

Estudo físico-químico e morfológico de superfície do PEUAPM modificada

M. J. B. Cardoso*, R. C. Barbosa, K. V. Almeida, W. J. B. Sousa, T. B. Fideles, M. V. Lia Fook

Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais CERTBIO

Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

(Recebido em 22/10/2012; revisado em 08/06/2013; aceito em 25/06/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento superficial (físico-químico) na superfície do PEUAPM. As placas de PEUAPM foram tratadas quimicamente com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30% por 24h e 48h) e físico com lixamento (lixa nº 1200) seguido do tratamento químico por peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30% por 24h e 48h) e caracterizados através das análises de Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Ótica (MO) e Tensão Superficial. Os resultados obtidos no ensaio de FTIR permitiram concluir que o espectro característico do PEUAPM foi alterado pelo tratamento químico devido ao efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio, e foi intensificado com o lixamento seguido do tratamento químico. Em ambos os casos essa alteração foi aumentada com o tempo de exposição ao agente oxidativo. Os demais resultados indicaram que a superfície do PEUAPM foi modificada, aumentando assim a energia superficial do polímero e provocando mudança na sua hidrofiliicidade. Foi possível concluir, portanto, que o tratamento físico-químico modificou a superfície do PEUAPM tornando-o hidrofílico e, conseqüentemente, com melhor interação com o meio biológico.

Palavras-chave: PEUAPM; tratamento superficial; peróxido de hidrogênio; lixamento.

Abstract:

The aim of this study was to evaluate the effect of surface treatment (chemical and physico-chemical) in surface modification of UHMWPE. The boards of UHMWPE were chemically treated with hydrogen peroxide (H₂O₂ 30% for 24h and 48h) and physico-chemically with sanding (sandpaper No. 1200) followed by chemical treatment by hydrogen peroxide (H₂O₂ 30% for 24h and 48h) characterized through the analysis of Spectroscopy in the Region of Fourier Transform Infrared (FTIR), optical microscopy (OM) and Surface Tension. The test results of FTIR spectrum showed that the characteristic of UHMWPE has been modified by chemical treatment due to oxidative effect of hydrogen peroxide, and with physical-chemical treatment, this effect is enhanced due to grinding. In both cases this change is increased with time of exposure to oxidative agent. The rest results showed that the surface of UHMWPE has been modified, thus increasing the surface energy polymer and causing changes in its hydrophilicity. It can be concluded, therefore, that the physico-chemical treatment to modify the surface of UHMWPE making it hydrophilic, and consequently, better interaction with the biological medium.

Keywords: UHMWPE; surface treatment; hydrogen peroxide; sanding.

1. Introdução

Polímero é uma macromolécula composta por várias unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes [1,2]. São compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, naturais ou sintéticos de alta massa mola, caracterizado por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares [3]. Sendo classificado em relação à estrutura química quanto ao mero; número de diferentes meros presentes; forma da cadeia polimérica; configuração da cadeia; estereo isomerismo; quanto ao comportamento mecânico e quando ao método de preparação [4-8].

Dentre essa classificação o polietileno conhecido comercialmente pela sigla (PE) é um polímero da família das poliolefinas [9]. Sua estrutura química é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura planar obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero $-(C_2H_4)_n-$ e finalizado com grupos metil (CH₃) [10]. Possui uma estrutura parcialmente cristalina ou semicristalina [11], tendo como fase termodinamicamente mais estável na temperatura ambiente e pressão atmosférica a ortorrômbica [12].

De acordo com os diferentes tipos de condições reacionais e sistema catalítico empregado na polimerização,

*Email: marcioufcg@gmail.com (M. J. B. Cardoso)

obtem-se cinco diferentes tipos de polietilenos que são: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) [1-3].

O PEUAPM pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais desde que a temperatura não exceda 80 °C. As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos, tornam o PEUAPM particularmente adequado para diversas aplicações na área biomédica, na mineração, nas indústrias química, alimentícia, têxtil e de bebidas. Por ser biocompatível e boa resistência química e qualidade mecânica, o PEUAPM têm sido usados em aplicações médicas, em especial, próteses ortopédicas de juntas articulares totais ou parciais, com resultados clínicos satisfatórios [13,14]. Sem falar que o PEUAPM inibe a proliferação de bactérias, sendo, portanto, bacteriostático [15].

Embora o PEUAPM apresente vantagens na sua utilização como biomaterial, principalmente em implantes ortopédicos, sua baixa reatividade química constitui-se como fator limitante para sua interação interfacial com o tecido ósseo [16].

A interface representa a região entre duas fases que interagem e cuja estrutura é determinada pelo conjunto de aspectos químicos, físicos e morfológicos dessa região. A composição química da superfície é inevitavelmente diferente do corpo volumoso devido às interações que ocorrem com a região externa [17,18]. Seu comportamento e propriedades são de grande importância para uma série de fenômenos e processos, tanto na área biológica como na engenharia. Desta forma, a interação entre materiais sintéticos ou naturais usados como próteses e tecidos vivos é influenciada pela extensão com que esses fenômenos ocorrem na interface. Compreender a estrutura superficial dos biomateriais e sua relação com o meio biológico torna-se importante para utilização destes em aplicações biomédicas [19].

A modificação de superfície dos materiais demonstraram-se extremamente útil em inúmeras áreas em que as propriedades de superfície do material (molhabilidade, biocompatibilidade, microestrutura etc.) regem seus usos e aplicações, em setores como na tecnologia de membranas, aplicações medicinais e biotecnológicas e na tecnologia de materiais de recobrimentos [20]. Os tratamentos empregados para a modificação das superfícies dos polímeros diferenciam-se em função de qual aplicação se destina, podendo atuar sobre a morfologia, alterando grupos existentes na superfície (através de reações térmicas, radiolíticas ou químicas) ou ainda, através da incorporação de materiais adequados sobre esta superfície [21,22]. Dentre os tratamentos de superfície mais utilizados na modificação de superfície poliméricas destacam-se: o tratamento por chama; descarga corona; por plasma, irradiação por fótons; feixe de íons; químico, físico além de enxertia por meio químico, tratamento com ultravioleta (UV)/ ozônio, UV/VUV e sicotron (SR) [23-25].

Sabendo-se que a composição química, a energia e a topografia da superfície governam a resposta biológica dos materiais a rugosidade é uma importante propriedade no que

tange aos fenômenos superficiais, pois possibilita o aumento da área superficial, afeta o coeficiente de atrito e proporciona a retenção mecânica de materiais estranhos. O efeito da rugosidade é o de aumentar a molhabilidade do sólido [26]. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento físico-químico e morfológico da superfície do PEUAPM.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Foi utilizando o PEUAPM (UTEC 6540) fornecido pela BRASKEM S/A, conglomerado petroquímico, através de sua unidade instalada no polo petroquímico de Camaçari / BA. Peróxido de Hidrogênio 30% da Vetec e lixa d'água nº 1200 da Norton.

2.2. Modificação da superfície do PEUAPM

A modificação da superfície do PEUAPM foi obtida através do tratamento físico-químico. As placas de PEUAPM foram cortadas com tamanhos padrões de 5 cm x 5 cm, posteriormente, foram modificadas superficialmente pelo processo físico através do lixamento da superfície do PEUAPM com lixa d'água nº 1200 manualmente e pelo processo químico mergulhando as placas de PEUAPM em peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30% por 24h e 48h em temperatura ambiente, conforme (Figura 1).

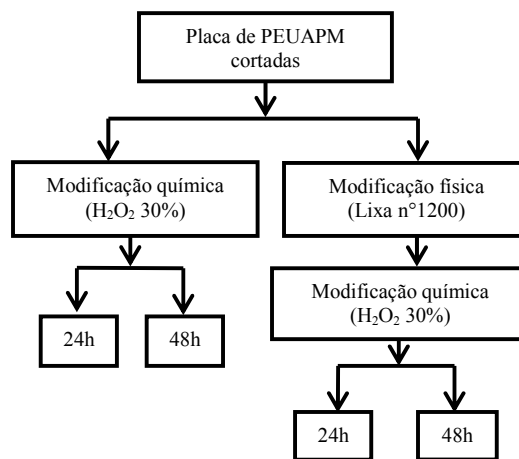


Figura 1. Fluxograma do processo de modificação de superfície do PEUAPM

A partir do procedimento mencionado acima foram obtidos três grupos de PEUAPM com um total de 5 variações (A, B, C, D e E) para cada uma delas como observada na Tabela 1.

Tabela 1. Variações das placas de PEUAPM

Grupos	Bruto	Tratada quimicamente		Lixadas + tratada quimicamente	
		24h	48h	24h	48h
PEUAPM	-	24h	48h	24h	48h
Abreviações	A	B	C	D	E
Nº de amostras	3	3	3	3	3

2.3. Caracterização das placas de PEUAPM

2.3.1. Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR foi realizada através da análise de espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier da PERKIN ELMER SPECTRUM 400, com a finalidade de identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas matérias-primas utilizadas nesta pesquisa, onde se utilizou uma faixa de varredura na região do infravermelho médio de 4000 a 600 cm^{-1} .

2.3.2. Microscopia Ótica (MO)

A caracterização por MO foi realizada em um Microscópio Óptico HIROX, com resolução máxima de 3500X, onde o mesmo pode operar com luz transmitida ou refletida, acoplado a uma estação de Captura e Análise *de Imagens com Software*. Para realização das análises de microscopia ótica foram retirados fragmentos de aproximadamente 0,5 cm^2 de cada placa de PEUAPM, e feitos microscopia com aumento de 350X e 1050X para observar as possíveis alterações morfológicas da superfície do material.

2.3.3. Tensão Superficial

A técnica de Tensão Superficial por medidas do ângulo de contato consistiu no cálculo da tensão superficial das placas baseada na análise do formato da gota. O ângulo de molhabilidade entre a gota de água destilada com tensão superficial conhecida e a superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, que fará a gota espalhar sobre a superfície. O ângulo de contato foi analisado através de um goniômetro desenvolvido por técnicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de PEUAPM nas diferentes condições de tratamento são observados na Figura 2 onde são verificados picos característicos do PEUAPM e do efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio de acordo com Taddei [26] e Bracco [27].

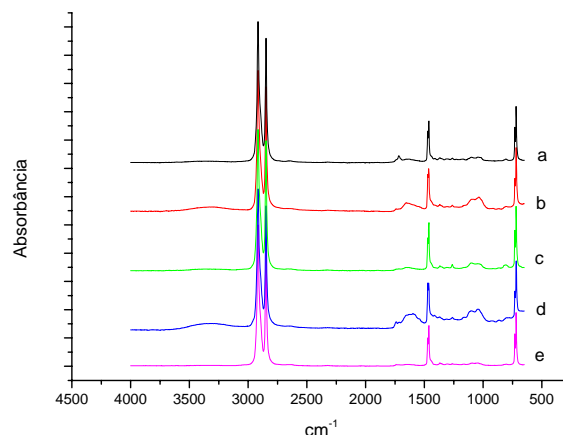


Figura 2. FTIR para as amostras de PEUAPM nas diferentes condições de tratamento

A partir dos dados obtidos no FTIR e segundo a norma ASTM F2102 [28] foi possível determinar o índice oxidativo para as amostras de PEUAPM com os distintos tratamentos constatando o aumento da oxidação de acordo com o tratamento superficial realizado. A Figura 3 ilustra os índices oxidativo com os respectivos desvios padrão verificando que o peróxido de hidrogênio oxida a superfície do material e que seu efeito é intensificado pelo lixamento.

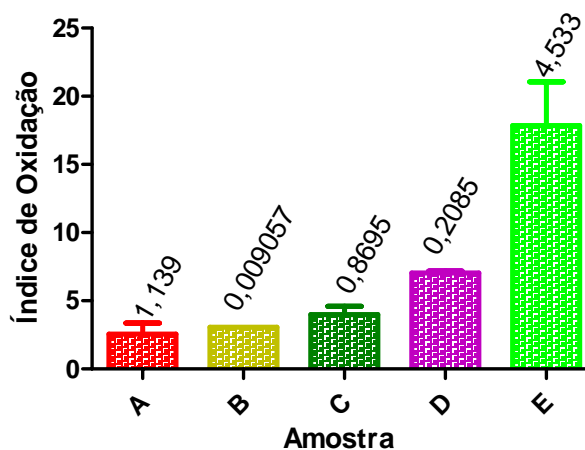


Figura 3. Índice de oxidação

3.2. Microscopia Ótica

Nas Figuras 4 e 5 pode-se observar a microscopia ótica das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumentos de 350X e 1050X respectivamente, foram observados nas amostras de PEUAPM bruto e com o tratamento químico com o peróxido de hidrogênio por 24h e 48h uma superfície plana com a presença de algumas ranhuras

e poros. Já as amostras de PEUAPM com o tratamento físico e químico apresentaram rugosidades na superfície devido ao lixamento que aumentou a área superficial específica. Não constatando em ambos os tratamentos indícios de alteração da superfície pela oxidação.

3.3. Tensão Superficial

Por meio da medida de ângulo de contato (θ) entre substrato e água pode-se avaliar a hidrofilicidade da superfície das placas de PEUAPM a partir dos diferentes tratamentos superficiais. Na Figura 6 observa-se as medidas de ângulo de contato para as amostras onde ocorreu uma diminuição do ângulo de contato conforme os tratamentos, resultando numa mudança do caráter predominantemente hidrofóbico do PEUAPM (amostra A) para um caráter hidrofílico (amostra E). Estes resultados comprovam a modificação da superfície pelo efeito do ataque químico com o peróxido de hidrogênio provocando a oxidação da superfície e do lixamento aumentando a rugosidade, corroborando com os resultados do FTIR e do MO respectivamente. Na Tabela 2 encontram-se os valores para os ângulos de contato e o desvio padrão das amostras.

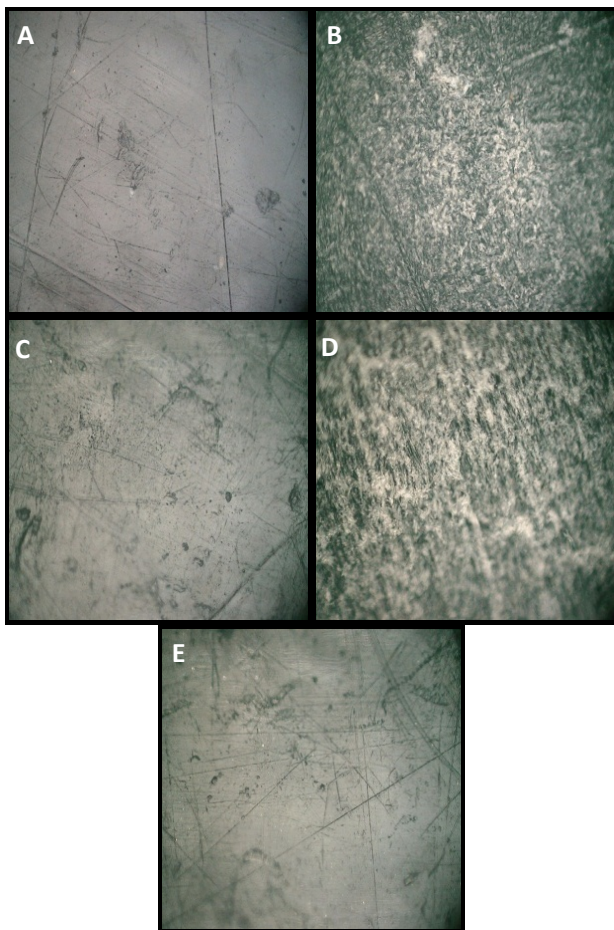


Figura 4. Micrografia ótica das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X

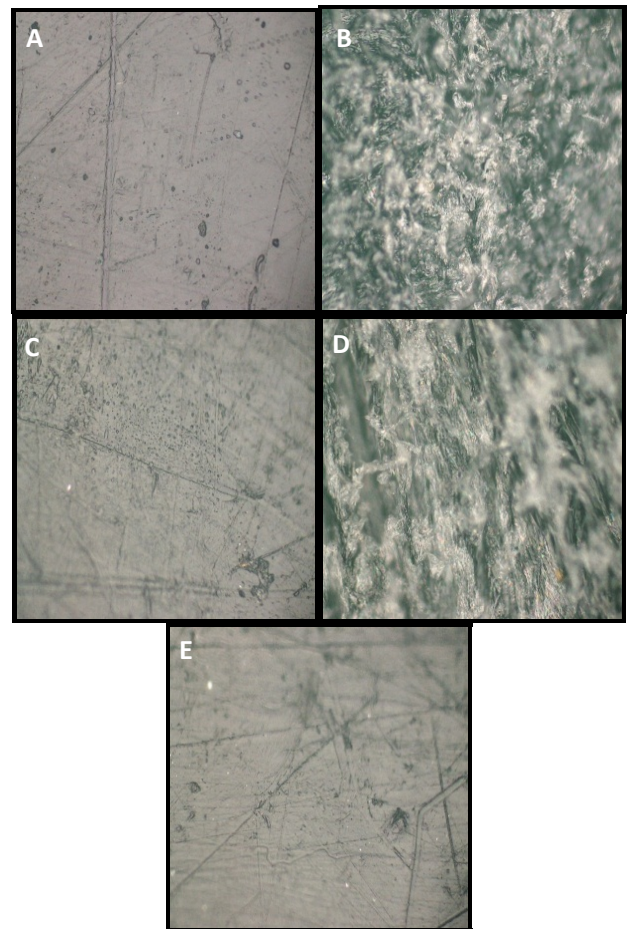


Figura 5. Micrografia ótica das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X

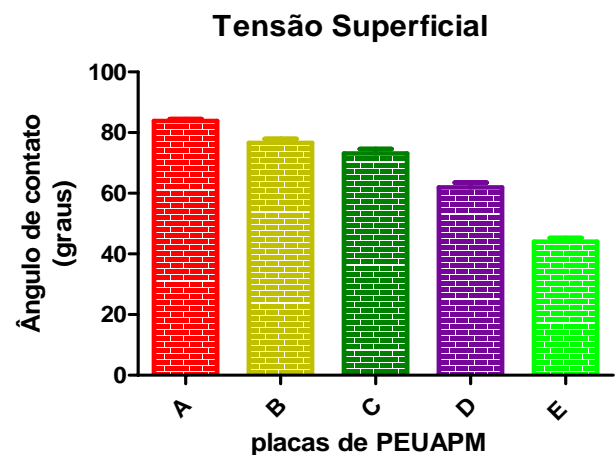


Figura 6. Medidas de ângulo de contato para as amostras de PEUAPM nos diferentes tratamentos

Tabela 2. Medidas do ângulo de contato para as amostras de PEUAPM nos variados tratamentos

	A	B	C	D	E
Média do ângulo	83,91	76,63	73,12	61,92	44,04
Desvio padrão	1,40	3,34	3,61	3,87	3,04
Erro estatístico	0,57	1,36	1,47	1,58	1,24

4. Conclusões

Baseado nos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que o tratamento superficial com o peróxido de hidrogênio apresentou uma resposta significativa para modificação da superfície do PEUAPM, e que o seu efeito pode ser intensificado com o auxílio do lixamento. Assim, dentre os dois tratamentos utilizados, observou-se que o lixamento seguido do ataque químico demonstrou-se mais eficaz na modificação de superfície do PEUAPM.

Referências

- [1] Mano, E. B., Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. São Paulo. Edgard Blucher LTDA. 2001.
- [2] Carnevarolo, Jr. S. V. Ciência dos Polímeros, 1 ed. São Paulo. Artliber. 2004.
- [3] Akcelrud, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. São Paulo. Manole 2007.
- [4] Vlask, L. H. Princípios de Ciência dos Materiais. EDGARD BLUCHER LTDA, 1970.
- [5] Padilha, A. F. Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades. Hemus livraria. 2000.
- [6] Callister, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 7 ed. São Paulo. LTC. 2007.
- [7] Pereira, F. S. G. Polímeros fundamentos científicos e tecnológicos. Instituto federal de educação. Ciência e Tecnologia de Pernambuco. Recife. 2009.
- [8] Reis, M. C. Introdução aos Materiais Plásticos. Acesso: <WWW.cenne.com.br> em 04/03/2012, 2012.
- [9] Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução á Polímeros. 2 ed. São Paulo. Edgard Blucher Ltda. 2004.
- [10] Wasilkoski, C. M. Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica Uma nova abordagem sobre a interpretação de dados experimentais da análise termomecânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná. 2002.
- [11] Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Maria, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 1-13, 2003.
- [12] Zhao, Y., Luo, Y., Jiang, B. Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular wightpolythylene. J. Appl. Polym. Sci., v. 50, p. 1797-1801, 1993.
- [13] Ferreira, F. C. M.. Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2007.
- [14] Polietileno. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/pr odutos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/UTEC.pdf> Acesso em 08 de novembro de 2010.
- [15] Vedapar. Vedações Paraná Ltda. Disponível em: <http://www.vedapar.com.br/sitemap.html> Acesso em 26 de novembro de 2010.
- [16] Aparecida, A. H. et al. Desenvolvimento e Caracterização de Suportes Porosos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) para Utilização como Biomaterial para Reposição e Regeneração Óssea– Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008.
- [17] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2 ed. Boston. Elsevier. 2004.
- [18] Oréfice, R. L., Pereira, M. M., Mansur, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica. 2006.
- [19] LEPCom, Laboratório de Engenharia de polímeros e compósitos - UFMG, Disponível em <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/interfaces.htm> acesso em 02 de fevereiro de 2012.
- [20] Klessner, F. Funcionalização Superficial de Materiais Poliméricos Induzidos por Radiação Eletromagnética em Presença de Gases e Vapores Radioativos. Dissertação de Metrado do Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- [21] Porto, M. F., Kunita, M. H., Muniz, E. C. Franco, C. R. C., Garcia, C., Rubira, A. F.. Compósitos Polímero/CuS: Obtenção e Caracterização. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Águas de Lindóia – SP, 1996.
- [22] Rowe R. V., Muniz, E. C., Nery, R. C., Rubira, A. F. Incorporação de Sulfeto Metálico em Kapton®. Anais da 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 1997.
- [23] Buzeto, F. A., Campos, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. Congresso CONAMET. 2004.
- [24] Choi, H. A., Kim, Y. S., Zhang, Y., Tang, S., Myung, S. W., Shin, B. C. Plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. Surface & Coatings Technology, v. 182, p. 55–64.
- [25] Mitchel, S. A., Poulsson, A. H. C., Davidson, M. R., Bradley, R. H. Orientation and confinement of cells on chemically patterned polystyrene surfaces. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, v. 46, p. 108-116.
- [26] Coutinho, M. P. Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade do Titânio Comercialmente Puro. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.
- [27] Taddei, P., Affatato, S., Fagnano, C., Toni, A.

Oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene and cross-linked polyethylene acetabular cups tested against roughened femoral heads in a hip joint simulator. *Biomacromolecules*. v. 7, p. 1912-1920, 2006.

- [28] Bracco, P., Brunella, V., Zanetti, M., Costa, L., Luda, M. P. Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E. *Polymer Degradation and Stability*, v.92, p. 2155-2162, 2007.