIAIS POLIMÉRICOS COMO BIOMATERIAIS

Polímeros são macromoléculas compostas de extensas cadeias de unidades monoméricas repetidas, ligadas por ligação covalente. As propriedades físico-químicas destes materiais são influenciadas, principalmente, pela sua composição química, estrutura, extensão da cadeia macromolecular e a distribuição de tamanhos nas cadeias (CANEVAROLO JR., 2010).

Os materiais poliméricos possuem alta aplicabilidade como biomateriais, sendo, atualmente, os mais utilizados na confecção de próteses, órteses, dispositivos médicos e tecidos (RATNER *et al.*, 2013). Visando desenvolver biomateriais de diversas formas para uma variada demanda, o emprego dos materiais poliméricos permite resultados satisfatórios, devido às suas propriedades físico-químicas, flexibilidade estrutural e facilidade de processamento (PARK; LAKES, 2007).

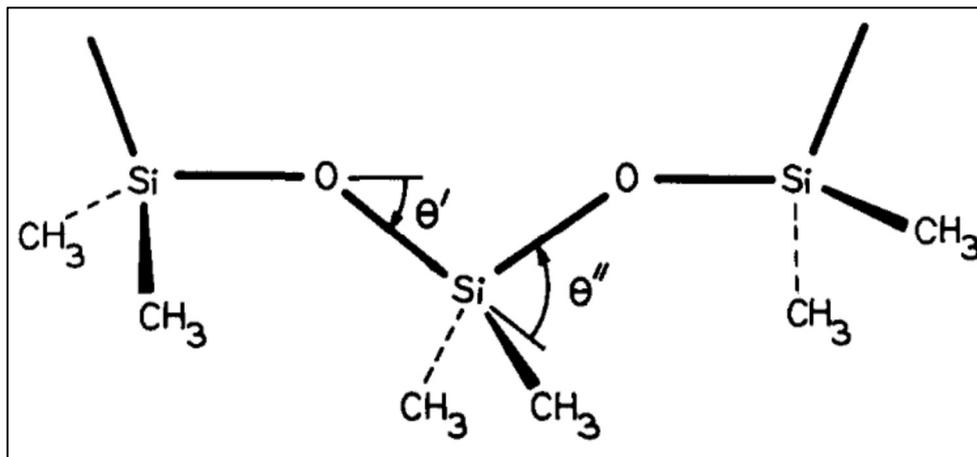
Os polímeros são oriundos de materiais naturais ou sintéticos. Dentre os polímeros sintéticos, os mais utilizados para aplicações biomédica são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliuretano (PU), politetrafluoretileno (PTFE), poli(metracrilato de metila) (PMMA), poliacetato (PA), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(etilenoglicol) (PEG), poli(óxido de etileno) (PEO) e polidimetilsiloxano (PDMS) (XUE; GREISLER, 2003; HENDRIKS *et al.*, 2004; ATALA *et al.*, 2011). Para o desenvolvimento de curativos, comumente utiliza-se, na variedade dos polímeros sintéticos, poliuretano (PU), poliácido láctico (PLA), polietileno glicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), álcool polivinílico (PVA), polidioxanona (PDS), assim como

uma ampla variedade de polímeros naturais e de alguns compósitos de polímeros sintéticos com naturais (MOGOSANU; GRUMEZESCU, 2014).

2.3.1 Polidimetilsiloxano como biomaterial

Os PDMS são homopolímeros orgânicos da classe dos polisiloxanos, compostos pela unidade de repetição ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), representada na Figura 2, e possuem um alto valor de massa molecular, definindo as propriedades viscoelásticas do material. É considerado o polisiloxano de maior importância comercial e interesse científico. Dentre suas principais propriedades, incluem-se baixa temperatura de transição vítrea, eletricamente e termicamente isolante, baixa energia superficial, hidrofobicidade, alta permeabilidade a gases, inércia fisiológica, biocompatibilidade, resistência à radiação UV e à oxidação (MARK; SCHAEFER; LIN, 2015).

Figura 2 – Representação da estrutura química do polidimetilsiloxano



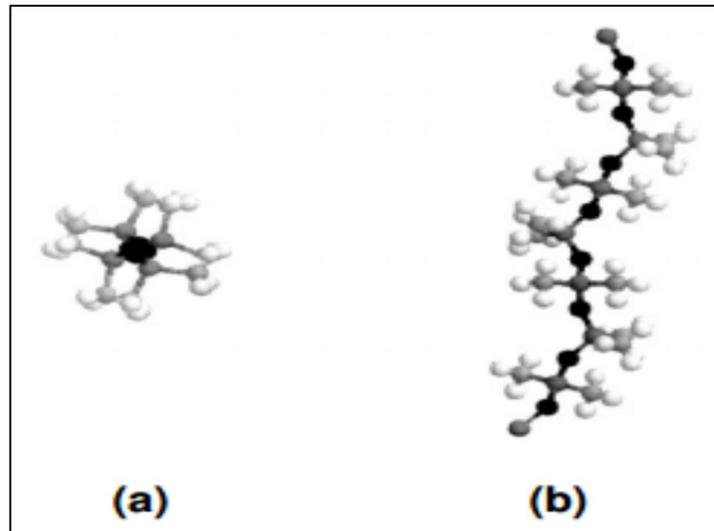
Fonte: Flory (1969).

O PDMS degrada completamente e de forma rápida em ambiente natural, não apresentando nenhum problema ambiental. Quando está dissipado sobre o solo, dispersa-se em baixas concentrações nos minerais do solo, permitindo a despolimerização resultando a conversão completa nos seus elementos naturais (LEHMANN; MILLER; KOZERSKI, 2000).

A estrutura cristalina do PDMS possui uma conformação helicoidal quádrupla com quatro monômeros presentes por volta e uma distância de repetição de 12 Å em

uma célula unitária tetragonal (ALBOUY, 2000), conforme o modelo esquemático representado na Figura 3.

Figura 3 – Modelo esquemático da cadeia do PDMS: (a) vista superior; (b) vista lateral



Fonte: Albouy (2000).

Por apresentar ligação dos átomos Si-O em sua cadeia principal, o PDMS possui uma variável demanda de aplicações, visto que esse tipo de ligação é mais forte e estável do que a ligação carbono-carbono (C-C) presente na cadeia dos polímeros puramente orgânicos (FELDMAN; BARBALATA, 1996). Na Tabela 1 são apresentados o comprimento, o ângulo e a energia das ligações C-C, Si-O e Si-C.

Tabela 1 – Comprimento, ângulo e energia das ligações C-C, Si-O e Si-C

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ângulo de ligação (°)	Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)
C-C	1,54	109,5 (C-C-C)	345
Si-O	1,64	145 (Si-O-Si)	443
Si-O	1,64	110 (O-Si-O)	443
Si-C	1,92	106 (C-Si-C)	326

Fonte: Adaptado de Feldman e Barbalata (1996).

A elevada energia de ligação dos átomos Si-O conferem ao PDMS uma excelente estabilidade térmica, com potencial de operação de 200 °C em longo prazo

e até 300 °C em pequenos intervalos e, por ser consideravelmente maior do que a ligação C-C, conferem maior resistência química e resistência à radiação UV do que materiais poliméricos puramente orgânicos (SHIT; SHAH, 2013).

Com ângulos de ligação maiores e comprimentos de ligação mais longos, associados ao fato das rotações das ligações de siloxano serem praticamente livres no PDMS ($3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), e possuir forças moleculares fracas entre os grupos metila, conferem uma alta flexibilidade à estrutura. Como consequência da singular mobilidade e do alto volume livre, a temperatura de transição vítrea do PDMS situa-se em torno de -123 °C (MARK, 1999; SHIT; SHAH, 2013).

A baixa energia superficial ao PDMS se dá devido a singular flexibilidade dinâmica dos movimentos macromoleculares, como a reorientação de cadeias, possibilitando que a cadeia do siloxano adote uma conformação preferencial em que a cadeia principal expõe o número máximo de grupos metila para fora e, como consequência destes fatores, o PDMS apresenta superfície hidrofóbica (SHIT; SHAH, 2013).

O PDMS é o biomaterial implantável considerado com a melhor bioestabilidade e biocompatibilidade. Resultados de estudos realizados comprovam a possibilidade deste silocone ser utilizado em sistemas biológicos, dentre eles, testes *in vitro* demonstram quantidades baixas de adesão de plaquetas quando comparado com outros biomateriais poliméricos, da mesma forma, apresenta adsorção de proteínas duas vezes menor que estes mesmos biomateriais (MARK; SCHAEFER; LIN, 2015).

A biocompatibilidade do PDMS depende de como a amostra foi preparada. Diferentes proporções de base para agente de cura e reticulante, variadas técnicas de confecção das amostras, sendo elas porosas ou não, diferentes métodos de tratamento de superfície são os fatores que influenciam na biocompatibilidade do material (MARK; SCHAEFER; LIN, 2015).

Em virtude de suas características, os materiais baseados em PDMS podem ser utilizados em uma ampla linha de aplicações biomédicas, dentre elas os curativos, pois criam um ambiente úmido e, por possuírem alta permeabilidade a gases, baixa energia superficial, estabilidade química, favorecem a cicatrização de feridas e regeneração do tecido (VOWDEN; VOWDEN, 2017). No entanto, o PDMS ainda possui muitas limitações, pois suas propriedades mecânicas, tais como resistência a

tração ou ruptura são significativamente menores quando comparados a outros elastômeros empregados em aplicações biomédicas (RATNER *et al.*, 2013).

Para conferir ao material o controle de adesão microbiana, a adsorção seletiva de proteínas e torna-lo hidrofílico, faz-se necessário a modificação da superfície do PDMS, manipulando suas propriedades físico-químicas em nano escala, objetivando-se ao não reconhecimento da superfície como adequada para adesão pelos fungos e bactérias (LI *et al.*, 2010; PINTO *et al.*, 2010; MOGOSANU; GRUMEZESCU, 2014; VOWDEN; VOWDEN, 2017; QIAN *et al.*, 2018; LIN; RAZALI, 2019).

2.3.2 Técnicas de obtenção de biomateriais a partir de materiais poliméricos

O desenvolvimento de materiais poliméricos para a confecção de biomateriais pode ser realizado de diversas maneiras, incluindo uma grande variedade de processos, os quais são selecionados observando os requisitos do polímero e o *design* desejado do produto em questão (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Biomateriais porosos são de extrema importância, visto que interferem nas propriedades mecânicas e morfológicas. Uma alta quantidade de poros com boa dispersão, facilitam a permeabilidade de gases, a migração e proliferação celular nos filmes de PDMS. Outra grande vantagem de se obter filmes porosos, é a influência na migração de células inflamatórias que, auxiliam no processo de angiogênese e facilitam o transporte de nutrientes necessários para a regeneração do tecido. Contudo, pelo fato de que as propriedades mecânicas do filme são afetadas, torna-se necessário o conhecimento dos tamanhos dos poros em questão (MONTEMEZZO *et al.*, 2018).

A técnica de espalhamento é a mais comum para fabricação de filmes em geral, que consiste basicamente em três partes: mistura da solução, espalhamento e cura. Para a mistura da solução de polidimetilsiloxano, leva-se em consideração a proporção de agente de cura recomendado pelo fabricante, tendo em vista que pode variar de material para material. É feita uma mistura homogênea, com auxílio de agitadores mecânicos e temperatura, quando necessário. Após obter a mistura, a mesma é espalhada com um instrumento que auxilie no controle da espessura do material, ou simplesmente vertendo a mistura em uma placa plana, geralmente de politetrafluoretileno (PTFE). Em seguida, ocorre a cura do filme, sendo ela feita em

uma estufa à vácuo para desgaseificação quando necessário, ou à temperatura ambiente (ACOSA *et al.*, 2015).

Um dos métodos de obtenção de biomateriais porosos de fácil processamento e de baixo custo é a técnica de lixiviação de sal (*salt leaching*), que consiste em utilizar um sal, tal como cloreto de sódio (NaCl) como agente porogênico. Nesta técnica, não se tem controle do tamanho dos poros, do formato e nem de sua distribuição na matriz polimérica tratada. As amostras moldadas são submetidas a um tratamento térmico e posteriormente lavadas com água ou álcool para remover o sal e promover a lixiviação das partículas do mesmo (VARSHNEY *et al.*, 2019).

A técnica de inversão de fases consiste em dissolver um polímero em um solvente adequado e espalhar esta solução para a formação de um filme uniforme. Esta solução polimérica desestabiliza pela adição de um outro componente, um não-solvente para o polímero ou pela mudança de temperatura da solução. Sendo termodinamicamente instável, a solução tende a ser separada em duas fases líquidas, uma dando origem à estrutura do filme, e a outra dando origem aos poros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Dentre as outras técnicas comumente utilizadas para a fabricação de biomateriais poliméricos porosos estão a eletrospinning (*eletrospinning*) (NIU *et al.*, 2014) e a impressão 3D (HINTON *et al.*, 2016).

2.3.3 Esterilização de biomateriais poliméricos

A esterilização é definida como o processo pelo qual células vivas, esporos viáveis e vírus são destruídos ou removidos de um substrato. Pode ser realizada através de um processo passivo (processamento asséptico) ou através de um processo agressivo (esterilização terminal), que é o processo comumente utilizado. Para ser considerado um biomaterial, o polímero deve ser resistente ao processo de esterilização submetido, sem que haja mudança em suas propriedades (TIPNIS; BURGESS, 2017).

Alguns dos processos utilizados para a esterilização de biomateriais poliméricos são: esterilização por calor a seco, a vapor (autoclave), por óxido de etileno (C₂H₄O), por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) vaporizado ou por plasma, ácido peracético (C₂H₄O₃) vaporizado, ozônio, radiação UV, radiação micro-ondas, ondas sonoras (cavitação) (TIPNIS; BURGESS, 2017).

A utilização de tratamento por plasma em filmes possui um impacto positivo, e atualmente é bastante utilizada para a esterilização de materiais biomédicos, pois não afeta as propriedades volumétricas do material, não gerando produtos tóxicos pela possibilidade de serem utilizados gases orgânicos e/ou inertes. Algumas atmosferas inseridas na câmara de plasma são: metano (CH₄), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂) e argônio (Ar), onde destaca-se a eficiência dos gases O₂, H₂ e Ar com tempos de tratamento de 60 minutos. A rugosidade e a molhabilidade dos filmes pós-tratamento são os parâmetros que mais influenciam na esterilização (MACÊDO, 2013).

2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO PDMS

Conforme citado anteriormente, as características promissoras do PDMS, como sua alta flexibilidade, biocompatibilidade, permeabilidade a gases e baixa energia superficial, possibilitam o atual desenvolvimento de biomateriais baseados neste homopolímero. Contudo, o PDMS é um material não condutor que possui fraca adesão ao metal, dificultando a integração de componentes bactericidas e condutores, quando se trata de dispositivos eletrônicos (JIANG *et al.*, 2014).

A consequência para que o PDMS possua fraca adesão de nanopartículas ao substrato, se deve ao fato dele ser um material altamente hidrofóbico, de baixa energia superficial e reatividade química (CABRERA *et al.*, 2017).

Os métodos de modificação da superfície do PDMS podem ser subdivididos em três categorias, que são os processos em fase gasosa, métodos químicos por via úmida e a combinação de ambos. Os processos de fase gasosa incluem a deposição química de vapor (XU; GLEASON, 2010), *glow discharge* (ANAND *et al.*, 2011), tratamento com radiação UV (MA *et al.*, 2011), feixe de íons e elétrons (KANG *et al.*, 2011), tratamento com plasma de radiofrequência (RF) (CHEN; LINDNER, 2007), plasma de hidrogênio (OLANDER; WIRSEN; ALBERTSSON, 2003), plasma de oxigênio (BEFAHY *et al.*, 2010), plasma de hélio (RAHMAN *et al.*, 2009), entre outros ambientes. Os métodos químicos por via úmida mais comumente utilizados são a deposição camada por camada (XIAO *et al.*, 2007), o recobrimento sol-gel (AYMERICH *et al.*, 2016), silanização (CHUAH *et al.*, 2015) e a modificação dinâmica da superfície (QIU; HU; LIANG, 2008). Tais estudos visam superar as limitações

apresentadas pelo PDMS, e conduzir, principalmente, à obtenção de uma superfície menos hidrofóbica (NGO *et al.*, 2014, MÉSZÁROS *et al.*, 2017; LIN; RAZALI, 2019).

O Quadro 2 apresenta variados estudos utilizando tratamento com plasma para modificar a superfície do PDMS.

Quadro 2 – Uso de tratamento a plasma para modificação da superfície do PDMS

Tipo de tratamento	Referência
Plasma de oxigênio	Juárez-Moreno <i>et al.</i> (2015)
Plasma de oxigênio	Kim <i>et al.</i> (2019)
Plasma de oxigênio, plasma de tetrafluormetano e plasma de hexafluoreto de enxofre	Lin e Razali (2019)
Plasma de tetrafluormetano	Cordeiro <i>et al.</i> (2009)
Plasma de argônio e surfactante não-iônico Pluronic® F-68	Pinto <i>et al.</i> (2010)

Fonte: O Autor (2020).

2.4.1 Métodos químicos por via úmida

A técnica de modificação por deposição camada por camada (LBL) consiste na deposição de camadas alternadas de compostos sobre o substrato do polímero a ser modificado. De forma geral, essa técnica é utilizada somente quando houver a possibilidade de formar ligação covalentes ou eletrostáticas entre as camadas em questão. As etapas de injeção, remoção e lavagem deste processo podem ser feita manualmente ou de forma automatizada (XIAO *et al.*, 2007).

O método de recobrimento sol-gel baseia-se na formação de uma rede intumescida pelo solvente (gel) pela transição da fase de uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas em um determinado líquido (sol). Essa rede intumescida é formada pela polimerização ou condensação da fase determinada sol. Este processo consiste em preparar uma solução homogênea de precursores facilmente purificáveis em um solvente orgânico miscível com água ou reagente, converter a solução da forma sol por meio de tratamento com reagentes apropriados, induzir o sol a mudar para um “gel” por condensação, formar o gel em formas desejadas e converter o gel para o material desejado (AYMERICH *et al.*, 2016).

A silanização é um processo que visa melhorar a interface entre a fase dispersa e o substrato, por meio da interdifusão que ocorre entre os mesmos. O monômero silano é o agente responsável por promover a adesão química entre os componentes (CHUAH *et al.*, 2015).

A modificação dinâmica de superfície é um método que consiste em adicionar surfactantes ou polímeros não-iônicos à solução tampão, de modo a causar alteração no fluxo eletrosmótico, responsável por acarretar a migração de eletrólitos e compostos neutros, gerado no interior deste canal por meio da interação das moléculas na superfície do substrato (QIU; HU; LIANG, 2008).

2.4.2 Processos em fase gasosa

Processos em fase gasosa baseiam-se em nas interações entre o polímero e diversos gases. A técnica de deposição química com vapor (CVD) faz uso de plasma e consiste na exposição do polímero a um ou mais precursores voláteis, que reagem na superfície do polímero formando uma camada de pó depositado ou um filme fino (XU; GLEASON, 2010).

Um plasma em descarga luminescente, “*glow discharge*”, é um gás de baixa pressão e temperatura, onde mantém-se o grau de ionização por elétrons energéticos. No processo de descarga luminescente, as colisões são importantes, incluindo a ionização, excitação, dissociação e recombinação (ANAND *et al.*, 2011).

O tratamento com exposição à radiação UV, consiste na exposição do polímero a fontes de alta energia, oxidando a superfície, e no caso do PDMS, conferindo característica hidrofílica devido a oxidação dos grupos metila na sua cadeia lateral, com uma maior porcentagem de oxigênio, entretanto, esta característica é apenas temporária, tendo em vista que a superfície do PDMS recupera sua hidrofobicidade após a oxidação, devido a migração de oligômeros não reticulados ou cadeias livres, minimizando a energia da superfície (MA *et al.*, 2011).

O processamento por feixe de elétrons consiste na irradiação do polímero usando um acelerador de feixe de elétrons de alta energia, para reticular, esterilizar ou degradar o polímero, aprimorando suas propriedades físicas, mecânicas, biológicas e químicas (KANG *et al.*, 2011).

Dentre as técnicas de modificação de superfície envolvendo processos em fase gasosa, destaca-se o tratamento com plasma (NGO *et al.*, 2014, MÉSZÁROS *et al.*, 2017; LIN; RAZALI, 2019).

2.4.2.1 Modificação da superfície do PDMS por tratamento com plasma

As propriedades da superfície de um material polimérico sofrem determinadas mudanças quando expostas ao tratamento com plasma, devido às interações das diferentes espécies de plasma com a superfície do polímero. As espécies excitadas do plasma reagem com a superfície do substrato polimérico e causam alterações químicas e físicas em sua superfície (ARAÚJO, 2014).

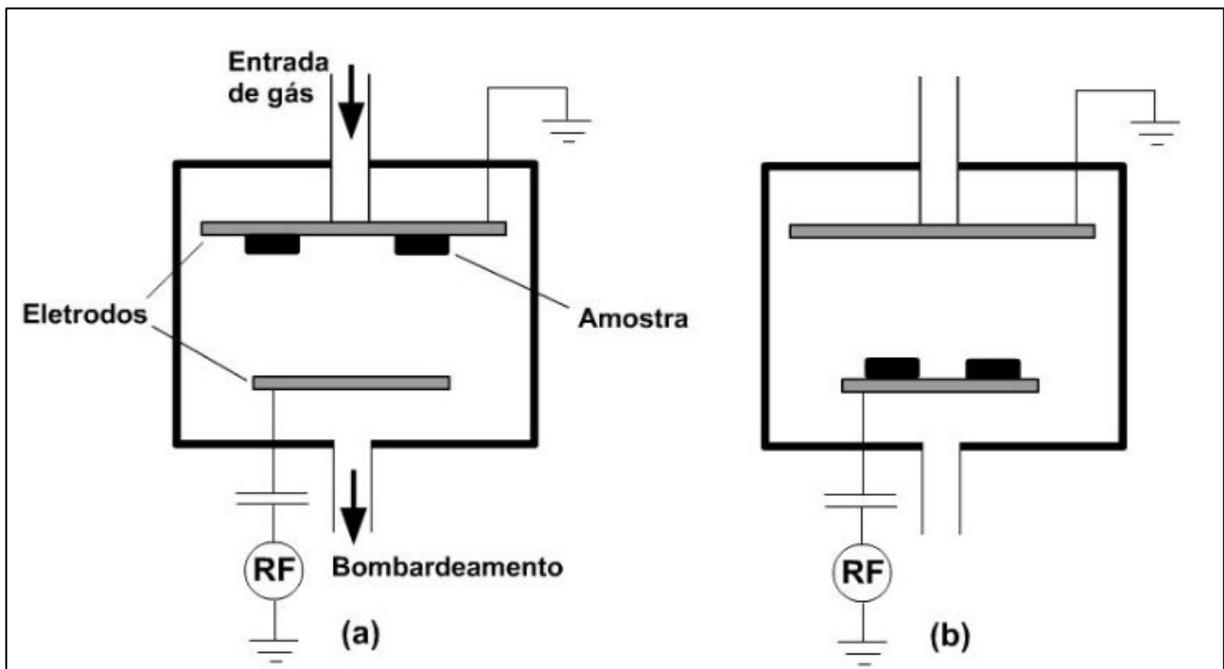
Em uma definição ampla, plasma é um gás constituído de uma mistura de espécies altamente reativa, tais como: átomos, moléculas excitadas, radicais, elétrons, íons positivos ou negativos. Também é chamado de “descarga luminescente” ou “descarga gasosa”. As cargas no plasma se movem em resposta a um campo elétrico, adquirindo energia cinética. Os plasmas utilizados na modificação de superfícies e polimerização são sustentados por um campo elétrico, sendo ele produzido por fonte de corrente descontínua (DC), corrente alternada de baixa frequência (AC) e radiofrequência (RF). As características físicas e a composição química, em adição ao gás utilizado, são determinadas pelos parâmetros do dispositivo, tais como geometria da câmara, taxa de fluxo de gás, tensão e corrente de descarga. Modificação de superfície por plasma consiste em modificar a composição química e morfológica de superfícies de materiais a uma profundidade de nanômetros até algumas dezenas de microns, deixando assim a maior parte das propriedades de *bulk* inalteradas, tendo como objetivo uma composição química de superfície completamente diferente (PINTO *et al.*, 2010; POLAK, 2010; ARAÚJO, 2014; PIEL, 2017).

Plasma de radiofrequência (RF) de baixa pressão são utilizados para corrosão por plasma (*plasma etching*) ou deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD). Nas condições deste tipo de descarga, os átomos possuem uma energia térmica de alguns elétron-volt (eV) para carregar átomos em estado excitado e dissociar moléculas, facilitando as reações químicas. Uma tensão RF é aplicada entre dois eletrodos, fazendo com que os elétrons livres oscilem, levando à colisão entre os elétrons de elevada energia e os átomos ou moléculas do gás, dando origem a um

plasma contínuo. Por outro lado, o calor contido no gás é pequeno devido a sua baixa densidade de elétrons, e isso permite trazer o plasma em contato com superfícies sensíveis. Quando uma tensão RF é aplicada, um deslocamento corrente flui no substrato que estabelece a conexão entre o plasma e o eletrodo, e fornece homogeneidade, o que não ocorre quando se utiliza fonte DC para substratos dielétricos (PIEL, 2017).

Dependendo de como o sinal de RF é acoplado aos eletrodos do reator de placas paralelas, pode-se obter duas configurações do sistema. A primeira, quando o sinal de RF é acoplado capacitivamente ao eletrodo onde se localiza a amostra, chama-se corrosão iônica reativa (*reactive ion etching* – RIE). A segunda, quando o eletrodo onde se localiza a amostra é aterrado, tem-se a configuração denominada corrosão por plasma (*plasma etching* – PE) (MOLOGNI, 2004). A Figura 4 representa o diagrama de um reator de placas paralelas com as duas configurações citadas.

Figura 4 – Diagrama de um reator de placas paralelas: (a) modo corrosão por plasma, (b) modo de corrosão iônica reativa



Fonte: Mologni (2004).

Tratar a superfície do PDMS é de grande utilidade para conceder certas propriedades químicas e físicas para determinada aplicação. Configurar uma melhor aderência estão entre as características requeridas para o PDMS. A adesão de um

material pode ser ajustada com a remoção de contaminantes da superfície (ARAÚJO, 2014).

O processo de corrosão por plasma é utilizado para remover algum material indesejado ou polir a superfície. Promove uma superfície rugosa e aumenta a área de contato do substrato tratado. A alta energia dos elétrons em uma baixa pressão de descarga produz um estado estacionário de não-equilíbrio, que pode transformar o gás inerte em um meio altamente reativo (POLAK, 2010).

O processo de remoção de contaminantes por tratamento com plasma pode ser obtida com gases reativos, removendo vários contaminante por oxidação ou redução. Além de promover uma limpeza de superfície, o plasma cria radicais livres na superfície do polímero que são acoplados com as espécies ativas do ambiente do plasma. Como resultado da interligação das moléculas no substrato, a adesão da superfície aumenta. A interação do plasma com o substrato polimérico geralmente produz vários subprodutos como CO₂, H₂O e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (JUÁREZ-MORENO *et al.*, 2015).

As propriedades da superfície também podem ser alteradas quando ocorre a substituição de certos grupos químicos presentes na cadeia polimérica com diferentes funções. A incorporação de um grupo funcional específico depende do gás utilizado, e apenas gases reativos podem ser utilizados para o processo de substituição de grupos químicos (LIN; RAZALI, 2019).

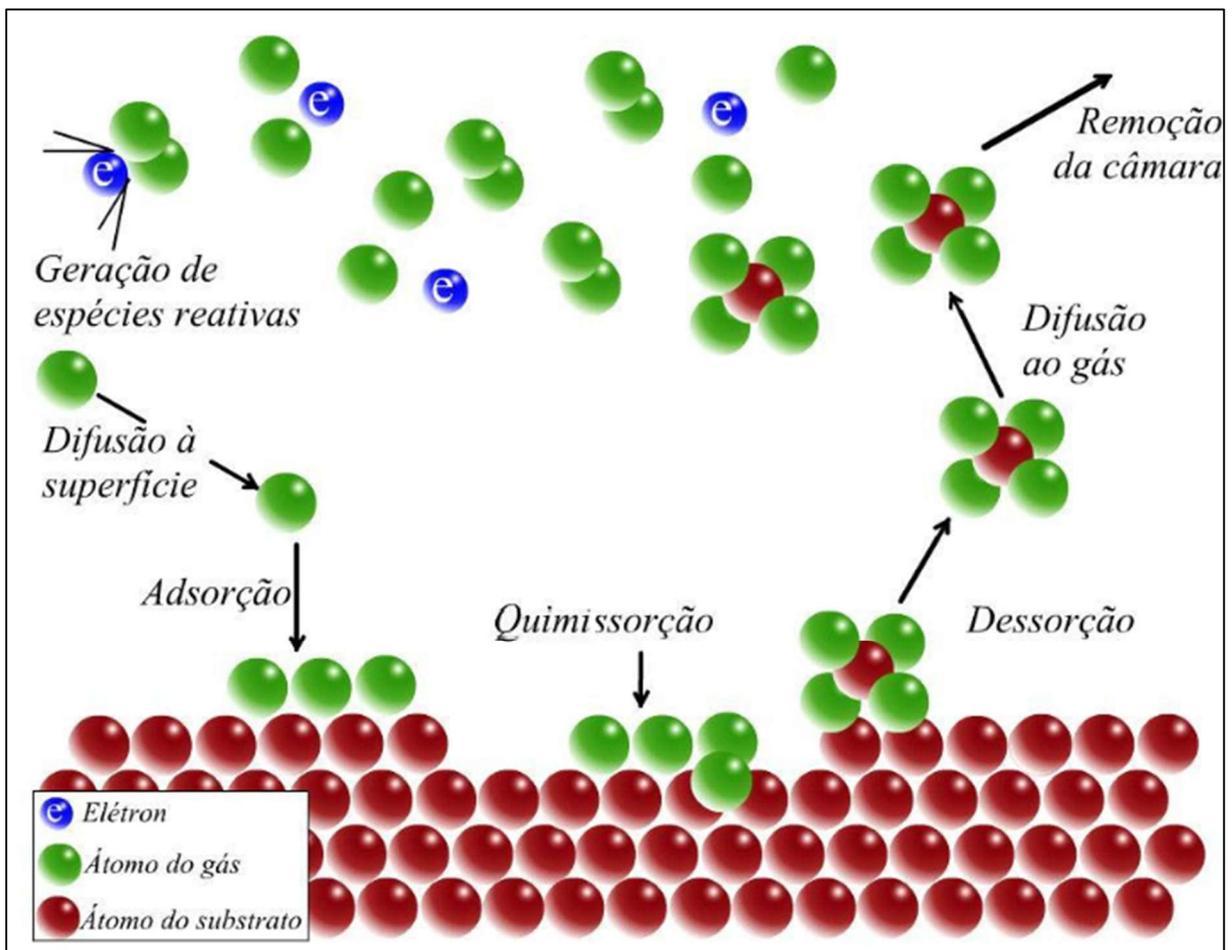
Um dos métodos comumente utilizados devido a sua comprovada eficácia é a utilização do gás O₂, onde as espécies reativas de oxigênio geradas pelo plasma reagem de forma a oxidar a superfície do PDMS. Após o processo de oxidação por plasma de O₂, os grupos metil (CH₃) são substituídos por grupos hidroxila (OH), formando grupos silanol (Si-OH) (BODAS; KHAN-MALEK, 2006; BUTRÓN-GARCÍA; JOFRE-RECHE; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2015; LIN; RAZALI, 2019).

A alteração química promovida pelo plasma de O₂ oferece três vantagens ao biomaterial: aumento da concentração dos grupos hidroxila, conseqüentemente um aumento da energia de superfície, relatando uma superfície mais hidrofílica que aumenta a molhabilidade do substrato do PDMS. A segunda vantagem é que este gás de modificação permite que duas superfícies oxidadas do PDMS possam ser ligadas de forma irreversível, e quando colocadas em contato dão origem a uma ligação covalente Si-O-Si, com a liberação de uma molécula de água que evapora da superfície. Por este tratamento ser temporário, se as superfícies tratadas não forem

submersas em soluções aquosas, perdem o caráter hidrofílico adquirido com a modificação. Esta modificação ocorre, pois, cadeias com baixo peso molecular do PDMS migram para a superfície, retomando suas características originais. A terceira vantagem está associada a formação de uma camada de sílica na superfície do PDMS. A espessura da camada oxidada pode ser controlada com a formulação do pré-polímero e o tempo de tratamento com plasma (BODAS; KHAN-MALEK, 2006; BUTRÓN-GARCÍA; JOFRE-RECHE; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2015).

O mecanismo responsável pela corrosão química ocorre em sete etapas interdependentes, que estão representadas na Figura 5.

Figura 5 – Principais etapas da corrosão química no plasma a um substrato genérico



Fonte: Adaptado de Mologni (2004).

A primeira etapa se dá pela introdução do gás no reator, aplicando a descarga elétrica de RF, gerando espécies reativas por dissociação e ionização dissociativa. As partículas se difundem até a superfície do material e são adsorvidas. Na quimissorção,

ocorre a migração destas espécies na superfície, reagindo em seguida com o material do substrato, formando subprodutos voláteis (corrosão) ou não voláteis (deposição), dependendo da combinação de gás e substrato em questão. Após, ocorre a dessorção do produto volátil da superfície, e juntamente com os subprodutos e os gases não consumidos no processo, são removidos da câmara do reator (MOLOGNI, 2004).

Diante deste contexto, o presente trabalho tem o objetivo de modificar a superfície do PDMS, objetivando um aumento temporário da molhabilidade deste material, avaliando as propriedades físico-químicas modificadas, visando uma melhor aplicabilidade para os curativos em questão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo serão apresentados os métodos experimentais abordados para a preparação dos filmes de PDMS utilizados ao longo de todo o trabalho, o método de tratamento com plasma *etching* realizado e os métodos de análise e caracterização morfológica e físico-química, para avaliar as características da superfície dos filmes antes e após o tratamento em questão.

3.1 MATERIAIS

O PDMS utilizado foi adquirido da empresa Wacker Química do Brasil Ltda., com o nome comercial Silpuran® 2420 A/B, certificado de acordo com a ISO 10993-1 e USP Classe VI para biocompatibilidade, conforme Anexo A.

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PDMS

A preparação dos filmes de PDMS porosos (Silpuran® 2420 A/B, Wacker do Brasil Ltda.) será realizada pelo método de espalhamento, conforme o trabalho de Acosta *et al.* (2015), contemplando algumas modificações. A concentração de parte A e parte B será na proporção mássica de 1:1, para promover a cura do material, seguindo as recomendações do fabricante.

A solução de PDMS, parte A e B, foi homogeneizada com o auxílio de um agitador mecânico e em seguida espalhada sobre uma placa de politetrafluoretileno (PTFE). O PDMS foi curado a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) e com umidade controlada (40 ± 5 %) e posteriormente, imerso em água deionizada para a remoção de possíveis resíduos atmosféricos. Por não haver formação de bolhas no espalhamento dos filmes produzidos, o uso de vácuo para desgaseificação não se fez necessário. Os filmes foram armazenados em um dessecador, nas mesmas condições ambientes citadas anteriormente na preparação e cura dos filmes.

Foram feitas pequenas amostras de 10 x 10 mm dos filmes, que foram posteriormente armazenadas em placas de Petri junto ao dessecador, visando um melhor manuseio dos mesmos para os tratamentos e caracterizações. A espessura dos filmes produzidos foi de aproximadamente 1 mm, medida com o auxílio de um espessímetro analógico.

A Figura 6 representa um breve fluxograma da metodologia utilizada na fabricação dos filmes não-porosos de PDMS.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia utilizada na fabricação dos filmes



Fonte: O Autor (2020).

O filme não-poroso sem tratamento utilizado como referência inicial está representado por codificação na Tabela 2.

Tabela 2– Codificação das amostras sem tratamento

Codificação	Descrição
PDMS _{NP}	Filme de PDMS não-poroso sem tratamento

Fonte: O Autor (2020).

3.3 TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES DE PDMS

As amostras foram tratadas em uma câmara de plasma gerado por fonte de radiofrequência (TOKYO HY-POWER RF-300) de frequência 13,56 MHz, ideal para tratamento de substratos não condutores. A pressão de trabalho utilizada foi de 1 mbar. Os filmes de PDMS foram formulados e tratados com diferentes tempos e misturas gasosas, mantendo como parâmetro de comparação a potência gerada, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulação dos filmes de PDMS para tratamento com plasma

Codificação	Tempo (min)	Potência (W)	Mistura Gasosa (%)
PDMS _{o10}	10	30	100 O ₂
PDMS _{o30}	30	30	100 O ₂
PDMS _{ar10}	10	30	100 Ar
PDMS _{ar30}	30	30	100 Ar
PDMS _{oh10}	10	30	80 O ₂ /20 H ₂
PDMS _{oh30}	30	30	80 O ₂ /20 H ₂

Fonte: O Autor (2020).

Para a composição do plasma nas formulações apresentadas na Tabela 3, utilizou-se para as amostras de PDMS_{o10} e PDMS_{o30}, o gás oxigênio (Air Products) em uma vazão de 926 *sccm* (*standard cubic centimetres per minute*), necessário para alcançar a pressão de trabalho de 1 mbar. Para as amostras de PDMS_{ar10} e PDMS_{ar30} utilizou-se o gás argônio (Air products) em uma vazão de 707 *sccm* para se atingir a pressão de 1 mbar e, para o PDMS_{oh10} e PDMS_{oh30} foi utilizado uma mistura de gás oxigênio e hidrogênio (Air Products) em uma vazão de 782 *sccm* e 191 *sccm* respectivamente, para totalizar a mistura gasosa de 80 % oxigênio e 20 % hidrogênio, com pressão de trabalho de 1 mbar. Um medidor Pirani foi utilizado para monitoramento da pressão de trabalho da câmara de tratamento com plasma.

A câmara de plasma que foi utilizada para tratar as amostras, assim como todos os seus acessórios necessários, encontram-se no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II (LESTT II) da Universidade de Caxias do Sul. A Figura 7 representa a câmara de plasma utilizada para o tratamento dos filmes de PDMS.

Figura 7 – Câmara de plasma



Fonte: O Autor (2020).

Após tratamento, as amostras foram deixadas em vácuo até o total resfriamento da câmara, e posteriormente armazenadas em placas de Petri em um dessecador, até serem encaminhadas aos devidos ensaios de caracterização.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PDMS

3.4.1 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato estático foram realizadas nas amostras através do método de gota sésil, em um Goniômetro (300, SEO Phoenix, Coréia do Sul), localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS.

3.4.2 Rugosidade

A rugosidade foi avaliada através de medições em um perfilômetro (112, Taylor Hobson, Inglaterra), que se encontra no LESTT II da UCS, com a média de três trilhos de 10 mm e três direções diferentes (0°, 45° e 90°).

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da superfície do filme de PDMS foi caracterizada por um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, MEV-FEG (Mira 3, Tescan, República Tcheca), localizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. Por se tratar de um material não condutor, foram adicionadas partículas de ouro a superfície do material, a partir da técnica de *magnetron sputtering*, formando um filme fino (~ 300 Å), com o objetivo de tornar a amostra condutora. A tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 10 kV, pelo método de espalhamento de elétrons (*scattering electron*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE ÂNGULO DE CONTATO

Os resultados obtidos referente a molhabilidade dos diferentes tratamentos empregados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Média das medidas de ângulo de contato das amostras com e sem tratamento

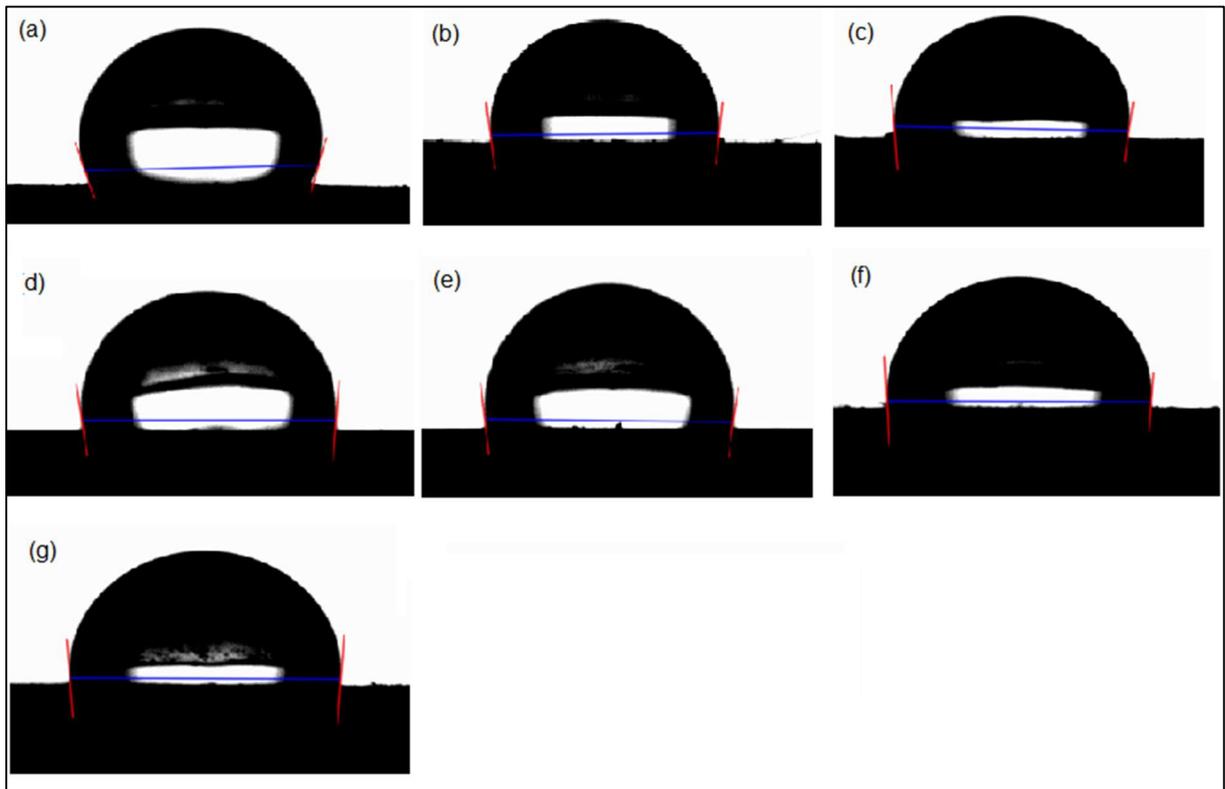
Codificação/Amostra	Ângulo de contato médio
PDMS _{NP}	106,2 ± 2°
PDMS _{o10}	97,6 ± 2,7°
PDMS _{o30}	96,1 ± 3°
PDMS _{ar10}	95,4 ± 1,4°
PDMS _{ar30}	98,1 ± 2,6°
PDMS _{oh10}	94,3 ± 3°
PDMS _{oh30}	94,7 ± 2,4°

Fonte: O Autor (2020).

Estes resultados foram obtidos com o auxílio do *software* do equipamento Goniômetro SEO Phoenix 300, assim como as imagens capturadas pelo dispositivo fotográfico, as quais geraram os valores de ângulo de contato pelo método de gota sésil para cada formulação, que estão representadas na Figura 8.

Para se obter o valor médio em cada formulação, foi realizada a triplicata do método, em três amostras de PDMS localizadas em diferentes pontos na câmara de tratamento plasma, totalizando nove medidas. O ensaio foi realizado 7 dias após o tratamento dos filmes.

Figura 8 - Medida do ângulo de contato nas amostras de (a) PDMS_{NP}; (b) PDMS_{o10}; (c) PDMS_{o30}; (d) PDMS_{ar10}; (e) PDMS_{ar30}; (f) PDMS_{oh10} e (g) PDMS_{oh30}



Fonte: O Autor (2020).

Segundo Lin e Razali (2019), para ser considerado hidrofílico, o substrato analisado deve ter a medida do ângulo de contato menor que 90° . O silicone em questão possui o valor de ângulo de contato de aproximadamente 106° , caracterizando-o hidrofóbico, valores muito próximos a este ($106 \pm 4^\circ$) são citados por Juárez-Moreno *et al.* (2015), Lin e Razali (2019) e Pinto *et al.* (2010), onde fora apresentado o PDMS Silgard[®] 184, outro silicone biocompatível bastante utilizado em pesquisas da mesma área.

O principal objetivo para a aplicação do PDMS como curativo é a modificação da molhabilidade da superfície do mesmo, tornando-o hidrofílico e auxiliando ao não reconhecimento para adesão de possíveis fungos e bactérias.

Nenhuma composição gasosa presente neste trabalho apresentou uma modificação da superfície do silicone de hidrofóbica para hidrofílica, e o melhor resultado obtido fora com a mistura 80/20 de gás oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Lin e Razali (2019) obtiveram um ajuste da molhabilidade do Silgard[®] 184 para $77,3^\circ$ com 30 W de potência, em 3 minutos de tratamento, e $70,7^\circ$

com 60 W de potência, também em 3 minutos de tratamento, utilizando somente o gás oxigênio.

Segundo Pinto *et al.* (2010), o plasma de argônio não introduz grupos funcionais na superfície, no entanto, esta superfície ativada tende a reagir com o oxigênio ou umidade do ar, formando SiO_2 , Si-OH ou $\text{Si-CH}_2\text{OH}$ na superfície do PDMS. O ângulo de contato abordado pelo autor estabiliza próximo ao valor da superfície sem tratamento em 7 dias.

O primeiro possível fator de não obter sucesso ao modificar a molhabilidade do PDMS Silpuran[®] 2420 A/B é o fator tempo de tratamento. Este fator é discutido por Lin e Razali (2019), demonstrado pelos diferentes tempos de tratamentos utilizados pelos autores, onde a tendência do ângulo de contato decresce lentamente a partir 2 minutos de tratamento em ambas as potências (30 e 60 W).

Segundo Juárez-Moreno *et al.* (2015), para baixas potências (40 W), o tempo de tratamento é o fator mais significativo na modificação da molhabilidade do PDMS, sendo relatado pelo autor, em tratamentos de 15 minutos com potência de 40 W por plasma de oxigênio, um decréscimo do ângulo de contato de 102° para 58° . Já para maiores potências ocorre ao contrário, a estabilidade é atingida em tempos curtos de tratamento. De todo modo, o não monitoramento pela caracterização do ângulo de contato na superfície do PDMS ao longo do tempo dificulta a confirmação deste possível fator.

A interação tempo/potência é explicada pela eficácia da corrosão química promovida pelo plasma de oxigênio, saturando os grupos químicos na camada superficial, responsáveis pela mudança da molhabilidade do mesmo. O plasma gerado por oxigênio é responsável por formar grupos funcionais na superfície tratada, como a mudança do silano (Si-CH_3) para silanol (Si-OH), que são dipolos com carga negativa produzindo um comportamento hidrofílico da superfície, dado que a água é um dipolo com certa afinidade aos grupos hidroxila, e por tanto, a gota formada exibe um menor ângulo de contato (JUÁREZ-MORENO *et al.*, 2015).

O segundo possível fator, e o mais salientado na literatura, foi a demora da realização das análises, totalizando um período de 7 dias após o tratamento, visando que esta modificação é somente temporária. Segundo Maheshwari (2010), a recuperação da hidrofobicidade do PDMS é em curto prazo. Juárez-Moreno (2015) apresenta a molhabilidade da superfície do PDMS tratada com plasma de oxigênio, com 40W de frequência e 5 minutos de tratamento, com um aumento de 77° (medida

realizada 30 minutos após o tratamento) para 94° (medida realizada 7 dias após o tratamento), próximo aos valores obtidos em todas as formulações e diferentes tempos de tratamento neste trabalho.

As razões fundamentais para a recuperação da hidrofobicidade do PDMS ainda não são totalmente conhecidas. A explicação mais plausível é a migração de espécies de baixo peso molecular não reticulados do PDMS para a sua superfície, efeito agravado pela baixa temperatura de transição vítrea do PDMS. Estas espécies de baixo peso molecular geralmente são pré-existentes no silicone, mas também podem ser criadas durante o tratamento com plasma. Outro importante fator é a rugosidade da amostra (JUÁREZ-MORENO *et al.*, 2015).

Mesmo após longos períodos, os filmes de PDMS tratados com plasma não voltam ao seu valor original de ângulo de contato, afirmando que além da migração de espécies de baixo peso molecular, parâmetros físicos devido ao bombardeio de íons na superfície também desempenham um papel fundamental na modificação da superfície, gerando uma nanoestruturação que aumenta permanentemente a hidrofobicidade do PDMS, mesmo que não sendo significativo para o considerar hidrofílico (< 90°) (BODAS; KHAN-MALEK, 2007).

4.2 ENSAIOS DE RUGOSIDADE

Os resultados obtidos referente a rugosidade da superfície dos filmes de PDMS, dos diferentes tratamentos empregados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Média das medidas de rugosidade das amostras com e sem tratamento

Codificação/Amostra	Rugosidade média Ra (µm)
PDMS _{NP}	639,9 ± 66
PDMS _{o10}	711,57 ± 56,8
PDMS _{o30}	730,22 ± 88,6
PDMS _{ar10}	811,21 ± 71
PDMS _{ar30}	779,5 ± 112
PDMS _{oh10}	654,5 ± 76,9
PDMS _{oh30}	676,8 ± 41,3

Fonte: O Autor (2020).

Para se obter o valor médio em cada formulação, foi realizado a triplicata do método, em três amostras de PDMS localizadas em diferentes pontos na câmara de tratamento plasma, totalizando nove medidas.

O maior aumento de rugosidade na superfície dos filmes de PDMS ocorre para o gás argônio, que apresentou uma Ra de $811,21 \pm 71$, após 7 dias de tratamento. Isto ocorre, pois, este gás possui maior massa atômica, uma vez que ao ser ativado por descarga de RF dentro da câmara de tratamento, causa maior deformação na superfície.

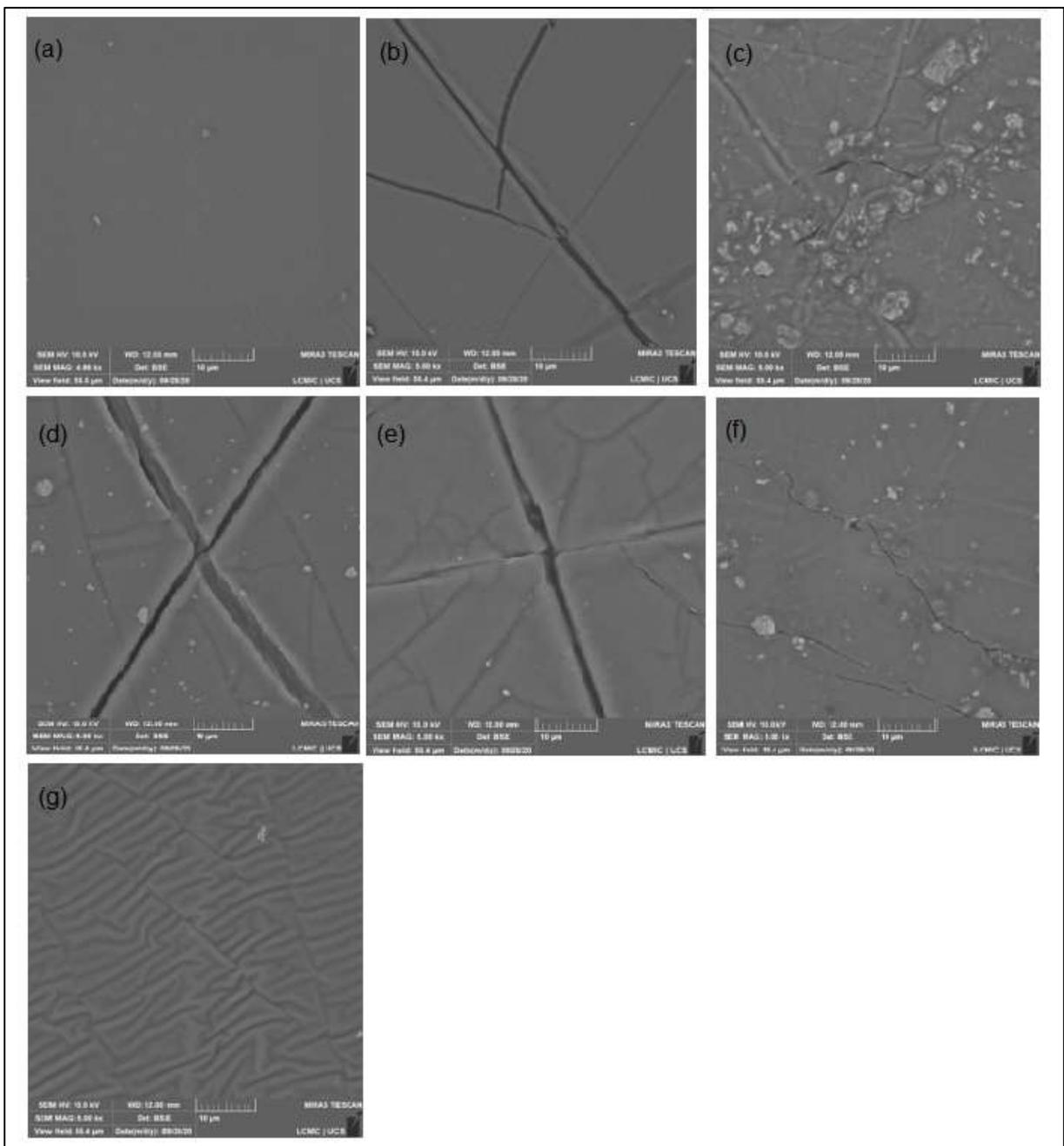
A mudança da rugosidade da superfície dos filmes de PDMS após o tratamento com plasma é explicada quando o gás introduzido na câmara, após a aplicação da descarga de RF, gera espécies altamente instáveis e reativas, as quais colidem com algumas cadeias poliméricas na camada superior do filme. Estes fenômenos de colisão promovem a divisão da cadeia polimérica, levando a formação de oligômeros de baixo peso molecular, que podem ser removidos da superfície, e a remoção destes altera a morfologia e a rugosidade da superfície (LIN; RAZALI, 2019).

Segundo Juárez-Moreno *et al.* (2015), quanto maior o tempo em que os filmes de PDMS ficam submetidos ao tratamento, maior é a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, mais hidrofílica ela se torna (menor valor de ângulo de contato). Não foi possível confirmar esta característica neste estudo, pois as análises foram realizadas 7 dias após os tratamentos, e as possíveis exposições ao ar e a umidade, juntamente com a migração das espécies de baixo peso molecular para a superfície do filme, tornando-a novamente hidrofóbica, impedem que a relação entre rugosidade e ângulo de contato possa ser abordada de forma correta, uma vez que a regeneração da superfície do PDMS atua também na rugosidade da mesma, pois entende-se que a remoção dos grupos funcionais provenientes da exposição ao tratamento com cada gás utilizado neste estudo, e a propriedade do silicone se regenerar por ser um bom elastômero, tendem a ajustar a rugosidade e a morfologia da superfície do filme tratado.

4.3 ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

A Figura 9 apresenta as imagens do ensaio dos filmes de PDMS tratados e não tratado por MEV-FEG, obtidas através do *software* do equipamento Tescan Mira 3, com magnificação de 5.000x.

Figura 9 - Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras de (a) PDMS_{NP}; (b) PDMS₁₀; (c) PDMS_{o30}; (d) PDMS_{ar10}; (e) PDMS_{ar30}; (f) PDMS_{oh10} e (g) PDMS_{oh30}



Fonte: O Autor (2020).

Uma mudança clara na morfologia da superfície dos filmes de PDMS pode ser observada através das micrografias obtidas, onde semelhantes imagens são apresentadas nos estudos de Juárez-Moreno *et al.* (2015) e Bodas e Khan-Malek (2007), afirmando a modificação da superfície do PDMS com as condições utilizadas.

A Figura 9a apresenta a morfologia da superfície do filme de PDMS sem tratamento, onde uma superfície lisa pode ser observada, caracterizando uma baixa rugosidade da superfície. As Figuras 9 (b - g) apresentam as micrografias da superfície dos filmes de PDMS modificadas, submetidas a exposição ao plasma de oxigênio, argônio e mistura de oxigênio/hidrogênio, as quais apresentam mudanças superficiais, através da formação de ranhuras aleatórias e defeitos na superfície.

Estas mudanças na morfologia da superfície indicam a oxidação do PDMS, que ocorre quando alguns radicais da cadeia polimérica são expostos ao ar, formando estas espécies oxidadas. Estas ranhuras são o resultado da liberação de energia de deformação em excesso, o qual responde a uma tensão aplicada em uma camada fina e rígida do filme de PDMS curado, e isto é um indicativo de uma camada oxidada, semelhante à sílica, onde os grupos metil na molécula do PDMS são substituídos por átomos de oxigênio (JUÁREZ-MORENO *et al.*, 2015). Conforme citado anteriormente, a remoção dos oligômeros de baixo peso molecular formados e as nanoestruturas provenientes do bombardeio de íons dentro da câmara de plasma, também interferem diretamente na morfologia da superfície do filme (LIN; RAZALI; 2019).

Ranhuras maiores são observadas no tratamento com plasma de argônio, e isso está diretamente relacionado à rugosidade da superfície, exposta com o efeito do bombardeio dos íons reativos do gás, cujo possui maior massa atômica comparado ao oxigênio e ao hidrogênio, e conseqüentemente, promove maior deformação na superfície do silicóne.

Segundo Bodas e Khan-Malek (2007), a recuperação da superfície ocorre da mesma forma observada aos outros parâmetros, que é pela migração de espécies de baixo peso molecular, em um curto período de tempo, e também por se tratar de um bom elastômero, o PDMS se recupera devido a sua elasticidade. Todavia, a superfície não se regenera ao estado original a longo prazo, contemplando um aumento permanente da hidrofiliçidade do PDMS, o qual não é suficiente para torná-lo hidrofílico ($< 90^\circ$), mas também não possibilita a retomada ao valor obtido pela análise de ângulo de contato do polímero no seu estado inicial.

4.4 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS

Conforme as propriedades apresentadas nos ensaios realizados, observa-se que as caracterizações discutidas estão totalmente interligadas. Visto que na superfície lisa do PDMS sem tratamento, a medida de ângulo de contato é elevada, por outro lado as superfícies bombardeadas pelo tratamento com plasma dos gases utilizados, as quais apresentam ranhuras e deformações, caracterizam-se por uma menor medida de ângulo de contato. Este grau menor de ângulo de contato correlaciona a característica hidrofílica do filme pós-tratamento com a rugosidade da superfície em questão.

O filme de PDMS é exposto ao tratamento com plasma, onde íons reativos bombardeiam sua superfície e geram grupos funcionais, tais como o silanol, que são responsáveis pela mudança na molhabilidade, rugosidade e morfologia da superfície do mesmo.

Mesmo após expostos aos 7 dias de tratamento, fator que interferiu diretamente nos resultados e na avaliação das diferentes características obtidas com cada gás utilizado e nos diferentes tempos de processo propostos, o efeito do tratamento não é regenerado por completo, contemplando um aumento na rugosidade da superfície e a presença das ranhuras nos filmes tratados, e com isso, a hidrofobicidade do PDMS não retorna ao seu valor original, correlacionando estas três caracterizações de forma bem intuitiva e direta.

5 CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho foi possível concluir que o tratamento por plasma *etching* na superfície dos filmes de PDMS gera mudanças em suas propriedades físico-químicas, principalmente no que se diz respeito a principal problemática deste silicone, que é a sua alta hidrofobicidade.

O silicone utilizado neste estudo mostrou-se como uma boa alternativa para pesquisas, uma vez que não há registros na literatura para o uso do Silpuran® 2420 A/B em tratamento de superfície com plasma. Estudos relacionados a este assunto trazem o silicone Sylgard® 184 como proposta de material. O Silpuran® 2420 A/B apresentou características iniciais parecidas, com um valor de ângulo de contato muito similar, e também na questão da estabilidade na sua morfologia após um período de 7 dias, onde os valores de ângulo de contato novamente se aproximaram aos apresentados na literatura para o silicone Sylgard® 184, ambos biocompatíveis. Sendo assim, o silicone Silpuran® 2420 A/B potencializa-se como um bom biomaterial para estudos mais aprofundados em relação ao tratamento com plasma de sua superfície com o objetivo de torna-la hidrofílica.

A preparação dos filmes de PDMS por meio da técnica de espalhamento mostrou-se eficaz e de fácil aplicação, não gerando bolhas nos filmes formados, e com isso, não sendo necessário o uso de uma estufa à vácuo para remove-las, além de ser uma técnica simples para a obtenção de filmes não porosos.

A hidrofobicidade do PDMS não retorna ao seu valor original ao longo do tempo, pois mesmo com a migração de espécies de baixo peso molecular para a superfície, a nanoestruturação e as ranhuras formadas interferem diretamente na molhabilidade do filme. Isto faz com que estas irregularidades da superfície criadas pelo tratamento com plasma sejam permanentes, porém não são suficientes para determinar o material como hidrofílico, ou seja, não respondem ao objetivo principal deste estudo.

O fato das amostras terem sido analisadas somente 7 dias após o tratamento ser realizado, impossibilitou a determinação da melhor condição com os gases propostos, visto que para isto, é necessário caracterizar os filmes já no primeiro dia após o tratamento e, se possível, monitorar ao longo do tempo, refazendo as análises de ângulo de contato, rugosidade e MEV-FEG.

Todavia, a literatura de base para este trabalho apresentou o gás oxigênio, em baixas potências (30 a 60 W) por períodos médios de tempo (3 a 15 minutos) como o melhor pré-tratamento para os filmes de PDMS, com a perda das suas propriedades hidrofílicas em 7 dias. Entretanto, o uso de monômeros, surfactantes sintéticos e/ou outros gases para o tratamento com plasma, como pós-tratamentos, permitiu a estabilidade da hidrofiliabilidade dos filmes por longos períodos.

O tratamento com plasma em filmes de PDMS se caracterizou como um pré-tratamento para modificar a sua superfície, não sendo suficiente para modificar a molhabilidade do silicone por longos períodos de tempo. Para manter a hidrofiliabilidade dos filmes de PDMS, é necessário um tratamento posterior ao feito com plasma, onde é enxertado algum monômero, como por exemplo, o 2-hidroxietil-metacrilato (HEMA), algum surfactante sintético ou biossurfactante, ou até mesmo outros gases por tratamento com plasma, como o hexafluoretano (C_2F_6).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, algumas questões foram levantadas e algumas necessidades para uma boa avaliação do tratamento foram observadas, sendo assim, as seguintes sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros são propostas.

- a) Monitorar diariamente ao longo do tempo, em um período de 14 dias, o comportamento do tratamento proposto por plasma na superfície do filme de PDMS, de modo a avaliar e validar o tempo de vida das características obtidas pelos ensaios abordados, tais como, ângulo de contato e rugosidade;
- b) Analisar a composição química após o tratamento com plasma por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e/ou por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para uma melhor discussão dos grupos químicos formados na superfície;
- c) Avaliar a biocompatibilidade e a esterilidade do filme pós tratamento a partir de técnicas de análise biológicas, tais como esterilidade por meio fluido de tioglicolato, viabilidade celular pelo método indireto de MTT, entre outras, validando o uso do mesmo como um biomaterial;
- d) Caracterizar as propriedades mecânicas do filme após o tratamento, tais como tração e flexão;
- e) Por ser um tratamento temporário, enxertar a superfície posteriormente ao tratamento de plasma é sugerido na literatura. Este enxerto pode ser feito com algum monômero, biossurfactante, surfactante sintético ou gases por tratamento com plasma, que irão garantir uma vida útil das características hidrofílicas do PDMS por um maior período de tempo.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, S.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids. **Food Hydrocolloids**, [S.l.], v. 49, p. 135-143, July 2015.
- ALBOUY, P. A. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. **Polymer**, [S.l.], v. 41, p. 2083-2086, Apr. 2000.
- ANAND, V.; GHOSH, S.; GHOSH, M.; RAO, G. M.; RAILKAR, R.; DIGHE, R. R. Surface modification of PDMS using atmospheric glow discharge polymerization of tetrafluoroethane for immobilization of biomolecules. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 257, p. 8378-8384, May 2011.
- ARAÚJO, W. W. R. **Modificação de superfícies para uso em cultura de células**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Paulo. São Paulo, 2014.
- ATALA, A.; LANZA, R.; THOMSON, J.; NEREM, R. **Principles of regenerative medicine**. 2 ed. San Diego: Elsevier, 2011.
- AYMERICH, M.; GÓMEZ-VARELA, A. I.; ÁLVAREZ, E.; FLORES-ARIAS, M. T. Study of different sol-gel coatings to enhance the lifetime of PDMS devices: evaluation of their biocompatibility. **Materials**, [S.l.], v. 9, n. 9, p. 728-739, Aug. 2016.
- BEFAHY, S.; LIPNIK, P.; PARDOEN, T.; NASCIMENTO, C.; PATRIS, B.; BERTRAND, P.; YUNUS, S. Thickness and elastic modulus of plasma treated PDMS silica-like surface layer. **Langmuir**, [S.l.], v. 26, n. 5, p. 3372-3375, Mar. 2010.
- BELLINI, M. Z.; PIRES, A. L. R.; VASCONCELOS, M. O.; MORAES, A. M. Comparaison of the properties of compacted and porous lamellar chitosan-xanthan membranes as dressings and scaffolds for the treatment of skins lesions. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 125, p. 421-431, Apr. 2012.
- BIRAJDAR, M. S.; CHO, H.; SEO, Y.; CHOI, J.; PARK, H. Surface conjugation of poly (dimethyl siloxane) with itaconic acid-based materials for antibacterial effects. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 47, p. 245-256, Apr. 2018.
- BODAS, D.; KHAN-MALEK, C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment – an SEM investigation. **Sensors and Actuators B**, [S.l.], v. 123, p. 368-373, Oct. 2006.
- BOLZINGER, M. A.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; GURNY, R. Penetration of drugs through skin, a complex rate-controlling membrane. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, [S.l.], v. 17, p. 156-165, June 2012.
- BUTRÓN-GARCIA, M. I.; JOFRE-RECHE, J. A.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Use of statistical design of experiments in the optimization of Ar-O₂ low-pressure plasma

treatment conditions of polydimethylsiloxane (PDMS) for increasing polarity and adhesion, and inhibiting hydrophobic recovery. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 332, p. 1-11, Mar. 2015.

BUYANA, B.; ADERIBIGDE, B. A.; RAY, S. S.; NDINTEH, D. T., FONKUI, Y. T. Development, characterization, and *in vitro* evaluation of water soluble poloxamer/pluronic-mastic gum-gum acacia-based wound dressing, **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 137, p. 48728-48738, Oct. 2019.

CABRERA, J. N.; RUIZ, M. M.; FASCIO, M.; D'ACCORSO, N. MINCHEVA, R.; DUBOIS, P.; LIZARRAGA, L.; NEGRI, R. M. Increased surface roughness in polydimethylsiloxane films by physical and chemical methods. **Polymers**, [S.l.], v. 9, n. 8, p. 331-346, Aug. 2017.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3 ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CHEN, I.-J.; LINDNER, E. The stability of radio-frequency of plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. **Langmuir**, [S.l.], v. 356, p. 3118-3122, Feb. 2007.

CHUAH, Y. J.; KUDDANNAYA, S.; LEE, M. H.; ZHANG, Y.; KANG, Y. The effects of poly(dimethylsiloxane) surface silanization on the mesenchymal stem cell fate. **Biomaterials Science**, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 383-390, Feb. 2015.

CLARK, R. A. **The molecular and cellular biology wound repair**. 2 ed. New York: Plenum Press, 1996.

DENIZOT, F.; LANG, R. Rapid colorimetric assay for cell growth and survival: modifications to the tetrazolium dye procedure giving improved sensitivity and reliability. **Journal of Immunological Methods**, [S.l.], v. 89, n. 2, p. 271-277, May 1986.

DEVGAN, S.; SIDHU, S. S. Evolution of surface modification trends in bone related biomaterials: a review. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 233, p. 68-71, May 2019.

FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers: technology, properties, applications**. London: Springer, 1996.

FLORY, P. J. **Statistical mechanics of chain molecules**. New York: Interscience, 1969.

GANTWERKER, E. A.; HOM, D. B. Skin: histology and physiology of wound healing. **Facial Plastic Surgery of North America**, [S.l.], v. 19, n. 3, p. 441-453, Aug. 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HENDRIKS, J. G.; VAN HORN, J. R.; VAN DER MEI, H. C.; BUSSCHER, H. J. Backgrounds of antibiotic-loaded bone cement and prosthesis-related infection. **Biomaterials**, [S.l.], v. 25, n. 3, p. 545-556, Mar. 2004.

HINTON, T. J.; HUDSON, A.; PUSCH, K.; LEE, A.; FEINBERG, A. W. 3D printing PDMS elastomer in a hydrophilic support bath via freeform reversible embedding. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, [S.l.], v. 2, n. 10, p. 1781-1786, May 2016.

HUEBSCH, N.; MOONEY, D. J. Inspiration and application in the evolution of biomaterials. **Nature**, [S.l.], v. 462, p. 426-432, Nov. 2009.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. From natural resources to functional polymeric biomaterials. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 68, p. 481-487, July 2015.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; KUMAR, P. T. S.; NAIR, S. V.; TAMURA, H. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressings applications. **Biotechnology Advances**, [S.l.], v. 29, n. 3, p. 322-337, June 2011.

JIANG, Y.; WANG, H.; LI, S.; WEN, W. Applications of micro/nanoparticles in microfluidic sensors: a review. **Sensors**, [S.l.], v. 14, p. 6952-6964, Apr. 2014.

JUÁREZ-MORENO, J. A.; ÁVILA-ORTEGA, A.; OLIVA, A. I.; AVILÉS, F.; CAUICH-RODRIGUEZ, J. V. Effect of wettability and surface roughness on the adhesion properties of collagen on PDMS films treated by capacitively oxygen plasma. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 349, p. 763-773, May 2015.

KANG, D.-W.; KUK, I.-S.; JUNG, C.H.; HWANG, I.-T.; CHOI, J.-H.; NHO, Y.-C.; MUN, S.; LEE, Y.-M. Electron beam-induced modification of poly(dimethyl siloxane). **Polymer-korea**, [S.l.], v. 35, n. 2, p. 157-160, Mar. 2011.

KIM, Y. G.; LIM, N.; KIM, J.; KIM, C.; LEE, J.; KWON, K-H. Study on the surface energy characteristics of polydimethylsiloxane (PDMS) films modified by C₄F₈/O₂/Ar plasma treatment. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 477, p. 198-203, May 2019.

LEHMANN, R. G.; MILLER, J. R.; KOZERSKI, G. E. Degradation of silicone polymer in a field soil under natural conditions. **Chemosphere**, [S.l.], v. 41, n. 5, p. 743-749, Sep. 2000.

LI, J.; ZHU, D.; YIN, J.; LIU, Y.; YAO, F.; YAO, K. Formation of nano-hydroxyapatite crystal *in situ* in chitosan-pectin polyelectrolyte complex network. **Materials Science and Engineering: C**, [S.l.], v.30, p. 195-803, July 2010.

LIN, W-C.; RAZALI, N. A. M. Temporary wettability tuning of PCL/PDMS micro pattern using the plasma treatments. **Materials**, [S.l.], v. 12, n. 4, p. 664-680, Feb. 2019.

MACÊDO, M, O, C. **Efeito do tratamento por plasma na proliferação de fibroblastos e esterilização de membranas de quitosana**. 2013. 96 f. Tese

(Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

MANDELBRAUM, S. H.; DI SANTIS, E. P.; MANDELBRAUM, M. H. S. Cicatrização: conceitos atuais e recursos auxiliares - Parte I. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, Rio de Janeiro, v. 78, n. 4, p. 393-410, Ago. 2003

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. New York: Oxford University Press, 1999.

MARK, J. E.; SCHAEFER, D. W.; LIN, G. **The polysiloxanes**. New York: Oxford University Press, 2015.

MÉSZÁROS, B.; JÁRVÁS, G.; HAJBA, L.; SZIGETI, M.; DALLOS, A.; GUTTMAN, A. Quantitative characterization of plasma treated PDMS microfluid substrates by inverse gas chromatography. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.l.], v. 258, p. 1184-1190, Dec. 2017.

MONTEMEZZO, M.; FERRARI, M. D.; SANTOS, V.; BRANDALISE, R. N. Development of porous and non porous films based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) pursuing biomedical application. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. 23., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2018.

NGO, T. C.; KALINOVA, R.; COSSEMENT, D.; HENNEBERT, E.; MINCHEVA, R.; SNYDERS, R.; FLAMMANG, P.; DUBOIS, P.; LAZZARONI, R.; LECLÈRE, P. Modification of the adhesive properties of silicon-based coatings by block copolymers. **Langmuir**, [S.l.], v. 30, p. 358-369, Dec. 2014.

NIU, H.; WANG, H.; ZHOU, H.; LIN, T. Ultrafine PDMS fibers: preparation from *in situ* curing-electrospinning and mechanical characterization. **RSC Advances**, [S.l.], v. 4, n. 23, p. 11782-11787, Feb. 2014.

MA, K.; RIVERA, J.; HIRASAKI, G. J.; BISWAL, S. L. Wettability control and patterning of PDMS using UV-zone and water immersion. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 363, p. 371-378, Nov. 2011.

MAHESHWARI, N.; KOTTANTHARAYIL, A.; KUMAR, M.; MUKHERJI, S. Long term hydrophilic coating on poly(dimethylsiloxane) substrates for microfluidic applications. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 257, p. 451-457, Nov. 2010.

MOGOSANU, G. D.; GRUMEZESCU, A. M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.], v. 463, p. 127-136, Mar. 2014.

MOLOGNI, J. F. **Estudo e implementação de um processo de fabricação de microponteiras de Si utilizando plasma de hexafluoreto de enxofre e oxigênio**. 2004. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3 ed. New York: Springer, 2007.

PINTO, S.; ALVES, P.; MATOS, C. M.; SANTOS, A. C.; RODRIGUES, L. R.; TEIXEIRA, J. A.; GIL, M. H. Poly (dimethyl siloxane) surface modification by low pressure plasma to improve its characteristics towards biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S./], v. 81, p. 20-26, Nov. 2010.

PIRES, A. L. R. **Desenvolvimento de curativos flexíveis e neutralizados de quitosana e alinhato contendo Alphasan® RC2000**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicação e mercado. **Química nova**, São Paulo, v. 38, p. 957-971, Maio 2015.

POLAK, P. L. **Processamento por plasma de polímeros para aplicações eletroquímicas**. 2010. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

QIAN, W.; HU, X.; HE, W.; ZHAN, R.; LIU, M.; ZHOU, D.; HUANG, Y.; HU, X.; WANG, Z.; FEI, G.; WU, J.; XING, M.; XIA, H.; LUO, G. Polydimethylsiloxane incorporated with reduced graphene oxide (rGO) sheets for wound dressing application: preparation and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S./], v. 166, p. 61-71, June 2018.

QIU, J.; HU, P.; LIANG, R. Separation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on a dynamically modified poly(dimethylsiloxane) microchip. **Analytical Sciences**, [S./], v. 23, n. 12, p. 1409-1414, Jan. 2008.

RAHMAN, M.; AMSARANI, R.; MOONEY, D. A.; MACELROY, J. M. D.; DOWLING, D. P. Effect of process parameters on chemistry, growth rate and nano-sized particulate formation of atmospheric plasma deposited, nm thick siloxane coatings. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S./], v. 9, n. 6, p. 3506-3513, July 2009.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

SHIT, S. C.; SHAH, P. A review on silicone rubber. **National Academy Science Letters**, [S./], v. 36, p. 355-365, Aug. 2013.

TIPNIS, N. P.; BURGESS, D. J. Sterilization of implantable polymer-based medical devices: a review. **International Journal of Pharmaceutics**, [S./], v. 544, p. 455-460, Dec. 2017.

VARSHNEY, N.; SAHI, A. K.; VAJANTHRI, K. Y.; PODDAR, S.; BALAVIGNESWARAN, C. K.; PRABHAKAR, A.; RAO, V.; MAHTO, S. K. Culturing melanocytes and fibroblasts within three-dimensional macroporous PDMS scaffolds:

towards skin dressing materials. **Cytotechnology**, [S.I.], v. 71, p. 287-303, Feb. 2019.

VOWDEN, K.; VOWDEN, P. Wound dressing: principles and practice. **Surgery**, [S.I.], v. 35, p. 489-494, Sept. 2017.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**: proceedings of a consensus conference of the european society for biomaterials. 4 ed. New York: Elsevier, 1987.

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool: Liverpool University Press, 1999.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, [S.I.], v. 29, p. 2941-295, July 2008.

XIAO, Y.; WANG, K.; YU, X.-D.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Separation of aminophenol isomers in polyelectrolyte multilayers modified PDMS microchip. **Talanta**, [S.I.], v. 72, n. 4, p. 1316-1321, July 2007.

XU, J.; GLEASON, K. K. Conformal, amine-functionalized thin films by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for hydrolytically stable microfluidic devices. **Chemistry of Materials**, [S.I.], v. 22, p. 1732-1738, Jan. 2010.

XUE, L.; GREISLER, H. P. Biomaterials in the development and future of vascular grafts. **Journal of Vascular Surgery**, [S.I.], v. 37, p. 472-480, Mar. 2003.

ANEXO A - CERTIFICADO DE BIOCOMPATIBILIDADE DO SILPURAN® 2420 A/B



BIOCOMPATIBILITY CERTIFICATE

Material tested: SILPURAN® 2420 Batch No.: WE07800

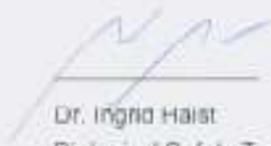
Manufacturer: WACKER Chemie AG, Germany
WACKER Silicones Corporation, USA
WACKER Asahikasei Silicone Co. Ltd., Japan

Studies performed: The following studies were performed in order to determine the biocompatibility of the test item according to ISO 10993-1:

CYTOTOXICITY
SENSITIZATION

Results: The product did not show any adverse effects in the studies performed.

BSL BIOSERVICE Scientific Laboratories GmbH
Behringstraße 6
D-82152 Planegg


Dr. Ingrid Haist
Biological Safety Testing
Date: January 31, 2008

