



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Utilização de plasmas em pressão atmosférica para modificação de polímeros biocompatíveis

Autor: Bruno Bellotti Lopes

Orientador: Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

**Utilização de plasmas em pressão atmosférica para modificação de
polímeros biocompatíveis**

Dissertação apresentada como requisito à
obtenção de título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, área de concentração:
Ciência e Engenharia de Interfaces, sob a
orientação do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

Banca avaliadora:

Nome (Orientador): Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP/Sorocaba)

Nome: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Instituição: Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR-Sorocaba)

Nome: Prof. Dr. Munemasa Machida

Instituição: Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade de Campinas (UNICAMP)

Agradecimentos

Ao orientador Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz, por todo conhecimento transmitido para a construção do meu conhecimento e viabilizar a realização deste trabalho;

Aos amigos de laboratório, em especial a Rita C., pelos 6 anos de conselho e ajuda em diversas tarefas;

Aos queridos professores Elidiane Rangel e José Roberto Bortoleto pelas experiências e conselhos pessoais e profissionais ao longo da minha trajetória no Laptec;

Ao professor Steven Durrant por me oferecer iniciação científica no Laptec e assim, despertar todo meu interesse pela física do plasma;

À professora Eliana Duek por colaborar com a pesquisa;

Agradecimentos especiais aos meus pais, sr. Antônio Maurício S. Lopes e sra. Angela Maria Bellotti Lopes por fornecerem completo apoio e incentivo desde o momento de meu nascimento até a presente data;

E a todos que colaboraram indiretamente para realização deste trabalho.

“A grandeza não consiste em receber honras, mas sim merecê-las”.

(Aristóteles)

LOPES, B. B. **UTILIZAÇÃO DE PLASMAS EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS BIOCAMPATÍVEIS**. 2012. 42f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2012. 0300 1159200

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um equipamento para produção de plasmas em pressão atmosférica. Empregando esse sistema, o polímero PLDLA (poli(L-Co-D,L ácido láctico)) e sua blenda com o Tri(carbonato de metileno) (poli(L-Co-D,L-Co TMC)) foram hidrofiliados em diferentes condições de tempo e potência de plasma. Seus ângulos de contato foram investigados anteriormente e após cada exposição ao plasma para se avaliar o efeito do tratamento. Espectroscopia de emissão óptica foi empregada para se caracterizar o plasma. A exposição por 10 segundos a um plasma excitado com 100 W, reduziu os ângulos de contato do PLDLA em 32,5% e da blenda PLDLA/TMC em 87% . No final do trabalho, apenas para ilustrar a capacidade de modificação de superfícies, diversos materiais como cobre, policloreto de vinila (PVC), acrílico, entre outros, foram tratados e seus ângulos de contato analisados.

Palavras-chave: tratamento a plasma em pressão atmosférica; biopolímeros; polímeros reabsorvíveis; molhabilidade.

LOPES, B. B. **USE OF ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA TO MODIFY BIOFRIENDLY POLYMERS**. 2012. 42p. Dissertation (Master Degree on Material Science and Technology) - UNESP, Sorocaba, 2012. 0300 1159200

ABSTRACT

In this work, an equipment to produce atmospheric pressure plasma was developed. With this system, polymer PLDLA (poli(L-Co-D, L latic acid)) and its blend with trimethylene carbonate (poli(L-Co_D,L-Co TMC)) were hydrophilized in different time conditions and plasma power. The contact angle were investigated before and after the plasma exposure to evaluate the treatment effect. Optical emission spectroscopy was used to characterize the plasma. Exposure for 10 seconds to a plasma excited with 100 W, reduced contact angles of PLDLA in 32.5% and the blend PLDLA / TMC at 87%. At the end of this work, just to illustrate the capability of surface modification different kinds of materials as copper, Polyvinyl chloride (PVC), acrylic, and others, were treated and its contact angle were analyzed.

Keywords: atmospheric pressure plasma treatment, biopolymers, resorbable polymers, wettability.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	9
2.0- MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1- PLASMA:	14
2.1.1 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	16
2.1.2 – PRIMEIRO PROTÓTIPO.....	17
2.1.3 – SEGUNDO PROTÓTIPO	19
2.1.4 – TERCEIRO PROTÓTIPO	21
2.2 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS	24
2.3 TRATAMENTO A PLASMA	26
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA	27
2.4.1- ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA.....	27
2.5 - ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	27
3.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
3.1 – ESPECTROMETRIA ÓPTICA DA TOCHA DE PLASMA DE ARGÔNIO.....	29
3.2 – ÂNGULO DE CONTATO	31
3.2.1 - PRIMEIRA SÉRIE DE ENSAIO	32
3.2.2 – SEGUNDA SÉRIE DE ENSAIOS.....	33
3.2.3 – TERCEIRA SÉRIE	34
3.2.4 – QUARTA SÉRIE	36
4.0- CONCLUSÕES.....	37
5.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
REFERÊNCIAS.....	40

1- INTRODUÇÃO

Em muitas situações, o desempenho de um dado material é determinado por suas propriedades superficiais. Isto é especialmente verdade para o caso dos materiais destinados a operar em contato com organismos vivos, os biomateriais. Quando características como composição química, rugosidade e afinidade por água não são adequadas, o material artificial pode causar inflamações que levam a respostas imunológicas exageradas, como a rejeição de um implante [1], por exemplo. Ainda no campo dos biomateriais, muitas vezes a limitada biocompatibilidade ou a ausência de interação com o ambiente biológico (bioinércia) restringe a aplicabilidade de determinados materiais, cujas características volumétricas (resistência mecânica, flexibilidade ou densidade, por exemplo) são adequadas a um dado fim. Em função disto, tratamentos que permitam a adequação de uma superfície para melhorar sua biocompatibilidade são altamente desejáveis. Neste contexto, as técnicas baseadas em plasmas de descargas luminescentes [2] são particularmente interessantes, pois elas permitem a modificação controlada de superfícies sem a alteração das propriedades volumétricas do objeto. Além disto, os resultados são fortemente dependentes das condições do tratamento. Assim, ajustando-se os parâmetros do processo pode-se adequar a superfície às exigências de determinada aplicação. Desta forma é possível, por exemplo, acelerar o crescimento celular [3,4], reduzir a adesão de bactérias sobre um dado material [5], ou auxiliar o espalhamento de células [6], quando conveniente.

Entre todos os tipos de materiais, os polímeros são os mais largamente utilizados como biomateriais [7]. Eles podem ser encontrados desde a forma de simples cateteres para coleta de sangue até dispositivos capazes de salvar vidas, como marca-passos e corações artificiais. Uma classe especial que tem recentemente recebido grande atenção é a dos polímeros bioreabsorvíveis [8,9]. Tais materiais são facilmente degradados e os produtos gerados são

completamente absorvidos pelo organismo. Em função disto, eles apresentam um grande potencial de aplicação em engenharia de tecidos, na recuperação de lesões e danos tecidulares [10,11].

Apesar de biocompatíveis, a hidrofobicidade frequentemente observada em polímeros reabsorvíveis é um fator limitador. Diversos estudos têm demonstrado, por exemplo, o aumento da adesão e crescimento celulares à medida que a afinidade da superfície pela água aumenta [3,12]. Foi o que *Duske et al*, concluíram ao utilizar plasma em pressão atmosférica em implantes dentários a fim de reduzir o ângulo de contato da água com superfícies de diferentes topografias e observar que houve um melhor espalhamento de osteoblastos, auxiliando assim o processo de re-osteointegração.

O método de modificação de superfície por plasma pode ser dividido em plasmas de baixa pressão e plasmas em pressão atmosférica. O primeiro, ilustrado na figura 1, é formado em atmosferas controladas em uma câmara selada onde são montados eletrodos que fornecerão energia para as espécies dos gases empregados.

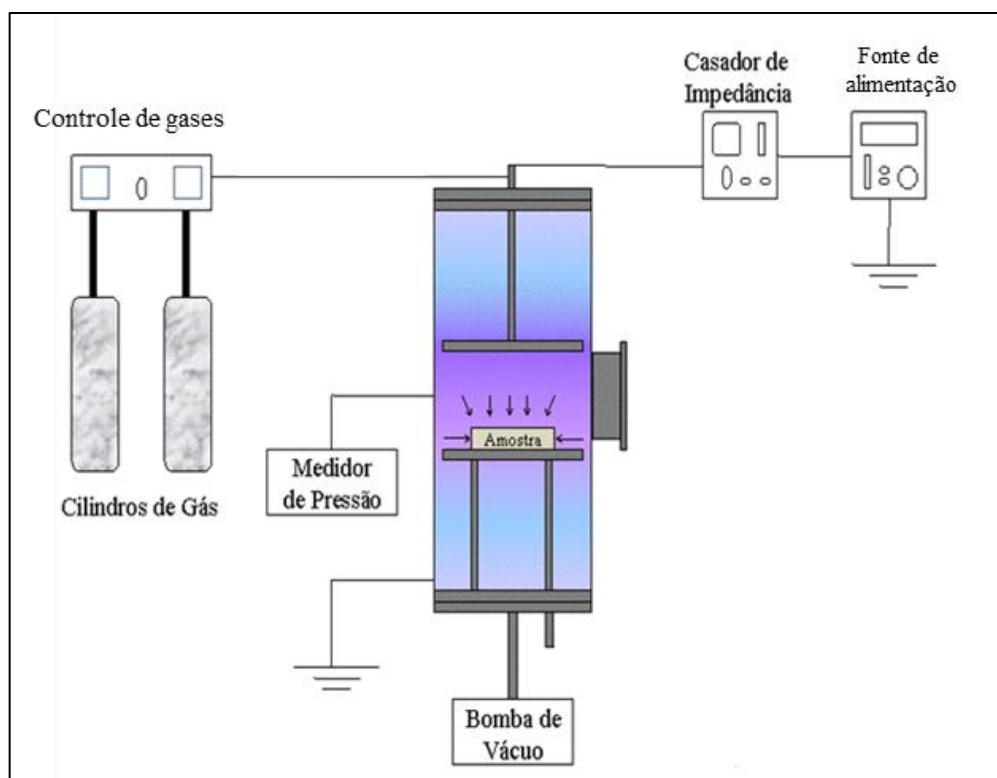


Figura 1: Ilustração de um sistema típico para gerar plasma em pressões abaixo da pressão atmosférica.

Porém, para se gerar plasmas em pressões atmosféricas pode-se empregar arranjos mais simples e de menor custo, sendo que uma das possibilidades é ilustrada na figura 2. Esta configuração baseia-se em fazer fluir gases através de um tubo aberto onde são montados eletrodos concêntricos conectados a uma fonte de alta tensão.

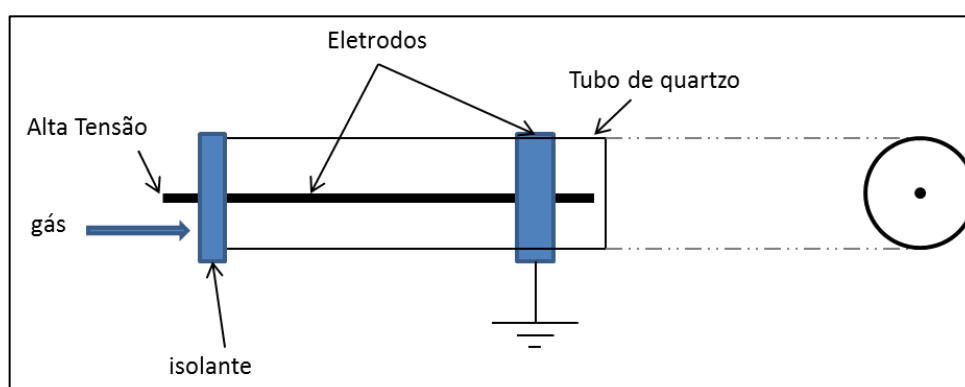


Figura 2: Esquema típico de sistemas para produção de plasmas em pressão atmosférica.

Após energizar o eletrodo interno com alta tensão e injetar o gás de trabalho, o plasma se forma no interior do tubo e, devido à pressão exercida pelo gás, a descarga é projetada para fora do tubo adquirindo forma de uma tocha, conforme ilustra a figura 3.



Figura 3: Imagem da tocha de plasma em pressão atmosférica do equipamento desenvolvido neste trabalho.

Geralmente, ao se expor polímeros ao plasma por alguns segundos, obtém-se uma maior molhabilidade da superfície. Porém, é comum observar a chamada *recuperação hidrofóbica*, onde, às vezes em poucas horas, o ângulo de contato do polímero retorna a valores próximos aos observados antes do tratamento. Como ilustração, observou-se [14] que, em pouco mais de 5 horas, o ângulo de contato do silicone, que imediatamente após o tratamento com plasmas de oxigênio era nulo, havia crescido, chegando próximo a 80°. Este efeito transiente tem sido observado em outras situações como, por exemplo, em borracha de silicone [15] e em polietileno [16] tratados com plasmas de argônio e oxigênio, respectivamente e polímeros biodegradáveis como o polihidroxialcanoato [17]. Alguns autores [18], afirmam que tal comportamento é causado pela oxidação da superfície através de mecanismos não muito específicos. Entretanto, a partir de medidas de energia de superfície e simulações computacionais, verificou-se [14] que a hidrofiliação do silicone ocorre pela incorporação de grupos polares à superfície e que a recuperação da hidrofobicidade é devida à rotação de tais grupos polares em torno da cadeia polimérica.

O uso de plasmas em pressão atmosférica e com temperatura ambiente para modificação de propriedades superficiais se intensificou nos primeiros anos do século XXI. Para ilustrar, em 2004, algumas dezenas de publicações poderiam ser encontradas na plataforma *Web of Science*, evoluindo no início de sua segunda década à ordem de várias centenas de publicações científicas sobre o mesmo tema. Mais recentemente, as pesquisas começaram a serem direcionadas para o meio biomédico [19,20]. Por exemplo, observou-se [21] que a exposição de poli (tereftalato de etileno) (PET) e politetrafluoretileno (PTFE) a plasmas de nitrogênio resultaram no aumento da adesão de células endoteliais sobre tais polímeros.

O plasma em pressão atmosférica possui uma grande densidade de moléculas reativas (MRs), produzidas principalmente pela interação dos elétrons livres no plasma com nitrogênio e oxigênio originários da microatmosfera ao redor da tocha. Estima-se, que mais de 200 importantes reações entre as MRs ocorram, resultando na formação de espécies como O_3 , NO, NO_2 , H_2O_2 , OH, $(H\cdot)$, $(O\cdot)$, entre outros [22].

A boa afinidade por água é uma característica importante para os biomateriais, pois, como o meio biológico é predominantemente aquoso, isto propicia uma maior interação das células com a superfície. Acredita-se que as MRs em contato com a superfície são capazes de remover contaminantes orgânicos responsáveis pela baixa molhabilidade dos polímeros, inserir grupos polares e rotacionar as cadeias poliméricas superficiais conferindo assim, um caráter hidrofílico. De acordo com *Dowling et al* [23], com o tratamento à plasma em pressão atmosférica, o ângulo de contato do poliestireno foi reduzido de 95° para 12°. Eles observaram ainda que células de osteosarcoma do tipo MG63 se aderiam em maior quantidade a superfícies com ângulo de contato de 64°. Portanto, o controle da molhabilidade pode possibilitar a adesão seletiva de determinados grupos celulares. *Durke et al* [24,25] observaram que poliestireno e polimetilmetacrilato (PMMA) se tornaram hidrofílicos após o

tratamento à plasma e, com o aumento da molhabilidade obteve-se um aumento expressivo na adesão de albumina e de células a estes materiais.

Devido ao grande número de aplicações biomédicas envolvendo plasmas em pressão atmosférica, polímeros biocompatíveis e a transitoriedade da hidrofiliabilidade conferida com os tratamentos a plasma [26,27], este trabalho visa desenvolver um equipamento capaz de gerar plasmas frios em pressão atmosférica e demonstrar a possibilidade de modificação de superfícies através da exposição de biopolímeros com o plasma. Os polímeros selecionados para estudo foram o poli(L-Co-D,L ácido láctico), PLDLA, e sua blenda com trimetileno carbonato (TMC). Para isto, comparou-se a variação do ângulo de contato das superfícies antes e após o tratamento em condições de tempo e potência.

Porém, outros materiais cujas aplicações não são restritamente biomédicas, como cobre, Etil Vinil Acetato (EVA), acrílico, óxido de zircônio, PVC entre outros, também foram tratados para ilustrar o efeito do plasma em diversas superfícies. Com isto, comparou-se da mesma forma a variação do ângulo de contato das superfícies antes e após o tratamento.

2.0- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- PLASMA:

Colisões envolvendo elétrons com altas energias podem levar à ionização de átomos e à formação de um plasma. Assim, plasmas são compostos por elétrons, íons positivos e negativos, átomos, moléculas em estados neutros e excitados e fótons.

Para atingir o estado de plasma deve-se fornecer energia aos átomos e moléculas. Por conveniência, em laboratórios de pesquisa, geralmente tal energia é fornecida por fontes de energia elétrica com diferentes características. Podem ser usadas fontes de corrente contínua

ou alternada em faixas de frequências que incluem 50-60 Hz, frequência de áudio (10-100 kHz), radiofrequência (tipicamente 13,56 MHz) ou micro-ondas (2,45 GHz).

Para plasmas confinados em câmaras (reatores) em baixas pressões, a transferência de energia para o gás pode ser realizada por acoplamento capacitivo ou indutivo. O primeiro é mais utilizado, pois permite a ignição do plasma com correntes contínua ou alternada em baixas frequências. Para acoplamentos indutivos são necessários geradores elétricos com frequências tipicamente maiores que 1 MHz. Para plasmas em pressão atmosférica as configurações mais utilizadas são o acoplamento capacitivo e as descargas com barreira dielétrica (DBD). A primeira pode dar origem a plasmas frios (quando pelo menos um dos eletrodos é isolado) ou quentes (quando as descargas são geradas por arcos voltaicos).

Como os propósitos deste trabalho é o tratamento de biopolímeros duas questões devem ser consideradas: temperatura e praticidade. Como discutido anteriormente, o tratamento de polímeros possui validade, ou seja, os materiais permanecem alterados por tempo determinado – recuperação hidrofóbica. Sabe-se também que polímeros em geral possuem baixa temperatura de transição vítrea, logo não podem ser submetidos a temperaturas elevadas. A partir destes dois conceitos surgiu a necessidade de fazer o tratamento em temperaturas baixas e se possível instantes antes do seu uso em uma determinada aplicação a fim de garantir a maior hidrofilia.

Atualmente, se pode encontrar sistemas geradores de plasmas frios, porém com alto custo e em baixa pressão o que torna inviável para aplicações imediatas devido ao tamanho do sistema e a metodologia de tratamento utilizada. Logo, surgiu a necessidade de desenvolver um equipamento que pudesse atender a estas novas exigências: gerar um plasma frio, através de um equipamento móvel e de baixo custo.

O desenvolvimento do equipamento demandou um levantamento bibliográfico inicial para captar o máximo de informações para reduzir o tempo de desenvolvimento. Coletadas

algumas informações para o ponto inicial de construção, três protótipos foram criados até obter um plasma estável e que permitisse o tratamento de polímeros sem danos às amostras.

2.1.1 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Para iniciar a construção do equipamento, buscou-se na literatura informações sobre o *design* dos dispositivos existentes para minimizar o tempo de desenvolvimento. Outras informações importantes também foram investigadas, como por exemplo, materiais, distancias entre as partes do reator, gases que poderiam ser utilizados, entre outros.

A configuração mais comum foi ilustrada na figura 4, ou seja, um tubo dielétrico separando dois eletrodos concêntricos. Sendo o interno em forma de haste e o externo em forma de anel. O gás pode ser inserido longitudinalmente ao tubo dielétrico na parte posterior do suporte de teflon, ou de forma transversal, através de um orifício perpendicular no suporte de teflon.

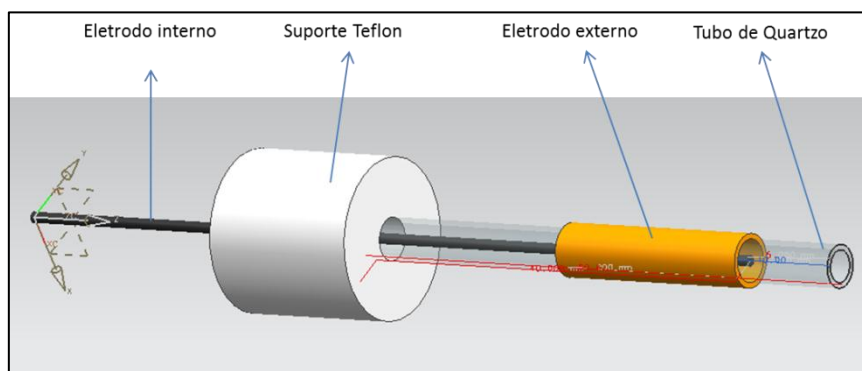


Figura 4: Esquema de um dispositivo típico para geração de plasmas em pressão atmosférica.

Um dos pontos críticos do projeto foi a escolha de um bom dielétrico. Identificou-se que quartzo e teflon eram os materiais utilizados pelos pesquisadores devido às suas constantes dielétricas. Outro ponto de discussão foram os gases que iriam ser utilizados para

trabalho e seu respectivo fluxo. A maioria dos artigos investigados utilizavam o Hélio devido sua facilidade em ionizar-se, muito embora outros gases e suas combinações também poderiam ser utilizadas, por exemplo, Argônio, Nitrogênio, entre outros. O fluxo variava de acordo com cada equipamento, porém a média observada era em torno de 1 a 10 litros por minuto (lpm).

2.1.2 – PRIMEIRO PROTÓTIPO

Com informações preliminares para um ponto de partida, um primeiro dispositivo foi desenhado e usinado em alumínio, conforme figura 5.

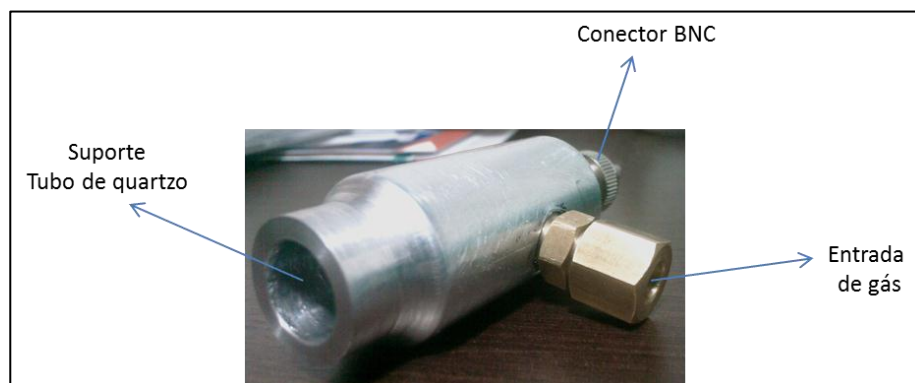


Figura 5: Suporte de alumínio para tubo de quartzo com conexão para entrada de gases e conector BNC para energização.

Esta configuração permitiria soldar um eletrodo interno (haste) em uma das extremidades do conector BNC de modo que, concomitante, o corpo do suporte pudesse estar aterrado eliminando risco de choque elétrico ao ser manuseado e o eletrodo interno pudesse estar energizado.

No entanto, o orifício para alocar o tubo de quartzo foi superdimensionado (10 mm), impossibilitando a formação do plasma.

Corrigido o erro através de um dispositivo mais simples conforme a figura 6, onde uma mangueira de silicone (mangueira suporte) foi utilizada para receber em uma de suas extremidades uma mangueira como fonte de gás; e na outra extremidade encaixar um tubo de quartzo. O eletrodo interno foi moldado em forma de “L” para que possibilitasse a energização do mesmo.

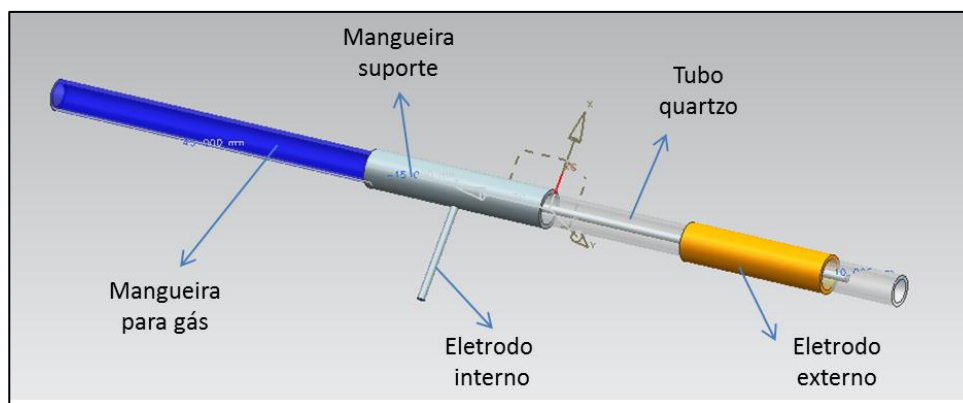


Figure 6: Dispositivo utilizado para gerar plasmas atmosféricos e permitir diversas configurações, como por exemplo, movimentar os eletrodos e modificar o dielétrico.

Após a construção do dispositivo, precisou-se de uma fonte de alta tensão para conectar-se ao eletrodo interno. Com o auxílio de um variador de tensão e um transformador comercial para lâmpadas de neon (220 V: 17000 V), foi aplicado gradativamente a alta tensão (60 Hz) até o limite da ruptura elétrica (ordem de 12000 V) entre o eletrodo interno (+) e o externo (terra).

Descoberta a tensão limite para a formação de arco voltaico, o sistema foi ajustado para não exceder tal tensão limite e permitir experimentos seguros. Para aumentar a proteção entre os eletrodos, o eletrodo externo aterrado foi isolado com fita de teflon.

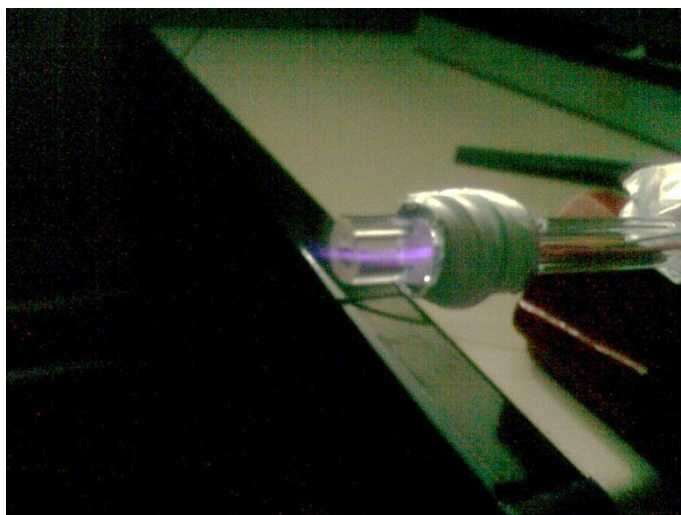


Figura 7: Primeiro plasma de Hélio gerado a utilizando a fonte do primeiro protótipo.

O plasma foi obtido com êxito, conforme figura 7, porém com tensão e potência elevadas. Isto impossibilitava a aproximação de materiais na parte anterior do dispositivo para serem expostos ao plasma, pois imediatamente ocorria a ruptura elétrica.

Para contornar este problema, optou-se por diminuir a tensão a fim de evitar arcos elétricos.

2.1.3 – SEGUNDO PROTÓTIPO

Uma das maneiras de diminuir a tensão e manter o potencial de ionização é alterar a frequência do campo elétrico gerado entre os eletrodos, ilustrado na figura 8.

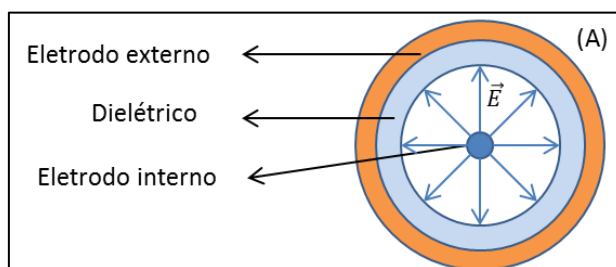


Figura 8: Ilustração do comportamento do campo elétrico (E) dentro do tubo de quartzo em corte transversal.

Aliado a esta hipótese, um campo elétrico que oscila em alta frequência é capaz de oferecer energia cinética apenas para partículas de baixo peso (elétrons). Desta maneira, as partículas pesadas (núcleos) ficariam estáticas devido à inércia. Com isto, aumenta-se a probabilidade de ionização sem a transferência de calor proporcionada pelo choque das partículas pesadas.

Para isto, um circuito oscilatório foi desenvolvido para controlar chaves eletrônicas (transistores). Estas chaves possuem capacidade de ligar/desligar um barramento polarizado com 20 Volts a uma frequência de 10 kHz. O resultado deste circuito é fornecer tensão de 20 Volts em pulsos com 10 kHz de frequência. Estes pulsos foram transferidos para um transformador comercial de uso em televisores (flyback) através de 10 voltas em torno da ferrite funcionando como um circuito primário, conforme figura 9.

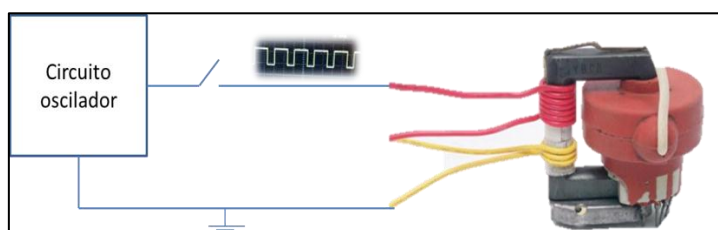


Figura 9: Esquema do circuito utilizado no segundo experimento. Circuito oscilatório excitando o circuito primário de um flyback.

O resultado deste experimento pode ser visto na figura 10. Observou-se que a tocha propagou-se para o exterior do tubo de quartzo de forma mais significativa que no primeiro protótipo. Fez-se também uma isolação do eletrodo externo com conduíte termo contrátil a fim de evitar ruptura elétrica.



Figure 10: Plasma de Hélio gerado com o segundo protótipo.

Embora com este arranjo conseguiu-se obter uma tocha com formato mais adequado para tratar superfícies, somente era possível gerar plasmas a partir de gás Hélio. Outro obstáculo com este dispositivo foi controlar os frequentes arcos elétricos entre os pinos do flyback, pois estavam operando com tensão superior à de uso convencional.

2.1.4 – TERCEIRO PROTÓTIPO

Para solucionar as dificuldades do segundo protótipo, decidiu-se criar um circuito mais completo e robusto capaz de manipular a energia elétrica disposta na rede (110V, 60Hz) e excitar os eletrodos com diversas variáveis. Estas foram: controle da frequência e da largura dos pulsos através de potenciômetros, controle do fluxo dos gases, e por fim a potência.

Através de dois circuitos foi possível converter a tensão disponível na rede elétrica (110 V, 60 Hz) em tensão alternada e pulsada com frequências na ordem de kHz. Para isto, projetou-se um retificador e um inversor de frequência que permitissem os ajustes: (i) da frequência (20-100 kHz), para o controle da impedância, e (ii) da largura de pulso (0 a 48%) para controlar as microdescargas. O diagrama de blocos do circuito eletrônico pode ser visualizado na figura 11.

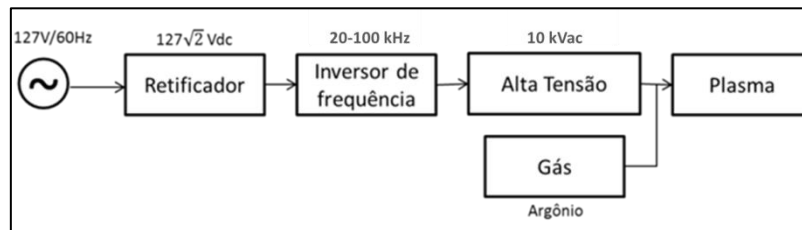


Figura 11: Diagrama de blocos do sistema eletrônico desenvolvido para gerar plasmas em pressão atmosférica.

Para facilitar o manuseio e o controle dos experimentos, desenvolveu-se também um hardware que fizesse o controle de fluxo dos gases e o acionamento automático da tocha através de uma interface *touch screen*. Pois com apenas um toque na tela do equipamento, pode-se acionar o circuito de potência, controlar a passagem de gases e obter a tocha de plasma. Com esta medida, os experimentos poderiam ficar mais precisos e seguros de serem realizados.

Por fim, projetou-se um reator de plasma tubular capacitivo com alimentação elétrica coaxial. Para atingir os objetivos desta etapa, diversas configurações, por exemplo, comprimento e diâmetro dos eletrodos e espessura do dielétrico, assim como, materiais do cilindro dielétrico (vidro comum, borosilicato e quartzo) e do eletrodo de alta tensão (aço, tungstênio e ligas metálicas) foram testadas.

Após determinar as características eletrônicas do sistema e os materiais a serem utilizados como eletrodos e dielétrico, fez-se necessário ajustar a potência da tocha e o fluxo de gás (argônio). Estes parâmetros são importantes, pois o excesso de potência induz micro arcos que aquecem o plasma e por transferência termodinâmica, podem danificar as amostras poliméricas. Desta forma, foram fixados um fluxo de 3 l/min de argônio e uma potência de 100 Watts promovendo uma tocha fria (aproximadamente 30 °C), sem micro descargas e laminar

com formato cônico com 20 mm de comprimento e 5 mm diâmetro na base, conforme figura 12.

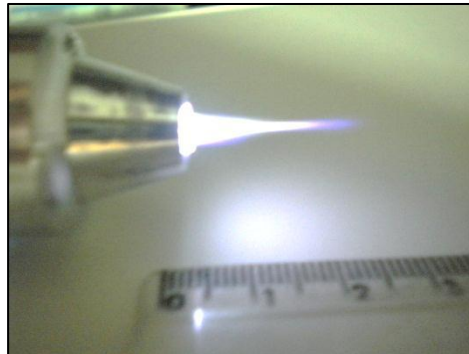


Figure 11: Plasma de Argônio em pressão atmosférica, temperatura ambiente e a 100 Watts de potência.

Como a tensão utilizada para excitar o gás é relativamente alta (ordem de 7-10 KV) decidiu-se promover maior segurança na operação do sistema, portanto, os hardwares foram encapsulados em um gabinete plástico adquirindo a forma final mostrada na figura 13.

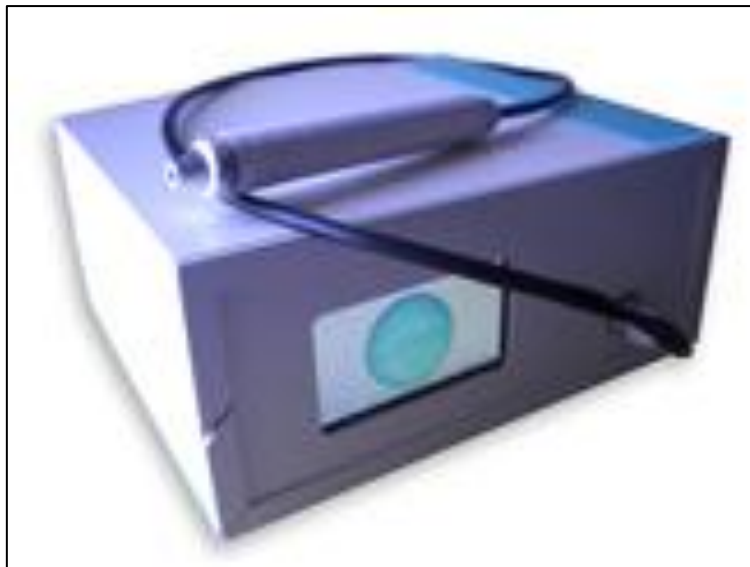


Figura 13: Fotografia do equipamento para geração de plasmas em pressão atmosférica desenvolvido ao longo do trabalho.

2.2 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS

Como alternativa a dispositivos metálicos ou cerâmicos, polímeros bioreabsorvíveis possuem algumas características positivas quando se trata de fixação de fraturas em ossos. Uma das razões para se escolher tais polímeros é a eliminação da necessidade de uma segunda cirurgia para a remoção dos dispositivos de fixação após a regeneração da fratura.

Dentre os polímeros mais utilizados na recuperação de fraturas ósseas, se encontram a poli(α -hidroxi ácidos) e seus copolímeros, sendo possível a obtenção de materiais com diferentes propriedades mecânicas, e diferentes tempos de degradação de acordo com a proporção dos monômeros utilizados na síntese destes copolímeros.

Entretanto, características como baixa flexibilidade e pequena capacidade de alongamento antes da fratura, tendem a limitar esses dispositivos em determinadas aplicações, o que pode ser melhorado com a adição de compostos que agem como plastificantes, como é o caso do trimetileno carbonato (TMC), quando presente na cadeia polimérica do copolímero de ácido láctico (PLDLA).

Devido à relevância nas aplicações biomédicas, foram escolhidas amostras das membranas dos polímeros poli(L-Co-D,L ácido láctico), PLDLA, e da sua blenda com trimetileno carbonato, formando o terpolímero (poli(L-Co-D,L-Co TMC). Estas amostras foram gentilmente fornecidas pela profa. Eliana A. R. Duek, coordenadora do Laboratório de Biomateriais da Pontifícia Universidade Católica em Sorocaba.

O poli(ácido láctico) existe de duas formas químicas: poli(L-ácido láctico) e poli(D,L-ácido láctico). Estas podem ser combinadas para obter polímeros com propriedades diferentes de suas unidades isoladas. Para este trabalho, uma proporção de 70:30 (em peso) de poli(L-ácido láctico) e poli(D,L-ácido láctico), respectivamente, foi utilizada para sintetizar o poli(L-co-D, L ácido láctico), cujo monômero foi representado na figura 14.

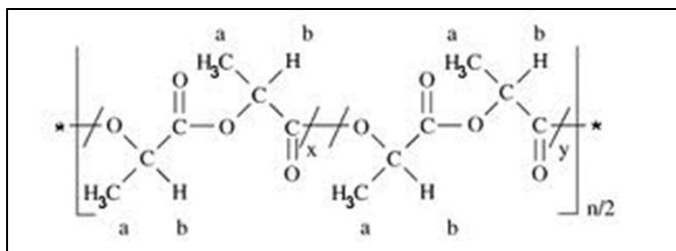


Figure 12: Representação da estrutura química do copolímero poli(L-co-D, L-ácido láctico).

O PLDLA tem como vantagem aliar as propriedades mecânicas do poli(L-ácido láctico) sem o inconveniente do elevado tempo de degradação do poli(D,L-ácido láctico). Os copolímeros poli(L-ácido láctico) e poli(D,L-ácido láctico) foram preparados através da reação de polimerização em massa, em uma ampola de vidro, por abertura de seus anéis. A proporção entre os monômeros L-lactato (Sigma-Aldrich) e D,L lactato (Sigma-Aldrich) escolhida para as sínteses foi de 70:30, respectivamente. O catalisador utilizado foi o 2-etilhexanoate de estanho II, mais conhecido como $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, e a relação monômero/catalisador por volta de 5000 com intuito de sintetizar PLDLA de alta massa molar.

As massas dos monômeros (L-lactato e D,L lactato) e do catalisador foram adicionadas a uma ampola de vidro, a qual foi selada sob vácuo e imersa em um banho de óleo à 130 °C por 72 horas. Decorrido esse tempo o polímero foi dissolvido em clorofórmio, CHCl_3 (Merck) e precipitado em metanol, CH_3OH (Merck). O material obtido foi seco inicialmente em um dessecador e em seguida numa estufa a vácuo numa temperatura de 45 °C por 8 horas.

Após serem preparados pelo Laboratório de Biomateriais da Pontifícia Universidade Católica (Sorocaba) foram enviados para o Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Univesidade Estadual Paulista (Unesp-Sorocaba) limpos e em embalagens lacradas no formato de folhas de 170 x 50 x 0,7 mm. Estas folhas foram cortadas em amostras de 15 x 10 mm e

armazenadas em placas de Petri em uma sala com atmosfera controlada em aproximadamente 22°C.

2.3 TRATAMENTO A PLASMA

Para determinar o ponto de partida deste trabalho, variáveis como tempo de tratamento e distância entre as amostras e o gerador de plasma, foram avaliadas. Para tanto, foram realizadas quatro séries de ensaios:

- (i) Amostras recém-produzidas de PLDLA e PLDLA/TMC foram expostas a plasmas com 100 Watts em quatro diferentes tempos de exposição: 1, 5, 10 e 30 segundos.

- (ii) Tratamentos com 100 W e durações de 10, 30 e 60 segundos foram aplicados aos polímeros mencionados anteriormente, porém 60 dias após a síntese das amostras de PLDLA e PLDLA/TMC.

- (iii) Amostras de PLDLA e PLDLA/TMC com 60 dias também foram expostas a plasmas excitados com 85 watts e exposições de 10, 30 e 60 segundos.

- (iv) Amostras de diversos materiais: cobre, fibras para circuito impresso, PVC, acrílico e vidro foram tratadas por 10 segundos para ilustrar a modificação de superfície utilizando o plasma.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA

2.4.1- ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA

A presença de determinadas espécies químicas no plasma foi verificada a partir do estudo da luz emitida pela descarga em um procedimento conhecido por espectroscopia de emissão óptica. Para tanto, empregou-se um espectrômetro USB4000 (Ocean Optics) acoplado a uma fibra óptica, como representado na figura 15. A figura 16 apresenta uma fotografia mostrando o posicionamento do aplicador de plasma junto à fibra óptica.



Figura 15: Esquema da montagem usada para caracterização dos plasmas por espectroscopia de emissão óptica



Figura 16: Fotografia mostrando o posicionamento do aplicador de plasma (cilindro cinza à esquerda) próximo à fibra óptica (em azul) para realização da espectroscopia de emissão óptica dos plasmas.

2.5 - ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Uma gota de um líquido ao ser depositada sobre uma superfície irá adquirir um formato determinado pela interação entre o líquido e a superfície. Assim, a interação entre o

líquido e o sólido pode ser avaliada a partir da projeção deste formato em um plano. Desta forma, o ângulo de contato θ formado na intersecção entre um plano contendo a superfície do sólido e um plano tangente ao perfil da gota, conforme ilustrado na figura 17 fornece uma medida quantitativa da afinidade entre a superfície e o líquido.



Figura 17: Definição do ângulo de contato formado por uma gota depositada sobre uma superfície sólida. Onde γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} são as tensões nas interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente.

Caso o líquido seja a água, a superfície é considerada hidrofóbica se $\theta > 90^\circ$. Para ângulos menores, a superfície é hidrofílica. Este comportamento pode ser observado na figura 18, onde (A) representa uma superfície hidrofóbica, e (B) representa uma superfície hidrofílica.

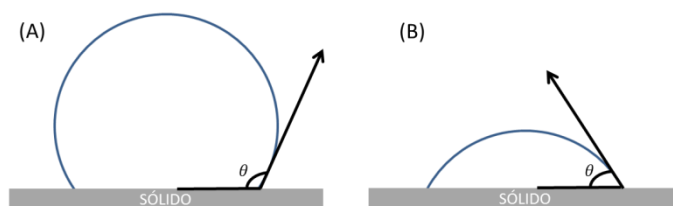


Figura 18: Ilustração do ângulo de contato de superfícies (A) hidrofóbica e (B) hidrofílica.

Neste trabalho, para medir o ângulo de contato, foi utilizado um goniômetro (Rame-Hart serie 100), no qual um software dedicado determina o ângulo de contato a partir de uma imagem da gota obtida por uma câmera CCD.

3.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – ESPECTROMETRIA ÓPTICA DA TOCHA DE PLASMA DE ARGÔNIO

Uma das contribuições no processo de modificação da superfície é devido a presença de radiação Ultravioleta. A radiação UV é caracterizada por comprimentos de onda na faixa de 200-400 nm, e embora possuam menor energia dos fótons quando comparadas ao UV de vácuo (110 -180 nm), podem penetrar mais profundamente nos polímeros. Esses fótons possuem energia suficiente para excitar elétrons e proporcionar dissociação direta de ligações químicas, com isso, podem gerar de maneira indireta ligações cruzadas no interior no polímero.

Desta maneira, observaram-se os gráficos de espectroscopia óptica, figura 19, para constatar a presença de UV e analisar as vibrações dos componentes produzidos pela tocha do plasma de Argônio.

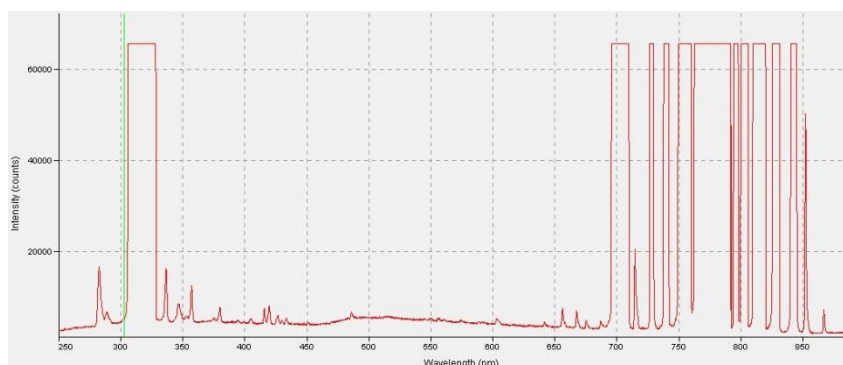


Figura 19: Espectro de emissão óptica do plasma em pressão atmosférica de Argônio.

Tabela 1: Lista dos elementos encontrados no espectro do plasma de Argônio em pressão atmosférica.

Espécie	Comprimento de onda (nm)
OH	282,90
	308,90

N₂	337,13
	357,69
	380,49
	426.92
	434.36
Ar	696.71
	706.83
	715.38

Os radicais OH são oriundos das moléculas de H₂O que se dissociam devido à colisões com oxigênio atômico, conforme (6).



De acordo com Frentiu et al. a emissão molecular do radical OH é resultado da sua excitação através de colisões com elétrons dispersos no plasma [28].

A emissão de N₂ é devido, principalmente, às colisões secundárias com átomos de Argônio metaestáveis. A banda intensa de N₂ que foi observada no espectro é o resultado direto da transferência de energia do Argônio metaestável para a molécula de N₂ em seu estado base [29], conforme (7).



Desta forma, o espectro da figura 19 ilustra a formação de espécies reativas, pela ação do plasma, na microatmosfera formada próxima ao polímero exposto, e estas espécies reativas são capazes de reagirem com as superfícies e modificá-las.

Como protagonista no tratamento de superfícies, o processo químico nas primeiras camadas moleculares é estimulado, em sua maioria, pelos componentes do plasma, especialmente, os elétrons e os íons. Desta maneira, a maioria dos produtos primários oriundos do tratamento superficial a plasma são radicais livres, compostos orgânicos não

saturados, ligações cruzadas entre as macromoléculas do polímero, produtos oriundos da destruição de pedaços da cadeia polimérica e elementos voláteis como hidrogênio molecular.

O processo de formação de radicais na superfície polimérica, é devido à incidência de elétrons e radiação UV sobre a amostra e está relacionado às quebras de ligações R-H e C-C das macromoléculas, onde R corresponde a um radical orgânico, H ao hidrogênio e C-C, representam as ligações carbono-carbono.

Além de ocorrer a formação direta de compostos orgânicos insaturados, as reações secundárias com o hidrogênio atômico, usualmente, levam à formação de hidrogênio molecular. E estes se combinados com radicais orgânicos insaturados podem resultar na formação de duplas ligações.

Como o plasma, mesmo que em pequenas doses, contém oxigênio atômico, os radicais livres se ligam com o oxigênio formando radicais ativos de peróxidos orgânicos. Estes peróxidos (R-O-O-) formados na superfície do polímero podem iniciar diferentes e importantes processos químicos sobre a superfície dos polímeros. O mecanismo mais simples iniciado pelos radicais R-O-O- está relacionado à formação de compostos a base de peróxidos de hidrocarbonetos (R-O-O-H) e R-O-O-R', por exemplo.

3.2 – ÂNGULO DE CONTATO

Antes de realizar os tratamentos e obter os ângulos de contatos das amostras, a distância entre o bico gerador de plasma e as amostras era uma variável importante a ser definida, pois a densidade das partículas no plasma varia de acordo com a distância axial. Esperava-se que quanto mais perto do bico gerador de plasma as amostras ficassem, mais eficaz seria o tratamento. Porém, foi verificado que ao se aproximar o aplicador das amostras, micro descargas eram induzidas aquecendo e, conseqüentemente, danificando os polímeros.

Isto ocorre, pois com a potência elevada (100 W), ao fornecer um anteparo muito próximo à tocha, a densidade de partículas carregadas aumenta devido o confinamento deixando o plasma bastante condutivo, propiciando as micro descargas.

Variando a distância entre o bico aplicador e as amostras, observou-se que distâncias entre 10 e 15 mm das amostras, ou seja, no ponto médio do comprimento da tocha, não formavam os micro arcos, definindo-se assim, a distância vertical a ser empregada em todos experimentos.

3.2.1 - PRIMEIRA SÉRIE DE ENSAIO

O início das avaliações foi caracterizado pela coleta dos ângulos de contato dos polímeros como recebidos (sem tratamento). Para o PLDLA sem tratamento, foram obtidos valores próximos a 51 °, enquanto para a blenda PLDLA/TMC o ângulo de contato era de aproximadamente 84 °.

Feito isto, iniciou-se o tratamento das amostras com tempos de 1, 5, 10 e 30 segundos obtendo a tabela 2 como resultado.

Tabela 2: Ângulos de contato medidos logo após o tratamento das amostras expostas por diferentes períodos ao plasma atmosférico com 100 W.

Condições	Ângulo de contato (°)	
	PLDLA	PLDLA/TMC
sem tratamento	51	84
1s de tratamento	46	78
5s de tratamento	38	42
10s de tratamento	35	11
30s de tratamento	34	12

3.2.2 – SEGUNDA SÉRIE DE ENSAIOS

Por se tratar de polímeros bioreabsorvíveis, achou-se interessante realizar novos experimentos 60 dias após o recebimento das amostras, ou seja, 60 dias após sua fabricação, para avaliar se haveria diferença no tratamento.

Logo, coletou-se novamente dos ângulos de contato dos polímeros como recebidos (sem tratamento). Para o PLDLA sem tratamento, foram obtidos valores próximos a 59,5 °, enquanto para a blenda PLDLA/TMC o ângulo de contato era de aproximadamente 82,7°, conforme ilustra figura 20.

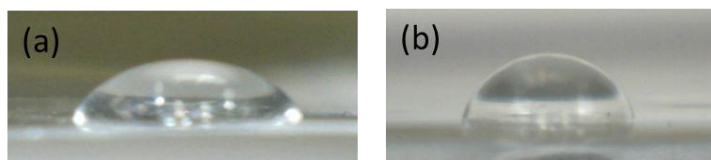


Figura 20: Imagem de uma gota de água em repouso sobre as superfícies sem tratamento de (a) PLDLA e (b) PLDLA/TMC para aquisição do ângulo de contato inicial.

Com a mesma potência, 100 Watts, as amostras foram expostas ao plasma em três condições de tempo: 10, 30 e 60 segundos. Os resultados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Ângulos de contato medido imediatamente após o tratamento das amostras com diferentes tempos de exposição ao plasma em função do tempo de tratamento a plasma atmosférico com 100 W.

Condições	Ângulo de contato (°)	
	PLDLA	PLDLA/TMC
sem tratamento	59,5	82,7
10s de tratamento	41,6	43,4
30s de tratamento	36,2	40,8
60s de tratamento	32,4	39,7

3.2.3 – TERCEIRA SÉRIE

A terceira série de ensaios foi realizada também há 60 dias após a fabricação dos polímeros PLDLA e PLDLA/TMC, porém com potência do equipamento gerador de plasma reduzida à 85 Watts. Os tempos de exposição das amostras ao plasma foram mantidos em 10, 30 e 60 segundos.

Os resultados do tratamento podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4: : Ângulos de contato medido imediatamente após o tratamento das amostras com diferentes tempos de exposição ao plasma em função do tempo de tratamento a plasma atmosférico com 85 W.

Condições	Ângulo de contato	
	PLDLA	PLDLA/TMC
sem tratamento	59,5	82,7
10s de tratamento	49,3	52,1
30s de tratamento	44,4	49,9
60s de tratamento	41,1	47,3

3.2.5 – FUSÃO DOS RESULTADOS ANTERIORES

Comparando-se os resultados obtidos com o tratamento da PLDLA, conforme figura 21, pode-se observar que as amostras recém-fabricadas possuíam ângulos de contato iniciais inferiores às amostras com 60 dias. Outra observação pode ser feita sobre o tempo de exposição das amostras ao plasma, ou seja, à medida que se aumenta o tempo de exposição das amostras, estas tendem a se hidrofilizarem mais; e quanto maior a potência da tocha de plasma em um mesmo intervalo de tempo, maior é a hidrofília adquirida pela amostra.

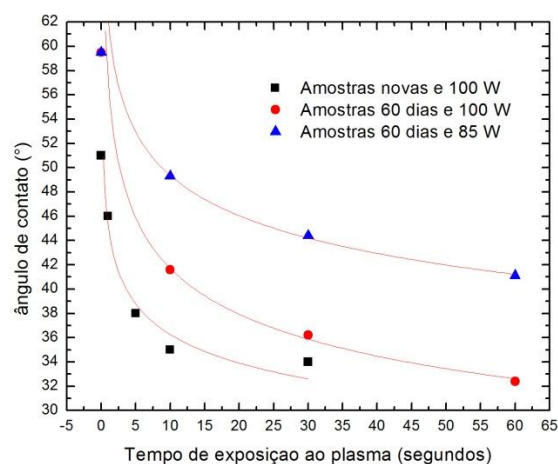


Figure 21: Resultado dos experimentos feitos com a PLDLA. Quadrado: Amostras recém fabricadas que foram tratadas com plasma de 100 W. Circulo: Amostras com 60 dias após a fabricação tratadas com plasma de 100 W. Triangulo: Amostras com 60 dias após a fabricação tratadas com plasma de 85 W.

O mesmo comportamento foi obtido com o terpolímero PLDLA/TMC como ilustrado na figura 22. Observou-se que quanto maior o tempo de exposição maior a hidrofilia apresentada pelas amostras. E as amostras envelhecidas (60 dias), adquiriram menor hidrofilia se comparada às recém-criadas.

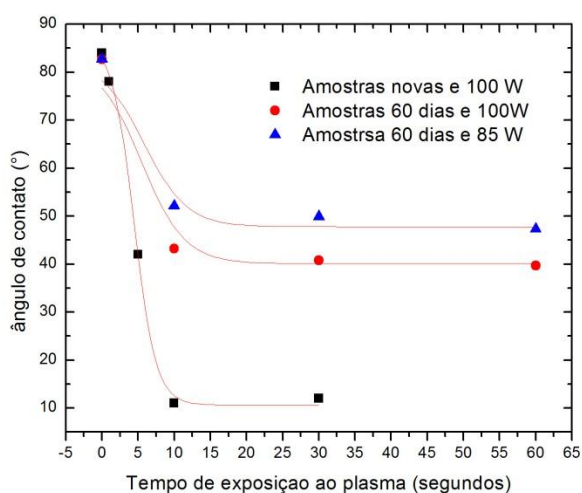


Figure 22: Resultado dos experimentos feitos com a PLDLA/TMC. Quadrado: Amostras recém fabricadas que foram tratadas com plasma de 100 W. Circulo: Amostras com 60 dias após a fabricação tratadas com plasma de 100 W. Triangulo: Amostras com 60 dias após a fabricação tratadas com plasma de 85 W.

Observou-se que tanto para o copolímero, PLDLA, quanto para sua blenda com TMC, a PLDLA/TMC, embora aumentasse o tempo de exposição, as amostras tendiam para um limite de hidrofilição. Sendo que para as amostras da blenda uma tendência mais expressiva foi constatada.

3.2.4 – QUARTA SÉRIE

Para ilustrar a capacidade de modificação de superfície em outros materiais através da exposição de suas superfícies ao plasma, amostras de: cobre, placa de circuito impresso resinada, Etil Vinil Acetato (EVA), acrílico, óxido de Zircônio, PVC e teflon entraram em contato com a tocha de plasma por 10 segundos com o equipamento ajustado em 100 Watts de potência.

Os resultados foram a hidrofilição de todas as amostras conforme ilustra a figura 21. A maior queda percentual foi obtida nas amostras de óxido de Zircônio com 65%. E a menor queda percentual ocorreu nas amostras de EVA com 39%.

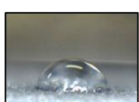
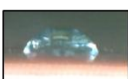
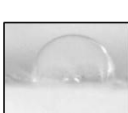
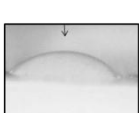
Material	Sem tratamento	Ângulo de contato	Com tratamento	Ângulo de contato
Cobre		65°		32°
Placa circuito impresso		66°		23°
EVA		126°		77°
Acrílico		63°		21°
Óxido de zircônia		60°		21°
PVC		64°		25°
Teflon		105°		47°

Figura 21: Diversos materiais foram expostos a um plasma de 100 W e por 10 segundos. Os resultados foram comparados para amostras sem tratamento de plasma e com o tratamento.

4.0- CONCLUSÕES

Para se obter um equipamento capaz de gerar plasmas atmosféricos de maneira eficiente e estável, o uso de alta frequência provou-se ser mais eficaz se comparado com a frequência da rede, 60 Hz, por inibir descargas elétricas entre seus eletrodos.

O aproveitamento de dispositivos eletrônicos destinados a outras aplicações, como por exemplo o flyback, não é aconselhado, pois a segurança e o tempo de vida do

equipamento não são adequados. A melhor solução foi optar por um transformador feito sob medida para suportar o efeito corona nos seus terminais.

Para os materiais, o uso de quartzo como dielétrico apresentou bom desempenho como isolante nos eletrodos e permitiu a polarização de sua superfície. Para os eletrodos, o anodo feito de tungstênio não apresentou corrosão e/ou deposição de óxidos oriundos do quartzo. O catodo foi construído a partir de cobre devido sua facilidade em moldar-se envolta do tubo de quartzo.

Nas amostras dos biopolímeros, em todos os experimentos realizados neste trabalho verificou-se a hidrofilição dos materiais. Embora o tempo de exposição das amostras ao plasma aumentava, as mesmas tenderam a um limite de hidrofilição, sendo que as amostras de PLDLA/TMC apresentaram uma tendência mais expressiva. O aumento da potência da tocha de plasma em um mesmo intervalo de tempo promovia maior hidrofília nas amostras.

Por fim, para os diversos materiais tratados: cobre, acrílico, EVA, PVC, placa de circuito impresso e teflon, todos apresentaram redução dos ângulos de contato, cuja menor variação foi de 39% no EVA e a maior foi de 65% no óxido de Zircônio.

5.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Avaliar recuperação hidrofóbica das amostras;
- 2- Avaliar a recuperação hidrofóbica em diferentes meios de conservação, por exemplo, vácuo, água e fluido corpóreo simulado;
- 3- Fazer estudo das superfícies modificadas a fim de investigar as mudanças ocorridas em cada material;
- 4- Fazer análises de viabilidade celular nas amostras recém-tratadas e observar diferenças;

REFERÊNCIAS

- [1] Hamilton, J.A. NONDISPOSABLE MATERIAL, CHRONIC INFLAMATION AND DJUVANTACTION. *Journal of Leukocyte Biology*. Vol. 73, Issue 6, p. 702. 2003.
- [2] Bogaerts, A.; Neyts, E.; Gijbels, R.; Mullen, Joost. GAS DISCHARGES AND THEIR APPLICATIONS *Spectrochimica Acta*. Vol. 57, p. 609-658. 2002.
- [3] Lucchesi, C.; Fereira, BM.; Duek E.; Santos AR.; Joazeiro PP. INCREASED RESPONSE OF VERO CELLS TO PHBV TREATED BY PLASMA. *Journal Material Science: Materials in Medicine*. Vol. 19, p. 635. 2008.
- [4] Detomaso, L.; Gristina, R.; Senesi, G.; d'Agostino, R.; Favia, P. STABLE PLASMA-DEPOSITED ACRYLIC ACID SURFACES FOR CELLS APPLICATIONS. *Biomaterials*. Vol. 26, p. 3831-3841. 2005.
- [5] Moraes, F.; Rangel, E.; Lopes, P.; Durrant, S.; Cruz, N. REDUCTION OF BACTERIAL ADHESION TO BIOCOMPATIBLE POYLMER SURFACES VIA PLASMA PROCESSING. *Plasma Medicine*. Vol. 1. 2011.
- [6] Duske, K.; Koban, I.; Dindel, E.; Schroder, K.; Nebe, B.; Holtfreter, B.; Jablonowski, L.; Weltmann, K.; Kocher, T. ATMOSPHERIC PLASMA ENHANCES WETTABILITY AND CELL SPREADING ON DENTAL IMPLANT METALS – *Journal of Clinic Periodontol*; Vol. 39, p.400–407. 2012.
- [7] Kimura, Y. BIOMEDICAL APPLICATIONS OF POLYMERIC MATERIALS. *Biodegradable Polymers* CRC Press, p.163-189. 1993
- [8] Barbanti, S.; Zavaglia, C.; Duek, E.; POLÍMEROS BIOREABSORVÍVEIS NA ENGENHARIA DE TECIDOS. *Polímeros*. Vol. 15, p.13-21. 2005
- [9] Rezwan, K.; Chen, Q. Z.; Boccaccini, A.R.; BIODEGRADABLE AND BIOACTIVE POROUS POLYMER/INORGANIC COMPOSITE SCHAFFOLDS FOR BONE TISSUE ENGINEERING. *Biomaterials*. Vol. 27, p. 3413-3431. 2006.
- [10] Rezende, A.; Wada, M. POLÍMEROS BIORREABSORVÍVEIS COMO SUBSTRATO PARA CULTURA DE CÉLULAS E ENGENHARIA TECIDUAL. *Polímero: Ciência e tecnologia*. Vol. 15, p. 308- 317. 2007
- [11] Köse, T.; Korkusuz, F.; Korkusuz, P.; Hasirci, V. IN VIVO TISSUE ENGINEERING OF BONE USING POLY(3-HYDROXYBUTYRIC ACID-CO-3-HYDROXYVALERIC ACID) AND COLLAGEN SCAFFOLDS. *Tissue Engineering*. Vol.10, p. 1234-1250. 2004.
- [12] Qu, H.; Wu, Q.; Liang, J.; Qu, X; Wang, G.; Chen, Q. ENHANCED VASCULAR-RELATED CELLULAR AFFINITY ON SURFACE MODIFIED COPOLYESTERS OF 3-HYDROXYBUTYRATE AND 3-HYDROXYHEXANOATE PHBHHX). *Biomaterials*. Vol. 26, p. 6991-7001. 2005.
- [13] Bento W.C. et al. ENHANCEMENT OF POLYMER HYDROPHOBICITY BY SF6 PLASMA TREATMENT AND ARGON PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION. *Plasmas and Polymers*. Vol. 8, p. 179-183. 2003.
- [14] Rangel, E.C.; Gadioli, G.Z.; Cruz, N.C.; INVESTIGATIONS ON THE STABILITY OF PLASMA MODIFIED SILICONE SURFACES. *Plasmas and Polymers*. Vol. 9, p. 35-48. 2004.

- [15] Everaert, M.; van de Belt-Gritter, B.; Vand der Mei, C. IN VITRO AND IN VIVO MICROBIAL ADHESION AND GROWTH ON ARGON PLASMA-TREATED SILICONE RUBBER VOICE PROSTHESES. *J. Mat. Sci. Mat. Med.*, Vol. 9, p. 147. 1998.
- [16] Yasuda, H.; Sharma, A. K.; Yasuda, T. EFFECT OF ORIENTATION AND MOBILITY OF POLYMER MOLECULES AT SURFACES ON CONTACT ANGLE AND ITS HYSTERESIS. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. Vol. 19, p. 1285. 1981.
- [17] Shen, F.; Yang, W.; Chen, H.; Liu, L.; Gao, F.; Yang, X.; Jiang, Q.; Zhang, Q.; Wang, Y. SURFACE MODIFICATION OF MITOXANTHONE-LOADED PLGA NANOSPHERES WITH CHITOSAN. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Vol. 73, p. 212-218. 2009
- [18] Favia, P.; Palumbo, F.; d'Agostino, R.; Lamponi S.; Magnani, A.; Barbucci, R. IMMOBILIZATION OF HEPARIN AND HIGHLY-SULPHATED HYALURONIC ACID ONTO PLASMA-TREATED POLYETHYLENE. *Plasmas and Polymers*. Vol, 3 p.77-96. 1998.
- [19] Safinia L.; Wilson, K. Bismarck, A. ATMOSPHERIC PLASMA TREATMENT OF POROUS POLYMER CONSTRUCTS FOR TISSUE ENGINEERING APPLICATIONS. *Macromolecular bioscience*. Vol. 3, p.315-327. 2007.
- [20] Yang B.; Chen, J.; Yu, Q.; Li, H.; Lin, M.; Mustapha, A; Hong, L.; Wang, Y. ORAL BACTERIAL DEACTIVATION USING A LOW-TEMPERATURE ATMOSPHERIC ARGON PLASMA BRUSH. *Journal of Dentistry*. Vol. 39, Issue 1, p. 48–56. 2011.
- [21] Duarte, M.; Duek, E. ESTUDO DAS BLENDS DE PLDLA/PCL TRIOL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
- [22] Kong, M.; Kroesen, G.; Morfill, G.; Nosenko, T.; Shimizu, T.; Dijk, J.; Zimmermann, J. PLASMA MEDICINE: AN INTRODUCTORY REVIEW. *New Journal of Physics*. Vol. 11, p. 115-140. 2009.
- [23] Dowling, D.P.; Miller, I.S.; Ardhaoui, M. EFFECT OF SURFACE WETTABILITY AND TOPOGRAPHY ON THE ADHESION OF OSTEOSARCOMA CELLS ON PLASMA-MODIFIED POLYSTYRENE. *Journal of biomaterials application*. Vol. 3, p.327-347. 2011.
- [24] D'Sa, R.A.; Burke, G.A.; Meenan, B.J. PROTEIN ADHESION AND CELL RESPONSE ON ATMOSPHERIC PRESSURE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE-MODIFIED POLYMER SURFACES. *Acta Biomaterialia*. Vol. 7, p.2609-2620, 2010.
- [25] Little, U.; Buchanan, F.; Harkin-Jones, E.; Graham, B.; Fox, B.; Boyd, A.; Meenan, B.; Dickson, G. SURFACE MODIFICATION OF POLY(EPILON-CAPROLACTONE) USING A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN ATMOSPHERIC PRESSURE GLOW DISCHARGE MODE. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, p.2025-2032. 2009.
- [26] Motta, A.; Duek, E. INITIAL STUDY OF IN VIVO DEGRADATION OF POLY(L-LACTIC ACID-CO-D,L ACID LÁCTIC), PLDLA. *Revista Matéria*, Vol. 14, p. 1070 – 1076. 2009.

[27] Gigout, A.; Ruiz, C. Wetheimer, R.; Jolicoeur, M.; Lerouge, S. NITROGEN-RICH PLASMA-POLYMERIZED COATINGS ON PET AND PTFE SURFACES IMPROVE ENDOTHELIAL CELL ATTACHMENT AND RESISTANCE TO SHEAR FLOW. *Macromolecular Bioscience*. Vol.8, p.1110-1119, 2011.

[28] Frentiu, T.; Ponta, M; Mihaltan, A.; Darvasi, E.; Frentiu, M.; Cordos, E. QUENCHING OF THE OH AND NITROGEN MOLECULAR EMISSION BY METHANE ADDITION IN AN AR CAPACITIVELY COUPLED PLASMA TO REMOVE SPECTRAL. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Vol. 65, p. 565-570. 2010

[29] Bibinov, K. Fateev, A. Wiesemann, K. ON THE INFLUENCE OF METASTABLE REACTIONS ON ROTATIONAL TEMPERATURES IN DIELECTRIC BARRIER DISCHARGES IN HE-N₂ MIXTURES. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 34 p, 1819-1826. 2001.