



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE SUPERFÍCIE
PEUAPM/QUITOSANA: POTENCIAIS APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

CAMPINA GRANDE - PB

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE SUPERFÍCIE
PEUAPM/QUITOSANA: POTENCIAIS APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Aluno: Márcio José Batista Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

CAMPINA GRANDE - PB
2012



MÁRCIO JOSÉ BATISTA CARDOSO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE SUPERFÍCIE
PEUAPM/QUITOSANA: POTENCIAIS APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook – UAEMa/UFCG

352
618-142-21-119
2268 L

CAMPINA GRANDE - PB

2012



C268d Cardoso, Marcio Jose Batista
Desenvolvimento de compositos de superficie
PEUAPM/QUITOSANA : potenciais aplicacoes biomedicas /
Marcio Jose Batista Cardoso. - Campina Grande, 2012.
74 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Ciencia e Engenharia de
Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro
de Ciencias e Tecnologia.

1. Polietileno 2. Polietileno de Ultra Alto peso
Molecular - PEUAPM 3. Quitosana 4. Compositos 5.
Dissertacao I. Fook, Marcus Vinicius Lia, Dr. II.
Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande
(PB) III. Título

CDU 678.742.2(043)

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE SUPERFÍCIE
PEUAPM/QUITOSANA: POTENCIAIS APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Márcio José Batista Cardoso

Data da Aprovação: 09/08/2012

Membros da banca examinadora:

Marcus Vinicius Lia Fook

Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Orientador - UFCG)

Carmem Dolores de Sá Catão.

Prof.^a Dra. Carmem Dolores de Sá Catão
Examinadora - UFCG

Maria Roberta de Oliveira Pinto.

Prof.^a Dra. Maria Roberta de O. Pinto
Examinadora - UEPB

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho a Deus a minha
mãe, aos meus irmãos e a todas as
pessoas que acreditaram no meu
potencial e contribuíram
neste trabalho.**

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por estar sempre ao meu lado me guiando em cada passo e etapa superada na minha vida.

A minha mãe **Maria Margarene Batista Carlos**, pela confiança depositada, pelos estímulos, pela dedicação em meus estudos, pelos ensinamentos e amor.

A minha irmã **Paloma Natalia** e meu irmão **Pedro Neto** (em memória), meus primos e em especial a **Renato** e **Robson** e aos meus tios, **Agil, Agailton, Marilene, Margarida, Marinalda, Freire** e **Iria**, pelo carinho, compreensão, confiança e ajuda ao longo de minha vida.

Em especial ao meu tio **Pedro Carlos** e minha avó **Leonilda** pela ajuda, apoio, confiança, conselhos em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. **Marcus Vinicius Lia Fook** pela confiança no meu trabalho, oportunidades e ensinamentos.

Ao Professor Dr. **Reginaldo Severo de Macedo** ao qual serei sempre grato.

Aos amigos do Grupo de Biomateriais da UFCG, **Rossemberg Cardoso, Katilayne Vieira, Wladymyr Jefferson, Thiago Fidelis, Ana Carolina Brasil, Waldênia, Adriana, Isabel, Carmem, Emilly, Hugo, Vieira, Greyce, Glória, Roberta, Eva, Ana Sílvia, Ítalo, Emanuel, Kladyson, Felipe, Geanne, Rita e João Paulo**, companheiros de trabalho que me ajudaram, cada um com seu jeito particular e mais colaboraram para que esse trabalho fosse possível.

À **CAPES**, pelo auxílio financeiro.

As professoras (**Profa. Dr^a. Carmem Dolores de Sá Catão** e **Profa. Dr^a. Maria Roberta de O. Pinto**), membros da banca examinadora, pela disponibilidade, gentileza e valiosas contribuições.

À Professora Dr^a. **Iracilda Zeppone Carlos** e **Mariza**, pela ajuda e orientação nos testes de citotoxicidade e pela utilização do Laboratório de Imunologia Clínica e Biologia Molecular de Departamento de Análises Clínicas da UNESP, Araraquara – SP.

Ao **corpo docente** do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aos funcionários de Engenharia de Materiais em especial: **Márcia, Mila, Geraldo, Violeta, André, Sérgio** e **Kátia**.

EPIGRAFE

*“O Cientista precisa escrever, não só para ser compreendido,
mas principalmente para não ser mal entendido.”*
McClelland, 1843

RESUMO

Os biomateriais vêm sendo amplamente estudados a fim de se obter materiais que possui melhores respostas para aplicações específicas, diante disso os biomateriais poliméricos destacam-se por suas propriedades similares ao dos tecidos. Dentre estes biomateriais dois se destacam em uma ampla aplicação biomédica o polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM que apresenta elevada propriedade mecânica mais possui fatores limitantes para determinadas aplicações como sua inercia química e a quitosana que apresenta ótimas propriedades biológicas mais também fatores limitantes como as propriedades mecânicas. Na busca continua por materiais que atuem de forma mais promissora uma determinada aplicação, ocorre durante o avanço tecnológico surgimento dos biocompósitos que unem dois ou mais materiais para adequar as propriedades. Para tal se faz necessário muitas vezes modificar a superfície de um dos materiais para promover essa interação destes. Diante dessas observações surgiu a ideia de desenvolver um compósito de PEUAPM/Quitosana para se unir as propriedades de ambos obtendo um novo biomaterial, para tal a modificação da superfície do PEUAPM, foi realizada utilizando-se de dois tratamentos, o químico com peróxido de hidrogênio por 24 e 48 horas e o físico com lixamento, e por dois métodos de preparação definido por: evaporação do solvente grupo G1 e por imersão grupo G2. Obtendo assim cinco superfícies das placas de PEUAPM: bruto, com tratamento químico por 24h e 48h e com tratamento físico-químico por 24h e 48h representados por: A, B, C, D e E respectivamente. Essas superfícies foram caracterizadas por FTIR, MO, molhabilidade por ângulo de contato e caracterização biológica, verificando que o tratamento alterou sua superfície e não interferir na sua biocompatibilidade, ainda constata-se que o PEUAPM modificado quimicamente por 48h em peróxido de hidrogênio e lixamento com lixa nº 1200 apresentou maior modificação. Para o desenvolvimento do biocompósito a partir das placas de PEUAPM com suas correspondentes variações temos as seguintes amostragens: AG1, BG1, CG1, DG1, EG1 e AG2, BG2, CG2, DG2, EG2. Esses compósitos foram caracterizados por DRX, FTIR e MO, constatando que os biocompósitos tanto do grupo G1 como do G2 apresentaram interação entre os componentes e que o método de preparação influencia na formação do

biocompósito, sendo o do grupo G2 o que se mostrou maior consistência na formação do compósito. Concluindo assim que o tratamento químico e físico-químico é um promissor método de modificação da superfície do PEUAPM e este não alteram suas características biológicas e o método de preparação influencia na formação compósita PEUAPM/Quitossana.

Palavras - chave: Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular; Quitossana; Modificação de Superfície; Compósitos; Biomateriais;

ABSTRACT

The biomaterials have been extensively studied in order to obtain materials having better responses for specific applications, given that the polymeric biomaterials are noted for their similar properties to the fabrics. Among these biomaterials two stand out in a wide biomedical application polyethylene of ultra high molecular weight polyethylene - UHMWPE has high mechanical property that has most limiting factors for certain applications such as chitosan and its chemical inertia that has great biological properties but also limiting factors such as the properties mechanical. In the ongoing search for materials that act more promising a certain application, technological advancement occurs during the emergence of biocomposites combining two or more materials to tailor the properties. To this end it is necessary to frequently modify the surface of a material to promote the interaction thereof. Given these observations emer the idea of developing a composite of UHMWPE / Chitosan to unite the properties of both obtaining a new biomaterial, such for modifying the surface of UHMWPE was performed using two treatments, the chemical hydrogen peroxide for 24 and 48 hours with physical and sanding, and two preparation methods defined by: solvent evaporation by immersing G1 and G2. Thereby obtaining five surfaces of the plates UHMWPE: crude chemically treated for 24h and 48h and physico-chemical treatment for 24h and 48h represented by A, B, C, D and E respectively. These surfaces were characterized by FTIR, MO, wettability by contact angle and biological characterization, noting that the treatment altered the surface and does not interfere with its biocompatibility, yet it appears that the UHMWPE modified chemically by hydrogen peroxide in 48h and sanding with sandpaper No. 1200 presented major change. For the development of biocomposite boards from UHMWPE with their corresponding variations have the following samples: AG1, BG1, CG1, DG1, EG1 and AG2, BG2, CG2, DG2, EG2. These composites were characterized by XRD, FTIR and MO, noting that biocomposites both G1 and G2 showed the interaction between the components and the preparation method influences the formation of biocomposite, and the group G2 which proved more consistency in forming the composite. Thus concluding that the chemical treatment and physical chemist is a promising

method of surface modification of UHMWPE and this does not change the biological characteristics and the method of preparation influences in forming composite UHMWPE / Chitosan.

Keywords: Polyethylene Ultra High Molecular Weight; Chitosan; Surface Modification; Composites, Biomaterials;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classes de materiais que podem formar compósitos.....	15
Figura 2 - Classificação dos biomateriais quanto à composição e propriedades biológicas.....	17
Figura 3 - Estrutura química (monômero) do Polietileno.....	19
Figura 4 - Estruturas cristalinas do polietileno.....	21
Figura 5 - Estrutura química da quitina.....	24
Figura 6 - Estrutura química da quitosana.....	24
Figura 7 - Esquema de desacetilação da quitina, originando a quitosana.....	25
Figura 8 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....	29
Figura 9 - Representação esquemática da medida de ângulo de contato.....	30
Figura 10 - Comportamento da gota sobre uma superfície em diferentes situações.....	31
Figura 11 - Ciclo de Bolland.....	33
Figura 12 - Fluxograma do processo de modificação de superfície do PEUAPM.....	36
Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos compósitos de PEUAPM/Quitosana.....	38
Figura 14 – Primeiro método de preparação – Grupo 1 – G1.....	38
Figura 15 - Segundo método de preparação – Grupo 2 – G2.....	39
Figura 16 - Difratoograma de raios X dos compósitos PEUAPM/Quitosana nas diferentes variações G1.....	45
Figura 17 - Difratoograma de raios X dos compósitos PEUAPM/Quitosana nas diferentes variações G2.....	46
Figura 18 - Difratoograma típico do Polietileno.....	47
Figura 19 – FTIR para as amostras de PEUAPM nas diferentes condições de tratamento.....	49
Figura 20 - FTIR para os compósitos de PEUAPM/Quitosana nas diferentes condições de tratamento G1.....	51
Figura 21 - FTIR para os compósitos de PEUAPM/Quitosana na diferentes condições de tratamento G2.....	52

Figura 22 - Medidas de ângulo de contato para as amostras de PEUAPM nos diferentes tratamentos	54
Figura 23 - Micrografia óticas das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X	55
Figura 24 - Micrografia óticas das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X	56
Figura 25 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G1 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X	57
Figura 26 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G1 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X	58
Figura 27 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G2 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X	59
Figura 28 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G2 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X	60
Figura 29 - Viabilidade de macrófagos de camundongos Swis na presença do PEUAPM. A – PEUAPM, B – PEUAPM 24h, C – PEUAPM 24h + L, D – PEUAPM 48h, E – PEUAPM 48h + L, LPS – controle positivo, CN – controle negativo.....	61
Figura 30 - Produção de óxido nítrico por macrófagos de macrófagos de camundongos Swis na presença do PEUAPM. A – PEUAPM, B – PEUAPM 24h, C – PEUAPM 24h + L, D – PEUAPM 48h, E – PEUAPM 48h + L, LPS – controle positivo, CN – controle negativo	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de biomateriais e suas aplicações	16
Tabela 2 - Tipos de estruturas cristalinas do PEUAPM	21
Tabela 3 - Propriedades dos diversos tipos de polietileno.....	22
Tabela 4- Propriedades do PEUAPM UTEC 6540	35
Tabela 5 - Variações das placas de PEUAPM.....	36
Tabela 6 - Método de preparação e denominação das amostras.....	37
Tabela 7 - Significados das abreviações das amostras	44
Tabela 8 - Bandas de absorção no FTIR dos pós de PEUAPM	49
Tabela 9 - Bandas de absorção no FTIR dos pós das quitosanas com GD de 90%	50
Tabela 10 - Medidas do angulo de contato para as amostras de PEUAPM nos variados tratamentos	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO	12
2.1 OBJETIVOS GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1 BIOMATERIAL	13
3.1.1 Biocompatibilidade e Biofuncionalidade	17
3.2 BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS	18
3.2.1 Polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM.....	19
3.2.2 Quitosana.....	23
3.2.3 Aplicações Biomédicas.....	26
3.3 SUPERFÍCIES DOS BIOMATERIAIS	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 LOCAIS DA PESQUISA	34
4.2 REAGENTES E MATERIAIS	34
4.3 MÉTODO.....	34
4.3.1 Obtenção das placas PEUAPM	34
4.3.2 Modificação da superfície do PEUAPM.....	35
4.3.2 Obtenção dos compósitos de superfície PEUAPM/Quitosana	37
4.4.1 Difração de raios X (DRX).....	40
4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.4.3 Microscopia Ótica (MO).....	41
4.4.4 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato	41
4.5 CARACTERIZAÇÕES BIOLÓGICAS	41
4.5.1 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos	41
4.5.2 Determinação da Produção de Óxido Nítrico	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO
5.1 CARACTERIZAÇÕES SUPERFICIAIS.....	
5.1.1 Difração de Raios X (DRX)	45
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	48

5.1.3 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato	52
5.1.5 Microscopia Ótica (MO)	54
5.2 CARACTERIZAÇÕES BIOLÓGICAS	61
5.2.1 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos	61
5.2.2 Determinação da Produção de Óxido Nítrico	62
6 CONCLUSÕES	64
7 REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros apresentam grande potencial para serem utilizados na área biomédica, pois são relativamente fáceis de serem processados e apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos materiais biológicos (PARK, 1992; ORÉFICE et. al. 2006). Sendo assim, a aplicação destes como biomateriais tem crescido nos últimos anos, principalmente como suportes poliméricos tridimensionais para regeneração e substituição de tecidos. Embora o polietileno de ultra alto peso molecular (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 (APARECIDA, 2008).

A interface representa a região da superfície onde ocorre a adesão entre duas fases. 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 (LEPCom, 2012).

A quitosana apresenta um caráter hidrofílico, ou seja, a sua superfície apresenta uma maior molhabilidade com o meio biológico, além de possuir uma facilidade de aderência em polímeros naturais como o cabelo, pele, e sangue, constituídos por proteínas e mucopolissacarídeos com cargas negativas (CRAVEIRO et. al., 1999).

Assim, o grande interesse científico pela quitosana para aplicações na área biomédica se dá pelo fato deste polissacarídeo possuir características tecnológicas e econômicas relevantes, além de apresentar propriedades biológicas adequadas. Esta aplicação é justificada pela variedade de propriedades físico-químicas e biológicas, biocompatibilidade, bioatividade e biodegradabilidade e ser obtido de fontes naturais e renováveis. A biodegradabilidade esta associada à metabolização da quitosana por algumas enzimas humanas, como por exemplo, a lisozima, condizendo com um dos requisitos primários para efetuar o processo de biodegradação, que é ser

susceptível a uma reação de hidrólise enzimática (CAMPANA, SIGNINI, 2001; SENEL, MCCLURE, 2004; BERGER et. al., 2004; DALLAN, 2005; SIMTH, 2005).

Biomateriais à base de quitosana tiveram utilização sugerida como bioadesivo, agente cicatrizante, antimicrobiano, hemostático, material de bandagem, molde para enxerto de pele, material para sutura e para lentes de contato, na forma de filmes, géis, cápsulas, micro cápsulas ou soluções (NETO et. al., 2008).

A quitosana, na forma de membranas pode ser aplicada sem causar reações adversas em tecidos celulares, ou seja, mesmo após o processo de fabricação das membranas, o material não se mostra citotóxico. Tal confirmação é importante, pois garante que o substrato pode passar pelo processo de moldagem sem que os tratamentos ácido e básico, ao qual é submetida, alterem sua biocompatibilidade (BARBOSA, 2011).

Desta forma, as aplicações biomédicas da quitosana têm gerado oportunidades de produção de biomateriais especializados, principalmente com as modificações químicas e físicas, as quais têm promovido novas atividades biológicas para fins específicos. Estas estratégias também têm envolvido a combinação da quitosana com outros polímeros e materiais inorgânicos na síntese dos compósitos (HEIN et. al., 2008).

Diante dessas observações, este trabalho tem como objetivo desenvolver um compósito de superfície de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com quitosana para regeneração óssea, tornando o compósito com características adequadas para aplicações onde a interação com o tecido ósseo é requerido, e possivelmente, minimizar os problemas inflamatórios, reações indesejáveis e acelerar o tempo de recuperação ou regeneração.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVOS GERAL

Desenvolver um compósito de superfície de polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM/quitosana para aplicações biomédicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer condições físico-químicas na superfície do PEUAPM para formação do compósito de superfície;
- Avaliar as propriedades biológicas do PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais;
- Desenvolver um compósito de PEUAPM e quitosana utilizando métodos físico-químicos;
- Correlacionar propriedades do compósito com as propriedades morfológicas e químicas da quitosana e do PEUAPM;
- Avaliar e comparar a influência dos variados tratamentos superficiais do PEUAPM na interação com a quitosana.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOMATERIAL

Biomaterial é qualquer substância ou combinação destas que não sejam fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer que seja o período de tempo, tratando ou substituindo parcial ou totalmente tecido, órgão ou função do corpo, com a finalidade de manter e/ou alterar a qualidade de vida do paciente. Dentre os naturais destacam-se o colágeno purificado, as fibras protéicas, os polissacarídeos e os tecidos tratados. Já os sintéticos são constituídos por metais, cerâmicas, polímeros ou compósitos (DALLAN, 2005, ORÉFICE et al., 2006, OLIVEIRA et al., 2009). A classificação mais comum dos biomateriais está baseada no seu comportamento fisiológico: Biotolerante, Bioinerte, Bioativo e Bioabsorvível (HENCH, WILSON, 1994).

A principal diferença entre biomateriais e outras classes de materiais é a sua capacidade de permanecer em um ambiente biológico sem danificar o ambiente e sem sofrer danificação. Assim, biomateriais são materiais relacionados aos cuidados de saúde e deve apresentar uma adequada interface com os tecidos ou componentes teciduais (DOROZHKIN, 2010).

Os materiais **Biotolerantes** são aqueles tolerados pelo organismo, sendo isolada dos tecidos adjacentes pela formação de uma camada envoltória de tecido fibroso, Sendo induzida pela liberação, por parte do material implantado, de compostos químicos, íons, produtos de corrosão, etc. Os polímeros sintéticos, na sua quase totalidade, bem como a maioria dos metais, são considerados biotoleráveis. Já os **Bioinertes** são materiais tolerados pelo organismo, mas com uma formação mínima, praticamente inexistente, do envoltório fríbroso. O material não libera nenhum tipo de componente ou, o faz em mínimas quantidades. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono. Os materiais também podem ser considerados **Bioativos** quando ocorrem ligações de natureza química entre o material e o tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos ligam-se a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais exemplos desses materiais são os biovidros e as vitrocerâmicas à

base de fosfato de cálcio, hidroxiapatita e compostos de fosfato de cálcio. Alguns materiais são considerados **Bioabsorvíveis** quando após certo período de tempo em contato com os tecidos, degradam, solubilizam ou são fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de não ser necessário uma nova intervenção cirúrgica para a retirada do material implantado. Os principais exemplos desses materiais são os fosfatos tricálcico (TCP) e o poli(ácido láctico) (PLA) (HENCH, WILSON, 1994).

Quanto à composição química os biomateriais podem ser **cerâmicos** que são compostos de cerâmicas inorgânicas, não metálicas, refratárias e policristalinos. As composições químicas da cerâmica variam consideravelmente a partir de compostos simples a uma mistura de muitos compostos. As cerâmicas são geralmente utilizadas por sua dureza, alta resistência ao desgaste, módulo elevado (rigidez), alta resistência à compressão, baixa coeficiente de atrito, boa isolamento elétrica e propriedades dielétricas. Salvo pelo seu comportamento frágil e baixa resistência, a cerâmica é ideal para uma variedade de aplicações em implantes, tais como articulações artificiais implantáveis, sensores eletrônicos e dentes, bem como superfícies de colagem do osso. O sucesso clínico de uma biocerâmica está fortemente ligado às suas propriedades físico-químicas e mecânicas, que devem ser perfeitamente adequadas à sua função *in vivo*. Dependendo do tipo de aplicação, a biocerâmica deve ser estável, permanecendo longo tempo no paciente ou reabsorvível, sendo substituídas rapidamente pelo osso recém-formado (MADHALLY, 2010).

Os biomateriais **metálicos** são amplamente aplicados em decorrência das adequadas propriedades como: resistência mecânica, conformabilidade e elevada resistência à fadiga, especialmente quando utilizados como implantes ortopédicos dos quais se exige tais propriedades. Assim, os materiais metálicos como o aço inoxidável austenítico, cromo-cobalto e o titânio e suas ligas estão sendo utilizadas na restauração de estruturas anatômicas e se destacam por suportar altas tensões de torção. Isto justifica a aplicação de ligas metálicas como biomaterial quando comparado com outros biomateriais semelhantes como polímeros e cerâmicas (BLACK, HASTINGS, 1998).

Os principais metais utilizados como biomateriais podem ser divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à

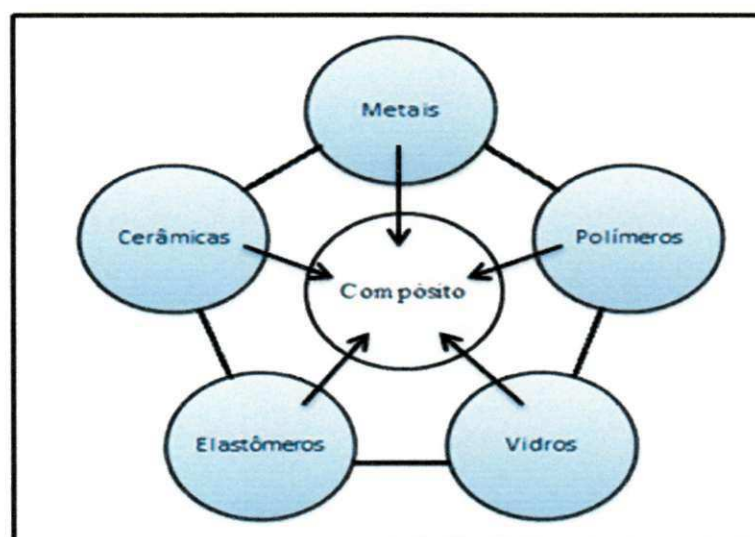
base de titânio. O aço inoxidável mais utilizado é o aço inox 316L, que mesmo possuindo a menor resistência contra a corrosão, atendem aos requisitos necessários para uso como implante (PASCHOAL et al., 2000).

Já os biomateriais **polímeros** apresentam vantagens devido às adequadas propriedades como: baixa densidade, facilidade de fabricação e conformação em diversos formatos com bom acabamento, alta produtividade nos processos de fabricação, baixo consumo energético no processamento, comportamento elastomérico, possibilidade de polimerização (*in situ*) e resistência à corrosão. Em consequência, estes biomateriais são utilizados em um grande número de aplicações em várias áreas profissionais com propriedades e aplicações diversificadas (KATTI, 2004).

Os biomateriais **compósitos** são materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. O objetivo principal em se produzir compósitos diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários (PARK, LAKES, 2007; WONG, BRONZINO, 2007).

A Figura 1 apresenta as diferentes classes de materiais que podem formar um material compósito (ASHBY, 1993) e a Tabela 1 mostra os tipos de biomateriais e suas aplicações.

Figura 1 - Classes de materiais que podem formar compósitos



Fonte: ASHBY, 1993

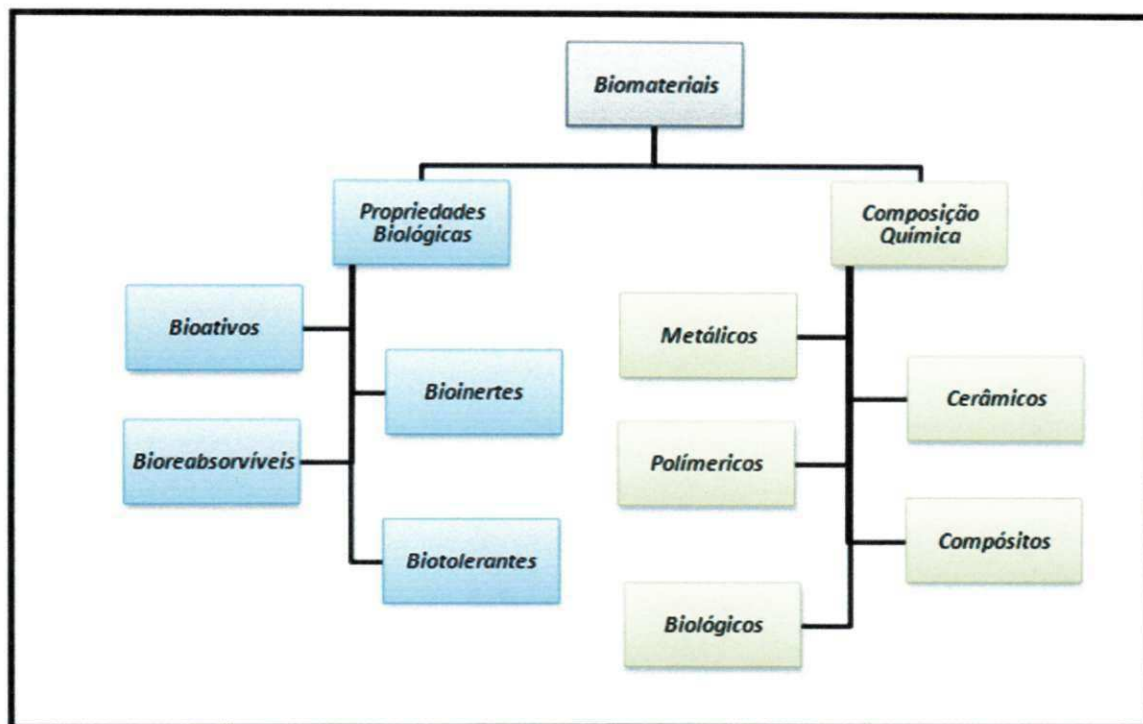
Tabela 1 - Tipos de biomateriais e suas aplicações

Material	Aplicações
Metais e Ligas metálicas	
Ligas cobalto-cromo, ligas níquel-cromo, ligas níquel-titânio, aços inoxidáveis, tântalo e titânio.	Fios guias, válvulas do coração, orifícios e braços, implantes ortopédicos e odontológicos, placas para fraturas, pregos e parafusos para reparo ósseo, coberturas para veia cava, suportes para corações artificiais.
Cerâmicas, inorgânicos e vidros	
Alumina, zircônia, fosfato tricálcio, hidroxiapatita, vidros bioativos e vidro-cerâmicas.	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva, implantes odontológicos e ortopédicos.
Polímeros	
PEUAPM, Politetrafluoretileno, Poliuretano, Poliestireno, silicone e Acrílicos.	Suportes para dispositivos extracorpóreos, suturas, juntas para dedos, cateteres, válvulas cardíacas, curativos, cimento ósseo, substituição de cartilagens e ossos, enchimento de materiais, adesão e integração de tecidos.
Compósitos	
Compósitos de fibra de carbono baseado em uma matriz epóxi, fosfato de cálcio-colágeno.	Materiais potenciais para orifícios, discos e implantes ortopédicos, válvulas cardíacas, implantes de juntas de joelho, resina dentária, cimento ósseo.
Biológicos (Polímeros Naturais)	
Colágeno, cartilagens, ossos, fibras proteicas, polissacarídeos e tecidos tratados.	É utilizado como material para implante, tanto na sua forma pura como em géis, associado a outras moléculas, como polissacarídeos biológicos e microbianos.

Fonte: DALLAN, 2005; ORÉFICE, 2006; SILVA, 2006, PARK, LAKES, 2007; WONG, BRONZINO, 2007

As classificações quanto ao comportamento fisiológico e composição química para os biomateriais estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Classificação dos biomateriais quanto à composição e propriedades biológicas



Fonte: HENCH, WILSON, 1994; DALLAN, 2005; ORÉFICE et al., 2006, OLIVEIRA et al., 2009

3.1.1 Biocompatibilidade e Biofuncionalidade

A condição fundamental para qualquer material sintético ou natural ser utilizado como biomaterial é minimizar processos inflamatórios e reduzir qualquer reação indesejável no corpo. Esta propriedade elementar é conhecida como biocompatibilidade. Adicionalmente, um biomaterial deve resistir/suportar solicitações químicas, térmicas e mecânicas sem substancial deterioração (reação química, fratura, abrasão) e, também, não deve alterar o meio biológico, propriedade esta denominada de biofuncionalidade (FOOK, 2005). Os fatores que influenciam a biocompatibilidade estão relacionados às propriedades químicas, mecânicas, elétricas e superficiais dos materiais. (YASZEMSKI, 2004).

Os requisitos fundamentais para o sucesso dos novos materiais devem incluir, além das propriedades mecânicas e físico-químicas, avaliação e resposta específica dos mediadores bioquímicos. São questionamentos frequentes:

“Estes materiais irão induzir respostas rápidas e encapsulamento? O material irá sofrer resposta de corpo estranho? Induzirá resposta imune? As células serão capazes de aderir, proliferar, diferenciar em contato com o biomaterial?” Por outro lado, têm-se o desafio de trabalhar em ciência dos materiais modificando as propriedades dos materiais em relação às propriedades mecânicas, estrutura química, massa molar, origem dos monômeros, ligações cruzadas, morfologia de superfície, porosidade, capacidade de degradação e sua toxicidade (SEAL et al., 2001).

3.2 BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes (MANO, MENDES, 2001; CANEVAROLO, 2004). São compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, naturais ou sintéticos de alta massa molar (da ordem de 10^4 a 10^6 g/mol), caracterizado por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (AKCELRUD, 2007).

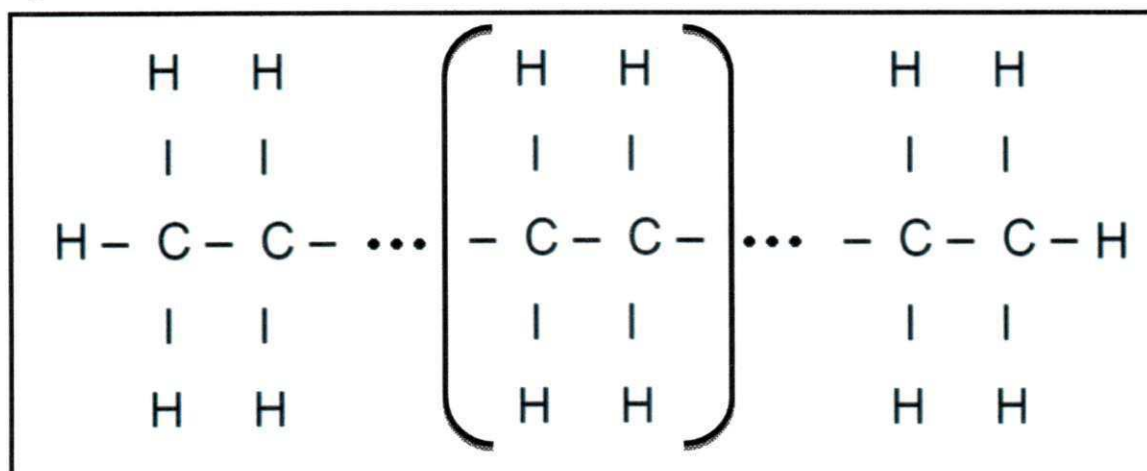
Em relação à estrutura química, os polímeros podem ser classificados quanto a estrutura química do mero - cadeia carbônica: poliolefinas; polímeros de dienos; polímeros estirênicos; polímeros clorados; polímeros fluorados; polímeros acrílicos; polivinil ésteres e poli(fenol-formaldeído), cadeias heterogêneas: poliéteres; poliésteres; policarbonatos; poliamidas; poliuretanos; amino plásticos; derivados da celulose e silicones; número de diferentes meros presentes: copolímero ou homopolímero; forma da cadeia polimérica linear, ramificado, ligações cruzadas e rede; configuração da cadeia: cabeça-cabeça e cabeça-cauda; isomerismo geométrico: cis e trans; estéreo isomerismo: sindiotática, isotática e atática. Quanto ao comportamento mecânico podem ser termoplásticos, termorrígidos ou elastômeros; e quando ao método de preparação, os polímeros podem ser de adição ou cadeia e polímeros de condensação ou etapa (VLACK, 1970; PADILHA, 2000; CALLISTER, 2007; PEREIRA, 2009; REIS, 2012).

Os materiais poliméricos receberam crescente interesse ao longo do século XX e têm sido usados em um vasto número de aplicações médicas e farmacêuticas como implantes ortopédicos, dentários ou mamários, órgãos artificiais, marcapassos, suturas, enxertos vasculares, válvulas cardíacas, lentes intra-oculares e de contato, dialisadores renais e outros dispositivos, sistemas de liberação controlada de fármacos ou na reconstrução de tecidos. As vantagens principais dos biomateriais poliméricos comparados aos materiais metálicos ou cerâmicas são a versatilidade para produzir diversas formas (látex, filme, folha, fibras, líquidos viscosos), o fácil processamento, o custo razoável e a disponibilidade na obtenção de materiais com as propriedades físicas e mecânicas desejadas (WONG, 2007).

3.2.1 Polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM

O polietileno conhecido comercialmente pela sigla (PE) é um polímero da família das poliolefinas, ou seja, polímeros de monômeros de alcenos (MANO; MENDES, 2004). Sua estrutura 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 (CH_3) (Figura 3). O comprimento das ligações de carbono é cerca de $1,54 \times 10^{-7}$ μm , e o ângulo de ligação entre os mesmos é de $109,5^\circ$ (WASILKOSKI, 2002)..

Figura 3 - Estrutura química (monômero) do Polietileno



O polietileno possui uma estrutura parcialmente cristalina ou semicristalina (COUTINHO et al., 2003), ou seja, existe a presença da fase amorfa (falta de ordenação da molécula) e da fase cristalina (ordenação acentuada onde os átomos se posicionam entre si num modo tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos) sendo uma consequência do tamanho e complexidade de sua molécula. Quanto maior a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero. Sendo assim, essa característica semicristalina do polietileno determina a sua alta flexibilidade (MANO; MENDES 2004).

O polietileno é um polímero termoplástico sintético, produzido por uma reação química denominada poliadição, parcialmente cristalino, geralmente branco e opaco, de aplicação geral e com propriedades que dependem da quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A estrutura cristalina termodinamicamente mais estável na temperatura ambiente e pressão atmosférica para o polietileno é a ortorrômbica, cuja célula unitária apresenta os seguintes parâmetros de rede: $a=7,41\text{Å}$, $b=4,94\text{Å}$ e $c=2,55\text{Å}$ (ZHAO, 1993). Entretanto, duas outras estruturas são possíveis. A estrutura cristalina monoclinica, descrita por Basset et al., (NEWAY, 2003), termodinamicamente menos estável, pode estar presente em amostras submetidas à tensão de estiramento, e a estrutura hexagonal, quando a amostra é submetida à alta pressão. A Figura 4 ilustra os três tipos possíveis da estrutura cristalina do polietileno e na Tabela 2 mostram as variações dos parâmetros de rede para estas estruturas.

Figura 4 - Estruturas cristalinas do polietileno

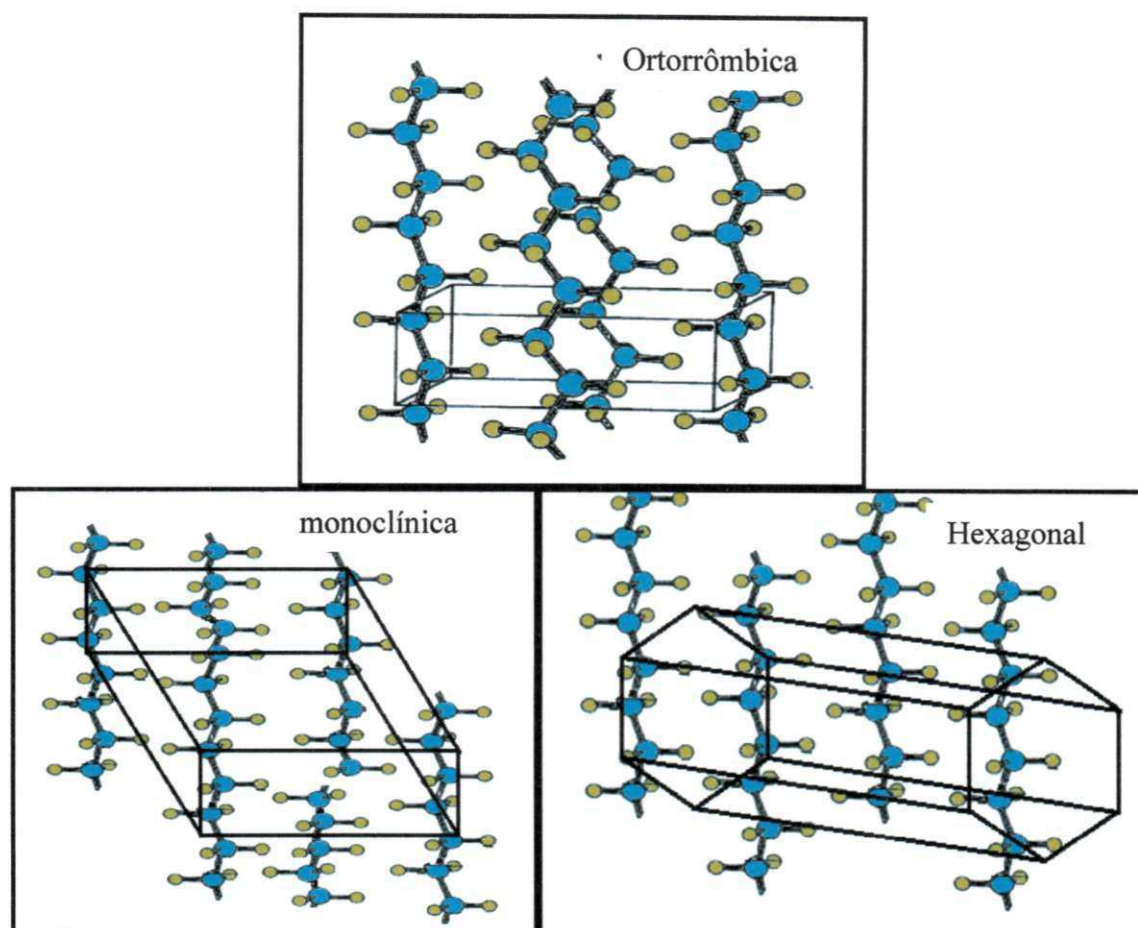


Tabela 2 - Tipos de estruturas cristalinas do PEUAPM

SISTEMAS	EIXOS	ÂNGULOS ENTRE OS EIXOS
ORTORRÔMBICO	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^{\circ}$
HEXAGONAL	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°

De acordo com os diferentes tipos de condições reacionais e sistema catalítico empregado na polimerização, obtêm-se cinco diferentes tipos de polietilenos, são eles: 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) (Tabela 3).

O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de co-mônômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros. A exceção está no PEUAPM, que é um PE de alta densidade linear, porém com altíssimo peso molecular. Esse fato, o distingue dos outros polietilenos, fazendo-o ter propriedades únicas e assim aplicações especiais (COUTINHO et al. 2003).

Tabela 3 - Propriedades dos diversos tipos de polietileno

Tipo	Peso Molecular	Densidade (g/cm³)	T_m (°C)	T_g (°C)	Cristalinidade (%)
LDPE	50000	0,92/0,94	109/125	-20/-30	Até 60
HDPE	200000	0,94/0,97	130/135	-100/-125	Até 95
LLDPE	---	0,92/0,94	120/130	---	---
ULDPE	---	0,865	---	---	---
UHMWPE (PEUAPM)	3000000/ 10000000	0,93/0,94	135	-100/-125	45

Fonte: MANO; MENDES, 2001; CANEVAROLO, 2004; CALLISTER, 2007

O PEUAPM pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais desde que a temperatura de trabalho 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 apresentar 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 (FERREIRA, 2007, POLIETILENO, 2010). Sem falar que o PEUAPM inibe a proliferação de bactérias, sendo, portanto, bacteriostático (VEDAPAR, 2010).

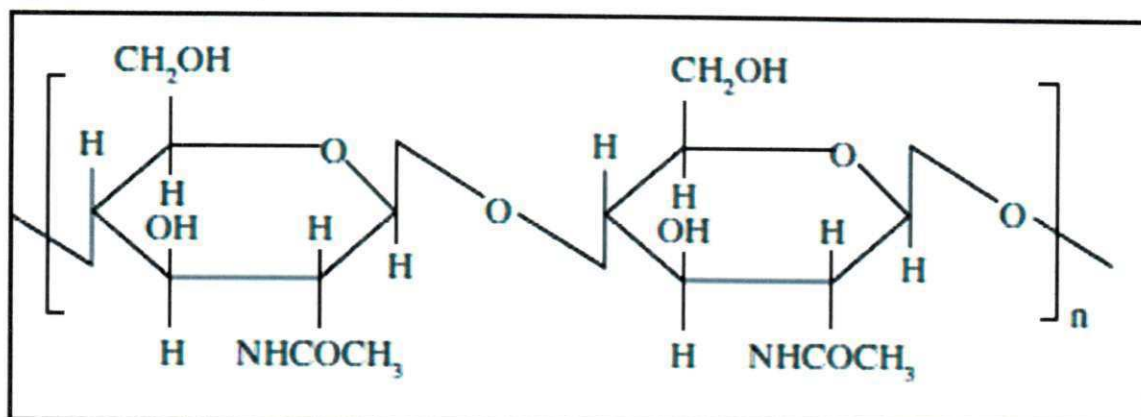
As aplicações deste material na área biomédica em próteses cirúrgicas sejam elas ortopédicas ou odontológicas estão sendo intensamente estudadas devido as suas adequadas propriedades de resistência ao desgaste. Este polímero cumpre com as regulamentações da FDA (*Food and Drug Administration*), para ser usado em processo de produtos alimentícios e farmacêuticos.

3.2.2 Quitosana

A quitina (do grego *khitón*= caixa de proteção) é um polissacarídeo de origem natural que por apresentar um grupo acetamido que se destaca do ponto de vista químico. A quitina se assemelha quimicamente com a celulose e possui características físico-químicas interessantes como biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade (ALMEIDA, 2009).

A quitina é um polímero de cadeia linear formado por unidades poli $[\beta,(1-4)$ ligação N-acetil-D-glucosamina ou N-acetilglucosamina unidas por ligações glicosídicas, formando um polissacarídeo cristalino cuja fórmula geral é $[C_8H_{13}O_5N]_n$ (Figura 5) (ROBERTS, 1992). A quitina é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera, superada apenas pela celulose, contudo em termos de taxa de reposição, chega a ser duas vezes maior que a da celulose (CRAVEIRO et al., 1999; FILHO et al., 2007; ALMEIDA, 2009;).

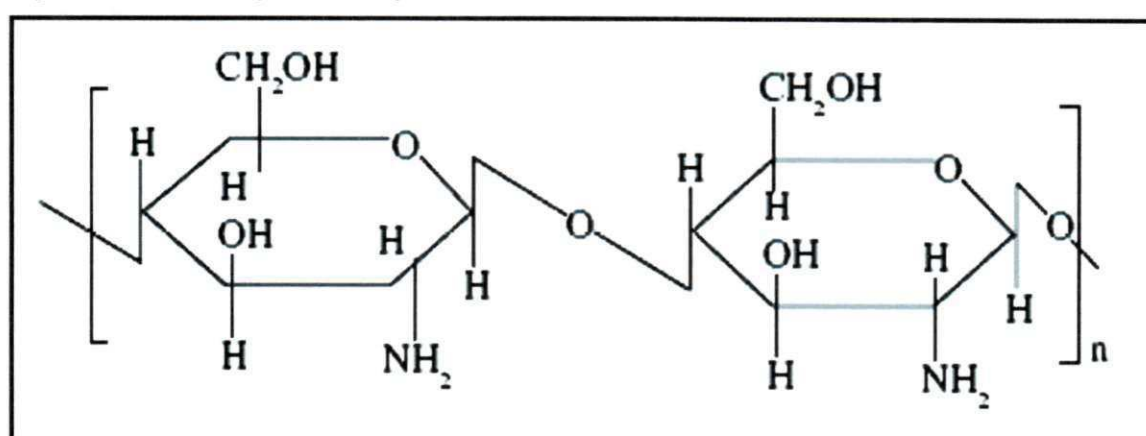
Figura 5 - Estrutura química da quitina



Fonte: NETO et al., 2008.

A quitosana não é muito encontrada de forma natural, ocorrendo de maneira muito dispersa na natureza, em alguns microrganismos. Sua fórmula química é: $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n]$; $n = 100.000 - 1.200.000$ e sua estrutura química está apresentada na Figura 6 (NETO et al., 2008).

Figura 6 - Estrutura química da quitosana



Fonte: NETO et al., 2008.

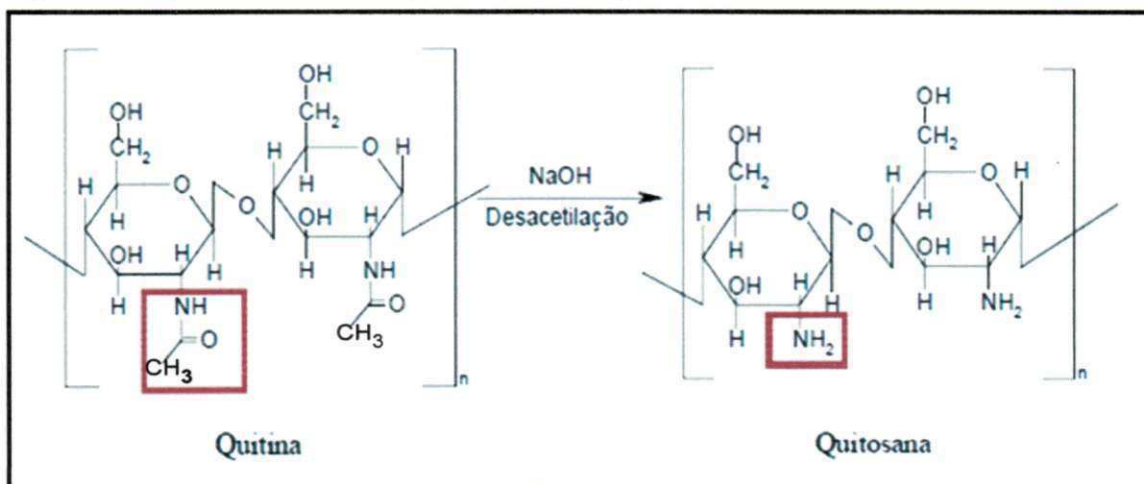
A quitosana normalmente é insolúvel em água, ácidos concentrados, álcalis, álcool e acetona, sendo completamente solúvel em soluções fracas de ácidos orgânicos (acético, fórmico, cítrico) e em alguns ácidos inorgânicos diluídos (clorídrico, nítrico, perclórico ou fosfórico), resultando em soluções viscosas capazes de formar filmes. Em ácidos, os grupos amino livres são protonados e a molécula torna-se altamente solúvel. A solubilidade da quitosana estará intimamente relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior o

número de interações eletrostáticas repulsivas entre as cadeias e também maior a sua solvatação em água. Deste modo, o conhecimento preciso do teor de grupos ($-NH_2$) é um fator de muita importância e que poderá condicionar a utilização da quitosana nas suas diferentes aplicações (DALLAN, 2005; ASSIS et al., 2008; NETO et al., 2008; ALMEIDA, 2009).

A estrutura da quitosana é muito similar à de sua precursora quitina (Figura 6), a diferença está na presença de um grupo amino (NH_2) na posição 2 do anel glicopiranosídeo no caso na quitosana, enquanto que na quitina tem-se a presença do grupo acetamina ($NHCOCH_3$) (LIMA, 2006).

Os processos químicos de desacetilação da quitina podem ser realizados pela via homogênea, a qual se realiza com álcali-quitina, ou heterogênea, sendo esta a mais extensivamente usada e estudada. Geralmente a quitina é suspensa em soluções aquosas concentradas de NaOH ou KOH (40-60%) por tempo variáveis (0,5-24h) e a temperaturas relativamente elevadas ($50-130^\circ C$). Em função de suas diferentes estruturas, α - e β -quitina não são igualmente susceptíveis à reação de desacetilação. A desacetilação da quitina também ocorre na natureza através de enzimas específicas como a quitinase ou pela ação de microrganismos. A presença de grupos amino desacetilado permite maior reatividade da quitosana em relação à quitina, por isso, a quitosana desperta muito interesse para diversas aplicações (FILHO et al., 2007; ASSIS et al., 2008). Na Figura 7 observa-se o esquema de desacetilação da quitina formando a quitosana.

Figura 7 - Esquema de desacetilação da quitina, originando a quitosana



Fonte: Adaptado de Stamford, 2006.

A quitina e a quitosana podem ser empregadas como biomateriais sob a forma de filmes de recobrimento (filmes), soluções coloidais ou esponjas, no tratamento de ferimentos ou queimaduras; na área farmacêutica são bastante utilizadas como carreadores de fármacos e na indústria de cosméticos; Como também, apresentam várias utilizações na agricultura e na indústria de alimentos. Os filmes obtidos do meio natural e de polímeros renováveis (biodegradáveis) tem atraído mais atenção no século XX, motivado pela preocupação com o meio ambiente. Esses filmes geralmente apresentam propriedades como biodegradabilidade, não toxicidade, podendo substituir polímeros sintéticos, abrindo espaço para o desenvolvimento de novos materiais (DALLAN, 2005; SANTOS et al., 2006; SILVA et al., 2006).

3.2.3 Aplicações Biomédicas

As aplicações dadas aos biomateriais obtidos a partir da quitosana têm evoluído muito nas últimas três décadas, e vão desde o simples uso como excipientes para a indústria farmacêutica até avançadas aplicações na área de engenharia tecidual, podendo ser permeados por células, atuando como arcabouços para a formação de estruturas biológicas complexas. Testes clínicos foram realizados a fim de verificar quais biomateriais baseados em quitosana não demonstram qualquer inflamação ou reação alérgica após a implantação, injeção, aplicação tópica ou ingestão no corpo humano (KHOR; LIMA, 2003; NETO et al., 2008; ALMEIDA, 2009).

No que se refere às aplicações biomédicas, a quitosana conjuga as propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade, com propriedades de adsorção, permitindo que seja utilizada até mesmo em terapias genéticas, no tratamento de reações imunológicas ou alérgicas, através da adsorção de partículas de quitosana carreando fragmentos de genes através da parede intestinal, inativando alérgenos de origem alimentar. Biomateriais à base de quitosana também tiveram utilização sugerida como bioadesivo, agente cicatrizador, agente antimicrobiano, material de bandagem, molde para enxerto de pele, agente hemostático, material para sutura e para lentes de contato, na forma de filmes, géis, cápsulas, micro cápsulas ou soluções (NETO et al., 2008).

Os compósitos de superfície de PEUAPM/Quitosana surgiram com a ideia, de aperfeiçoamento e busca de biomateriais que apresentem melhores propriedades melhores para aplicações específicas. Desta forma tem-se buscado o desenvolvimento de um novo biomaterial polimérico a partir de dois polímeros de grande utilização o PEUAPM e a quitosana que apresente uma superfície bioativa e uma inerte, para aplicações como sondas, drenos, cateteres e tubos.

Pode-se exemplificar o emprego deste biocompósito em sonda urinária, uma vez que, a região onde os biomateriais são utilizado esta sujeita a infecções e este novo biomaterial possui uma superfície com filme de quitosana que devido suas propriedades bactericidas atua minimizando este problema, promovendo assim uma melhor recuperação.

No desenvolvimento dos compósitos, muitas vezes, há a necessidade da modificação de ao menos um dos componentes para que haja a compatibilização e conseqüente interação entre componentes. Encontram-se na literatura, inúmeros trabalhos voltados às modificações das propriedades físicas e químicas de materiais, principalmente de polímeros (DUSEK, 2000; NIELD, 2000).

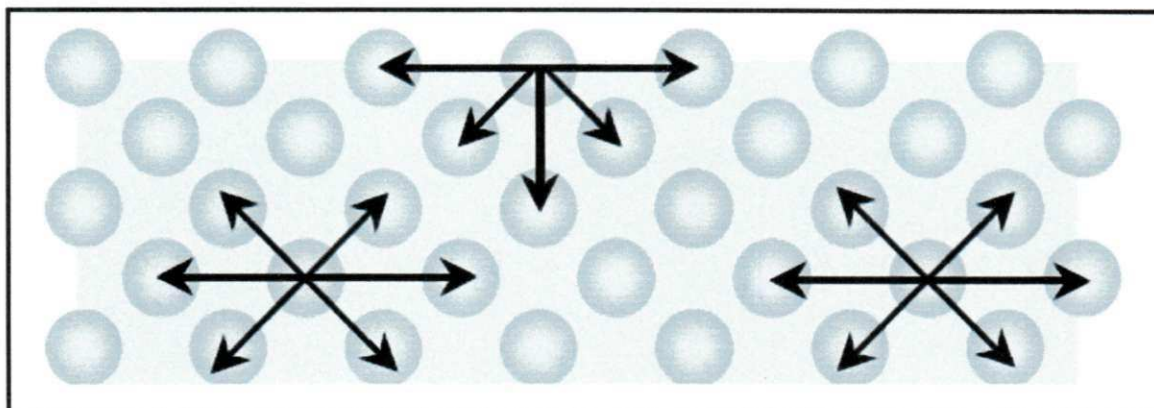
Dentre os tratamentos de superfície mais utilizados na modificação de superfície poliméricas destacam-se: o tratamento por chama; descarga corona; por plasma, irradiação por fotóns; feixe de íons; químico e físico (BUZETO, 2004).

3.3 SUPERFÍCIES DOS BIOMATERIAIS

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo: átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 8). Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície

e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial (O'BRIEN; RYGE, 1981; SOUZA et al., 2006).

Figura 8 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material



Fonte: SOUZA et. al., 2006.

A maioria dos polímeros apresenta superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre superficial o que os torna não receptivos à aderência de outras substâncias (tintas, metais, adesivos). Por esse motivo, filmes, chapas e objetos fabricados com estes materiais são tratados com técnicas específicas com o intuito de alterar suas propriedades de superfície, favorecendo a interação e a adesão da sua superfície com outras substâncias (SELLIN, 2002).

O líquido empregado deve ter valor de tensão superficial e baixa velocidade de evaporação para que as gotas sobre a superfície resultem em ângulos de fácil medida. Usa-se normalmente água deionizada ou destilada para calcular o ângulo de contato. Uma superfície é considerada hidrofílica quando sua interação com a água é intensa, resultando em um ângulo menor que 90° , e as interações fracas da superfície com a água caracterizam a superfície como hidrofóbica, apresentando ângulo maior que 90° (BURKARTER, 2006).

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem às energias de superfícies envolvidas (SOUZA et al., 2006).

A superfície do material sintético exerce papel preponderante na relação entre o tecido e a interface material tecido. Entende-se como interface a região entre duas faces que interagem e cuja estrutura é determinada pelo conjunto de

aspectos químicos, físicos e morfológicos dessa região. A composição da superfície é inevitavelmente diferente do corpo volumoso devido às interações que ocorrem com a região externa (RATNER et al., 2004; ORÉFICE et al., 2006).

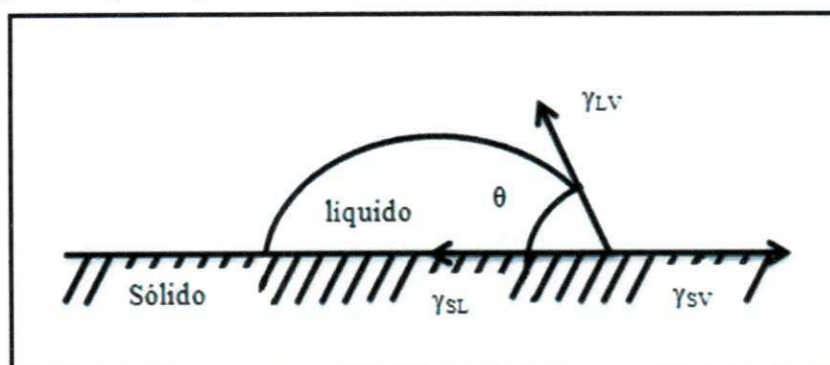
O caráter heterogêneo de uma superfície sólida é de fundamental importância nas propriedades de sólidos como, por exemplo, molhabilidade. A molhabilidade de uma superfície sólida depende da energia livre superficial que, sob a forma de tensão superficial, é definida como:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n}$$

Onde γ é a tensão superficial, G é a energia livre e A é a área superficial.

A medida da tensão superficial de um sólido contra ar ou líquido não pode ser feita experimentalmente, porém, o trabalho de adesão de um sólido-líquido, W_{SL} , pode ser medido facilmente. Por outro lado, se existe equilíbrio mecânico em um sistema constituído por uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o ângulo que o líquido formar com a superfície sólida é definido como ângulo de contato. Existem diversas técnicas para se medir o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície, uma das mais simples é a obtenção indireta da medida de uma gota presa pela base (gota séssil) (Figura 9) (ADAMSON, 1990).

Figura 9 - Representação esquemática da medida de ângulo de contato



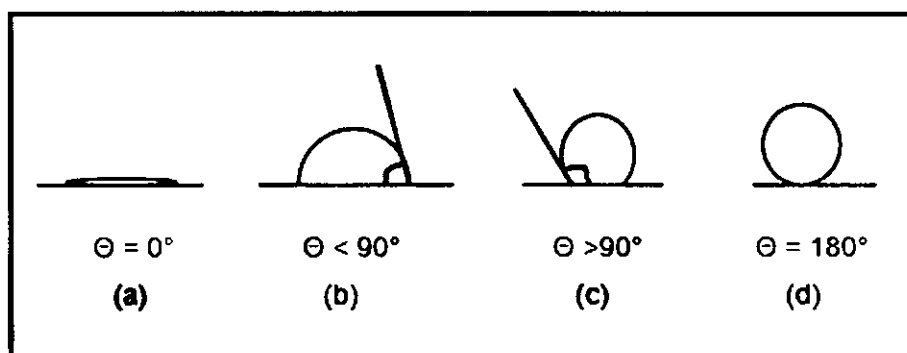
Fonte: SHAW, 1975; SOUZA et al., 2006.

A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos de ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida

de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida (GESSER, 2000).

O comportamento da gota sobre a superfície indica diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para ($\theta = 0^\circ$) podemos dizer que a superfície apresenta alta molhabilidade ou que é uma superfície hidrofílica, para ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) diz-se que a superfície é predominantemente hidrofílica, para ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) a superfície é predominantemente hidrofóbica e para ($\theta = 180^\circ$) a superfície é totalmente hidrofóbica ou não molhável (Figura 10) (FERREIRA, 2004).

Figura 10 - Comportamento da gota sobre uma superfície em diferentes situações



Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2004.

Os polímeros mecanicamente fortes, quimicamente estáveis e de fácil processamento, geralmente possuem superfícies com relativa inércia química e biológica. Já os polímeros com superfícies ativas e hidrofílicas geralmente não possuem excelente resistência mecânica, uma propriedade essencial para a sua aplicação.

A molhabilidade, que é a habilidade de um líquido de aderir em um sólido espalhando-se ao longo de sua superfície em diferentes graus, se relaciona diretamente com o grau de hidroflicidade do material. Os tratamentos de superfície promovem também um aumento da rugosidade superficial, e conseqüentemente da área de contato, aumentando assim a energia livre de superfície (DORAI, et al., 2003).

O aumento da energia superficial dos polímeros pode ser obtido através da incorporação de grupos polares na sua estrutura. Já o princípio da minimização da barreira de energia, através do aumento de rugosidade do material, gera um conseqüente aumento a resistência adesiva e aumento da molhabilidade. Assim,

o molhamento está relacionado com as energias das interfaces, e este conhecimento de como determiná-lo é muito importante quando se deseja aumentá-lo como nos casos da produção de materiais para brasagem, ou reduzi-lo, como na elaboração de produtos impermeáveis (COSTA et al., 2008).

O tratamento de superfície de polímeros pode ser realizado por vários métodos desde processos químicos por via úmida, através da ação de substâncias oxidantes, até processos a seco, como a oxidação eletroquímica ou anódica, tratamento térmico, por chama, polimerização a plasma e a LASER. Tais tratamentos provocam modificações químicas na superfície do material, induzindo a formação de grupos funcionais polares capazes de aumentar a interação entre os polímeros do substrato e do revestimento por meio de ligações secundárias, melhorando a molhabilidade do substrato e consequentemente a aderência da camada polimérica hidrofílica depositada (SHENG, et al., 1994; VAN KREVELEN, et al., 1997; BURAKOWSKI, et al., 2001; HAO, et al., 2005; ACQUARULO, et al., 2006; KILIC, et al., 2009; DESMET, et al., 2009; WAUGH, et al., 2010).

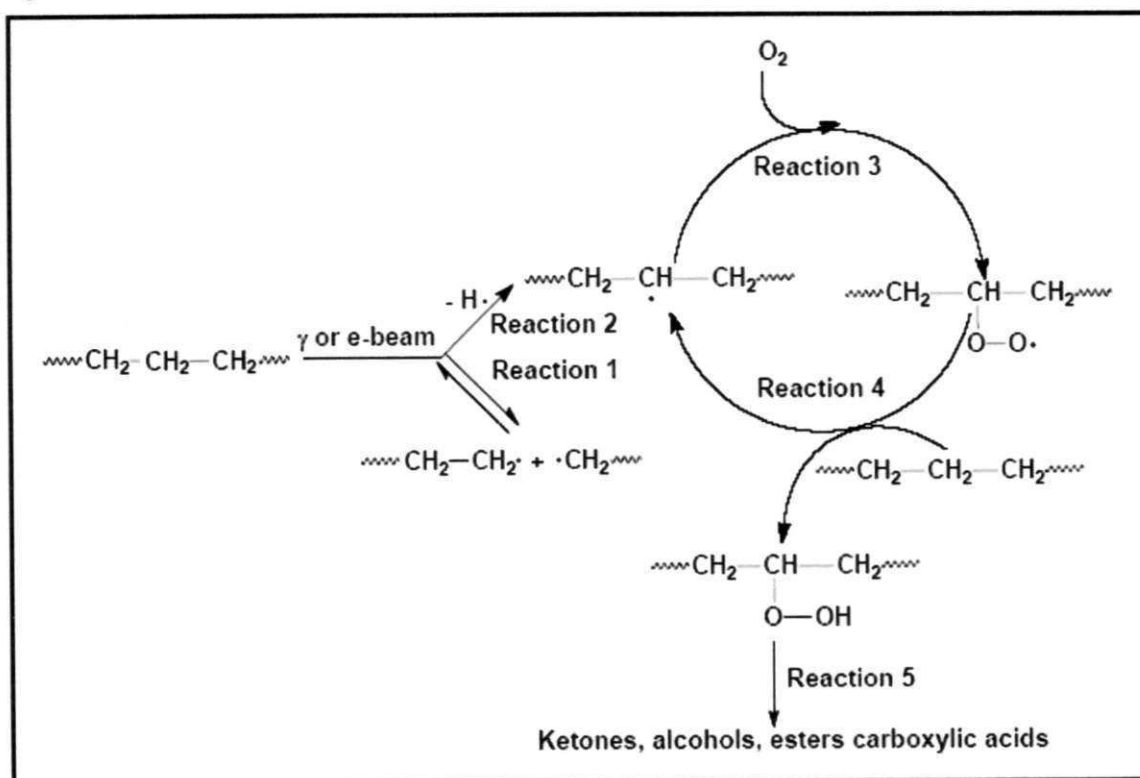
Para se mensurar o ângulo de contato pode-se empregar um goniômetro que é um instrumento de medida em forma semicircular ou circular graduada em 180° ou 360°, utilizado para medir ou construir ângulos de contato. Entre os goniômetros está o transferidor, um semicírculo de plástico transparente ou um círculo graduado utilizado para medir ou construir ângulos. Mais especificamente, um goniômetro é um instrumento que mede o ângulo entre as superfícies refletoras de um cristal ou prisma. Os dois raios de luz provenientes de um colimador (um sistema de lentes e fendas projetado para criar feixes paralelos de luz) são dirigidos sobre duas superfícies adjacentes do cristal: os feixes são refletidos pelas duas faces e o ângulo entre os dois feixes refletidos (duas vezes o ângulo entre a superfície do cristal ou prisma) são medidos. Um goniômetro é um dispositivo utilizado juntamente com transmissores de rádio ou radar. Ele permite que um sinal seja emitido em qualquer direção ou que a direção de um sinal que chega ao receptor seja determinada sem o apoio de uma antena fisicamente giratória. É também um instrumento utilizado por fisioterapeutas para mediar à amplitude articular (WIKIPEDIA, 2012).

O propósito da modificação da superfície do PEUAPM é aumentar a energia livre na superfície (tensão superficial) através da oxidação, de forma a

reduzir a diferença das tensões superficiais entre o substrato polimérico e a quitosana. Esta reação de modificação superficial pode ser descrita pelo Ciclo de Bolland e está ilustrada na figura 11 (COSTA, 2003).

A exposição do PEUAPM ao agente oxidante H_2O_2 ocasiona a oxidação. Através de um processo complexo de transferência de energia, ocorre incisões nas ligações C-H, originando grupos transvinileno, radicais H e radicais alquil, em ambas as fases do polímero, amorfa e cristalina. Os radicais alquil reagem com o oxigênio residual do material, desencadeando o processo oxidativo conhecido como Ciclo de Bolland, apresentado na figura 11, dando origem a hidroperóxidos. Os hidroperóxidos se decompõem levando à formação de cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e ésteres, grupos funcionais estes hidrofílicos (COSTA, 2009).

Figura 11 - Ciclo de Bolland



Fonte: COSTA, 2003

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAIS DA PESQUISA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste/CERTBIO, localizada na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal de Campina Grande/UFCG e no Laboratório de Imunologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas/UNESP.

4.2 REAGENTES E MATERIAIS

- Quitosana (Grau de Desacetilação de 90%) (Sigma);
- Ácido acético glacial P.A.;
- Hidróxido de sódio;
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (BRASKEM);
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂);
- Lixa d'água n° 1200.

4.3 MÉTODO

4.3.1 Obtenção das placas PEUAPM

O PEUAPM (UTEC 6540) foi fornecido pela BRASKEM S/A, conglomerado petroquímico, através de sua unidade instalada no polo petroquímico de Camaçari / BA. Foram fornecidas placas com aproximadamente 20 cm de comprimento 10 cm de largura e 1 cm de espessura, cujas propriedades estão apresentadas na tabela 4 (BRASKEM, PEUAPM).

Tabela 4- Propriedades do PEUAPM UTEC 6540

Propriedades Físicas	Viscosidade Intrínseca Média	D-4020-01a	dl/g	>26
	Peso Molecular Médio	-	g/mol	$>7,0 \times 10^6$
	Densidade (no moldado)	D-792	g/cm³	>0,93
	Densidade Aparente	D-1895	g/cm³	>0,4
	Tamanho médio de partícula d₅₀	-	mm	151-230
Propriedades Mecânicas	Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	>18
	Resistência à Tração na Ruptura	D-638	MPa	>30
	Alongamento Final	D-638	%	>200
	Resistência ao Impacto Izod	D-256	J/m	Não quebra
	Resistência ao impacto Charpy	-	kJ/m²	>80
	Dureza Shore	D-2240	Shore D	62
	Resistência à abrasão	D-1044	mg/1000 ciclos	23

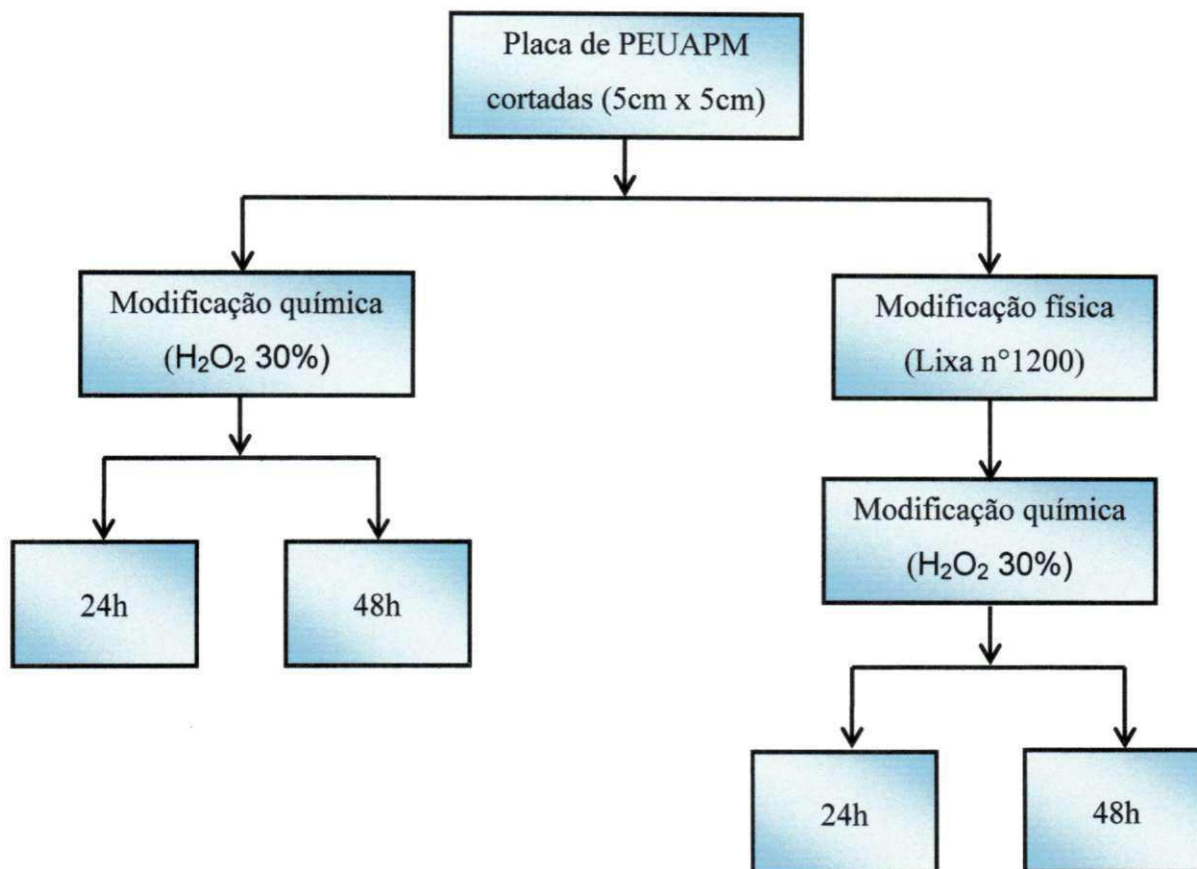
Fonte: BRASKEM, PEUAPM.

4.3.2 Modificação da superfície do PEUAPM

A modificação da superfície do PEUAPM foi obtida pelo processo químico e 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 número 1200 manualmente e pelo processo químico mergulhando as placas de

PEUAPM em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% por 24h e 48h em temperatura ambiente, utilizando-se de ambos os processos (Figura 12).

Figura 12 - Fluxograma do processo de modificação de superfície do PEUAPM



Seguindo o processo mencionado foram obtidos três grupos de PEUAPM para formação dos compósitos com um total de 5 variações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Variações das placas de PEUAPM

	Puro	Tratada quimicamente		Lixadas + tratada quimicamente	
		24h	48h	24h	48h
PEUAPM	X	X	X	X	X
Abreviação	A	B	C	D	E
Nº de amostras	3	3	3	3	3

4.3.2 Obtenção dos compósitos de superfície PEUAPM/Quitosana

Os compósitos foram preparados por dois métodos (Tabela 6) por meio da técnica de evaporação do solvente, a solução de quitosana será preparada pela dissolução de 1g de quitosana em 100 ml de uma solução a 1% de ácido acético glacial sob agitação mecânica a temperatura ambiente por 20 h. Em seguida, a solução polimérica foi filtrada em vácuo para remover o material insolúvel (Figura 13).

Tabela 6 - Método de preparação e denominação das amostras

Método de preparação	Evaporação					Imersão				
	G1					G2				
Variações das amostras	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Nº de amostras	3					3				

O primeiro método para obtenção do biocompósito Figura 14 consiste em colocar a solução filtrada em placas de petri com 115 mm de diâmetros e com posterior inserção das placas de PEUAPM, nas diversas condições superficiais, sobre a solução e acondicionadas em estufa a 50 °C por 20 h para evaporação do solvente e formação dos compósitos. Após a secagem, os mesmos foram retirados da estufa seguidos de imersão em 50 ml uma solução de hidróxido de sódio a 1M, onde foi adicionado por 2h a fim de assegurar a completa neutralização.

O segundo método de obtenção do compósito Figura 15 consisti em mergulhar as placas de PEUAPM nas diversas condições na solução de quitosana por 10 segundos e onde foram retiradas e imersas na solução de hidróxido de sódio 1M, repetindo este procedimento por três vezes. Depois foram acondicionadas em placas petri por 24h em temperatura ambiente para evaporação do solvente e formação do compósito. Em seguida, os compósitos foram lavados em água para retirada da solução de hidróxido de sódio e, posteriormente, submersos em um recipiente com água destilada por tempo 2h para que a neutralização fosse atingida. Depois da neutralização, os mesmos

foram secados por 24h a temperatura ambiente, metodologia desenvolvida pelo Grupo de Biomateriais do NE/CERTBIO/UFMG.

Figura 13 - Fluxograma do processo de obtenção dos compósitos de PEUAPM/Quitosana

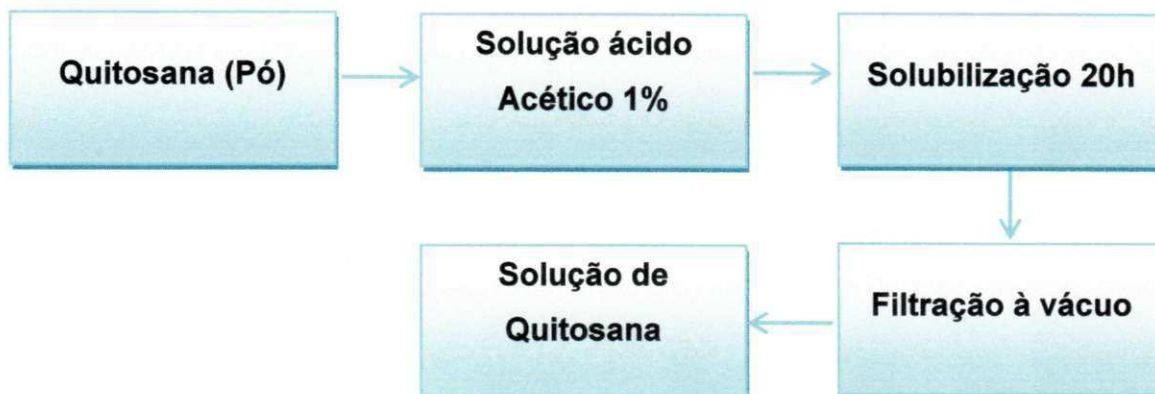
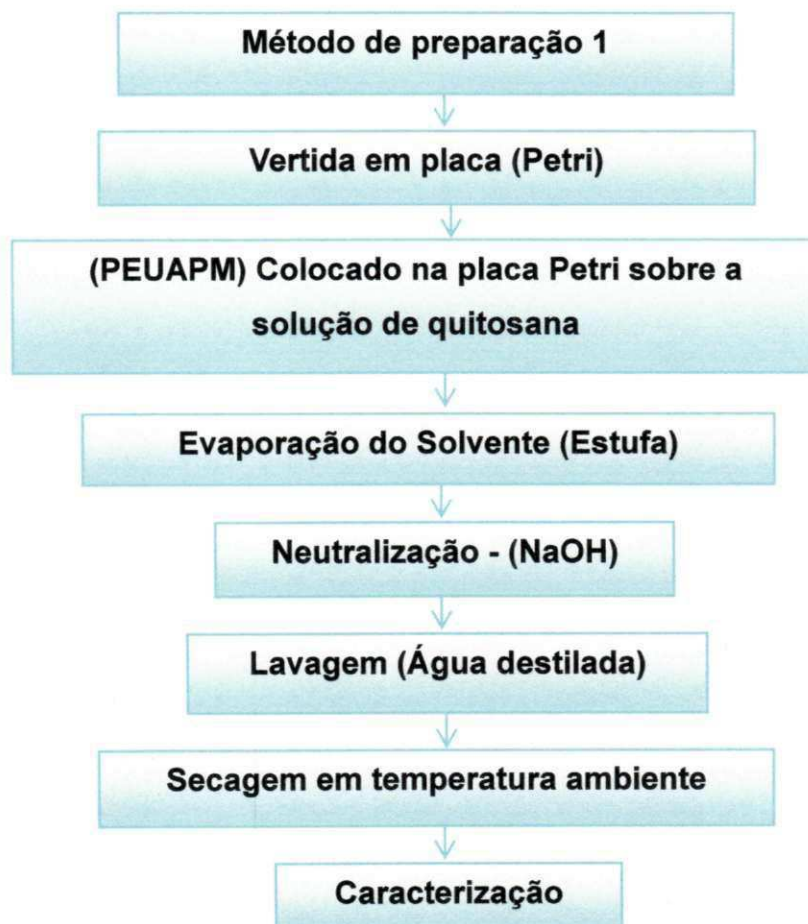


Figura 14 – Primeiro método de preparação – Grupo 1 – G1



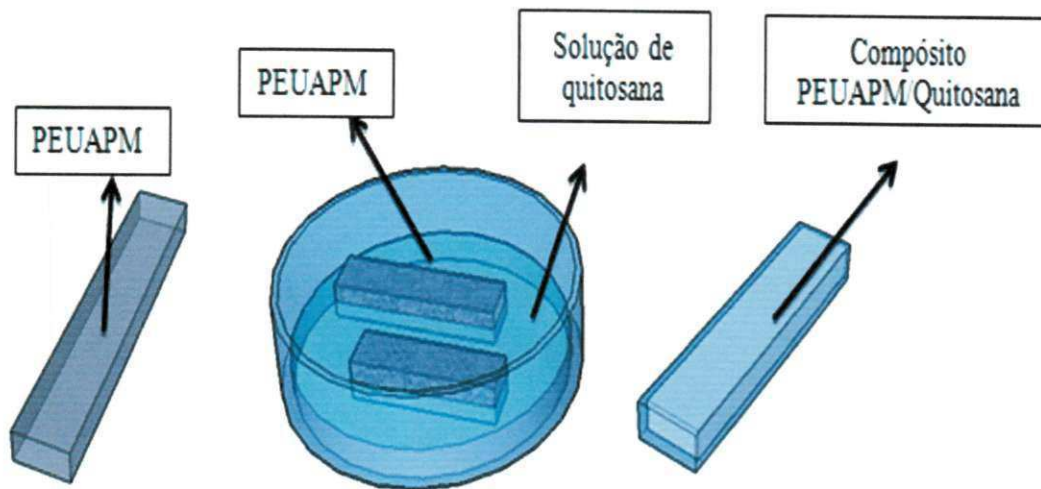
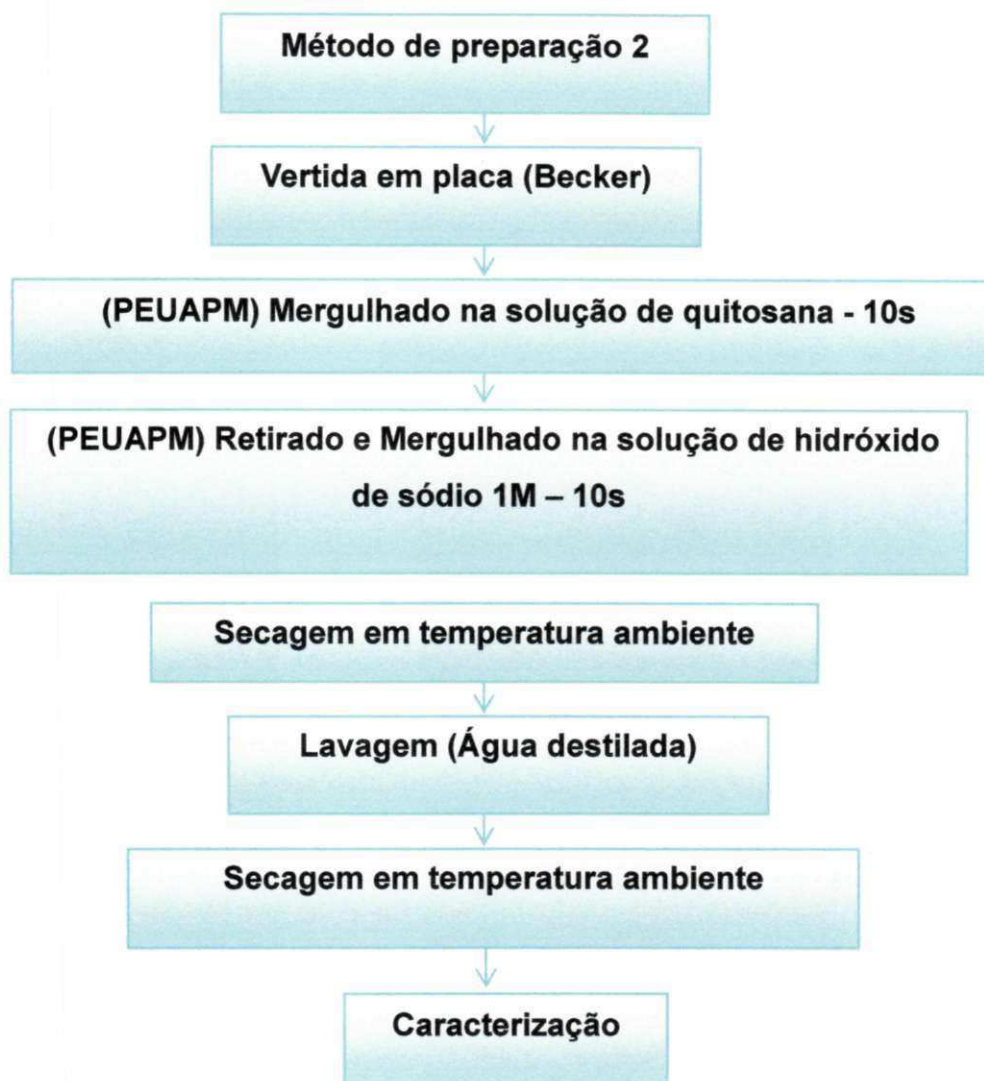
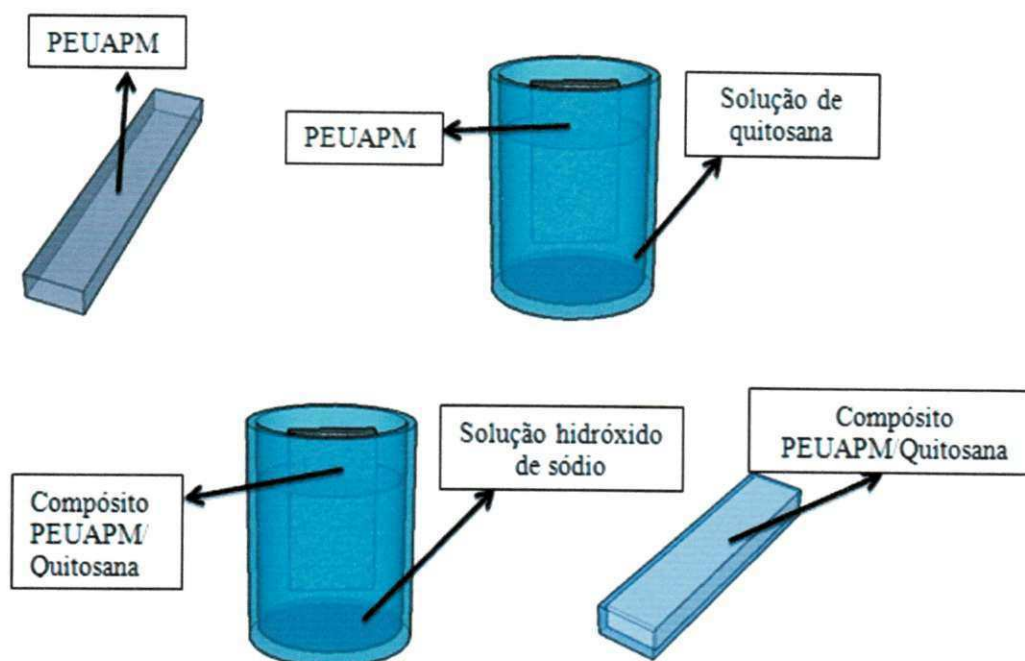


Figura 15 - Segundo método de preparação – Grupo 2 – G2





4.4 CARACTERIZAÇÕES SUPERFICIAIS

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por DRX foi realizada em um Difratorômetro de Raios X cujo o objetivo foi determinar se a interação dos polímeros na formação do biocomposto, através da modificação da cristalinidade. As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-7000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kV e corrente 30mA, examinados em um intervalo de 2θ entre 10,0 e 60,0 graus a uma velocidade de 2°/min.

4.4.2 Espectroscopia na Região do 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, para 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} .

4.4.3 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.

4.4.4 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato

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 farão a gota se 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

4.5 CARACTERIZAÇÕES BIOLÓGICAS

4.5.1 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos

Para realização do ensaio de avaliação de viabilidade dos macrófagos foi necessário a obtenção das células do exsudato peritoneal, para isto foram utilizados 10 camundongos Swiss, previamente estimulados pela inoculação intraperitoneal de 3,0 mL de tioglicolato de sódio (Difco Lab. LTDA) a 3,0 %, três

dias antes da coleta de células. Após esse período, os animais foram eutanasiados por inalação em câmara de CO₂. Os macrófaos do exsudato peritoneal foram coletados para preparo da suspensão celular. O número de células foi determinado pela contagem em câmara hemocitométrica de Neubauer (Boeco, Germany) em uma diluição 1:100 do Líquido de Lázarus. As células foram ajustadas à concentração de 5×10^6 células/mL em meio RPMI-1640-C.

Em uma placa estéril de 96 poços de fundo plano (Corning, Inc.) foram distribuídos 100 µL por poços das suspensões de células do exsudato peritoneal de camundongos, em seguida foram adicionado pequenos cubos do PEUAPM, com as variações de tratamento superficial.

Em outras cavidades da referida placa, com as mesmas condições anteriores, foram adicionadas 100 µL de LPS (lipopolissacarídeo bacteriano derivado de *E. coli*, adquirido da SigmaAldrich a uma concentração de 10 µL, ou apenas meio de cultura (controle negativo). As placas foram incubadas por 24 h, a 37 °C, em estufa contendo tensão constante de 5 % de CO₂ (Forma Scientific, EUA). Após esse período, sobre a cultura celular foram adicionados 100 µL de uma solução de MTT (AcrossOrganics) a 0,5 mg/mL em RPMI-1640. A placa foi então incubada por mais 3 horas, nas mesmas condições anteriores. Após esta incubação, os sobrenadantes foram descartados, sendo retirados inclusive os cubos do PEUAPM com os diferentes tratamento de modificação de superfície e as células aderentes tratadas com 100 µL de isopropanol (Mallinckrodt) para solubilizar os cristais de formazan formados. A leitura da densidade ótica foi determinada em espectrofotômetro (*MultiskanAscent, LabsystemsResearch Tech.Div., Helsinki, Finland*) em UV/visível a 540 nm com filtro de referência de 620 nm (MOSMANN, 1983). A viabilidade celular calculada em porcentagem, considerando-se o controle negativo como 100 % de viabilidade.

4.5.2 Determinação da Produção de Óxido Nítrico

As células obtidas do exsudado peritoneal foram ajustadas à concentração de 5×10^6 células/mL, em meio RPMI-1640-C e distribuídas em placas de cultura de tecidos, de 96 poços. A cada poço foram adicionados 100 µL dessa suspensão

celular e as placas foram incubadas a 37°C, por 60 min, em estufa contendo tensão constante de 5 % de CO₂ (ThermoelectronHepaClass 100). Aos macrófagos que ficaram aderidos à placa foi adicionado volume igual ao inicial de RPMI-1640-C, divididos em dois volumes iguais de 50 µL, sendo que entre eles, foi adicionado pequenos cubos do PEUAPM com os diferentes tratamentos de modificação de superfície ou ainda 100 µL de LPS (lipopolissacarídeos) a 10 µg/mL, como controle positivo, ou somente de RPMI-1640-C, como controle negativo. Estas placas foram novamente incubadas a 37 °C, em estufa com tensão constante de 5 % de CO₂ (ThermoElectronHepaClass 100), por 24 horas.

Então, alíquotas de 50 µL dos sobrenadantes das culturas de macrófagos foram transferidas para uma placa de cultura de células, não estéril, contendo 96 poços de fundo plano e acrescidas de igual volume de reagente de Griess. Após 10 minutos de incubação, em temperatura ambiente e ao abrigo da luz, a absorbância foi determinada com filtro de 540 nm em espectrofotômetro. As concentrações de NO liberadas nos sobrenadantes das culturas celulares foram calculadas, a partir de uma curva padrão, previamente estabelecida, e os valores foram expressos em µmols de nitrito.

A análise estatística foi realizada utilizando um método de análise de variância (ANOVA), seguido pelo teste *t-Student* na versão de comparações múltiplas de *Tukey-Kramer* para avaliar a diferença significativa entre pares. Valores de $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos. Foi utilizado o programa *GraphPadInStat 3.00* (*GraphPad software*, San Diego, Califórnia, Estados Unidos).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES SUPERFICIAIS

Para melhor entendimento das variações dos corpos de provas analisados a Tabela 6 mostra os significados das abreviações. As análises foram feitas em triplicatas.

Tabela 7 - Significados das abreviações das amostras

Abreviações	Significado	
	Compósitos PEUAPM/Quitosana preparada pelo primeiro método – G1	
A	PEUAPM Bruto	AG1
B	Com PEUAPM tratado por 24h com lixamento	BG1
C	Com PEUAPM tratado por 24h sem lixamento	CG1
D	Com PEUAPM tratado por 48h com lixamento	DG1
E	Com PEUAPM tratado por 48h sem lixamento	EG1
	Compósitos PEUAPM/Quitosana preparada pelo segundo método – G2	
A	PEUAPM Bruto	AG2
B	Com PEUAPM tratado por 24h com lixamento	BG2
C	Com PEUAPM tratado por 24h sem lixamento	CG2
D	Com PEUAPM tratado por 48h com lixamento	DG2
E	Com PEUAPM tratado por 48h sem lixamento	EG2
	Placas de PEUAPM com tratamento físico – químico	
A	PEUAPM Bruto	
B	PEUAPM tratado por 24h com lixamento	
C	PEUAPM tratado por 24h sem lixamento	
D	PEUAPM tratado por 48h com lixamento	
E	PEUAPM tratado por 48h sem lixamento	

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os compósitos de PEUAPM/Quitosana preparados nas diversas condições foram caracterizados por difração de raios X com a finalidade de observar a formação do filme de quitosana na superfície do PEUAPM e se com a interação dos dois biomateriais poliméricos ocorreu alguma alteração na cristalinidade na interface PEUAPM/Quitosana.

Os difratogramas do compósito PEUAPM/Quitosana nas diferentes variações preparados pelo primeiro método estão apresentados na Figura 16 e os preparados pelo segundo método na Figura 17.

Figura 16 - Difratograma de raios X dos compósitos PEUAPM/Quitosana nas diferentes variações G1.

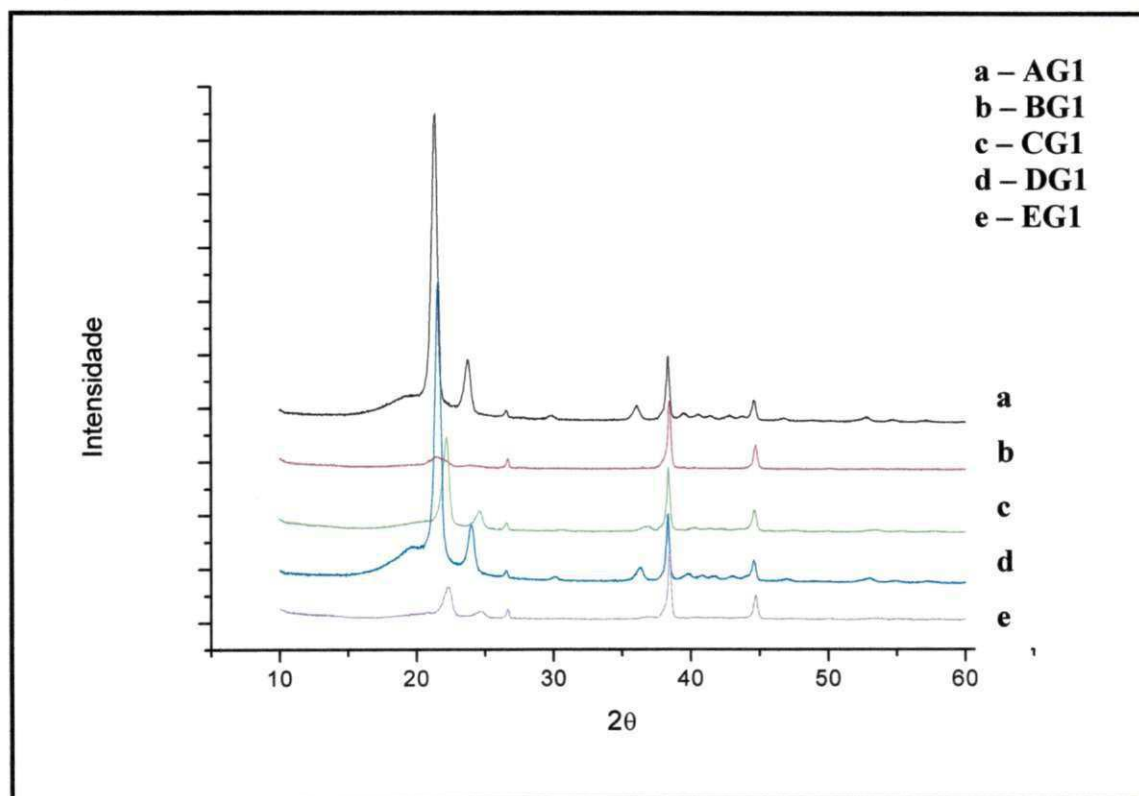
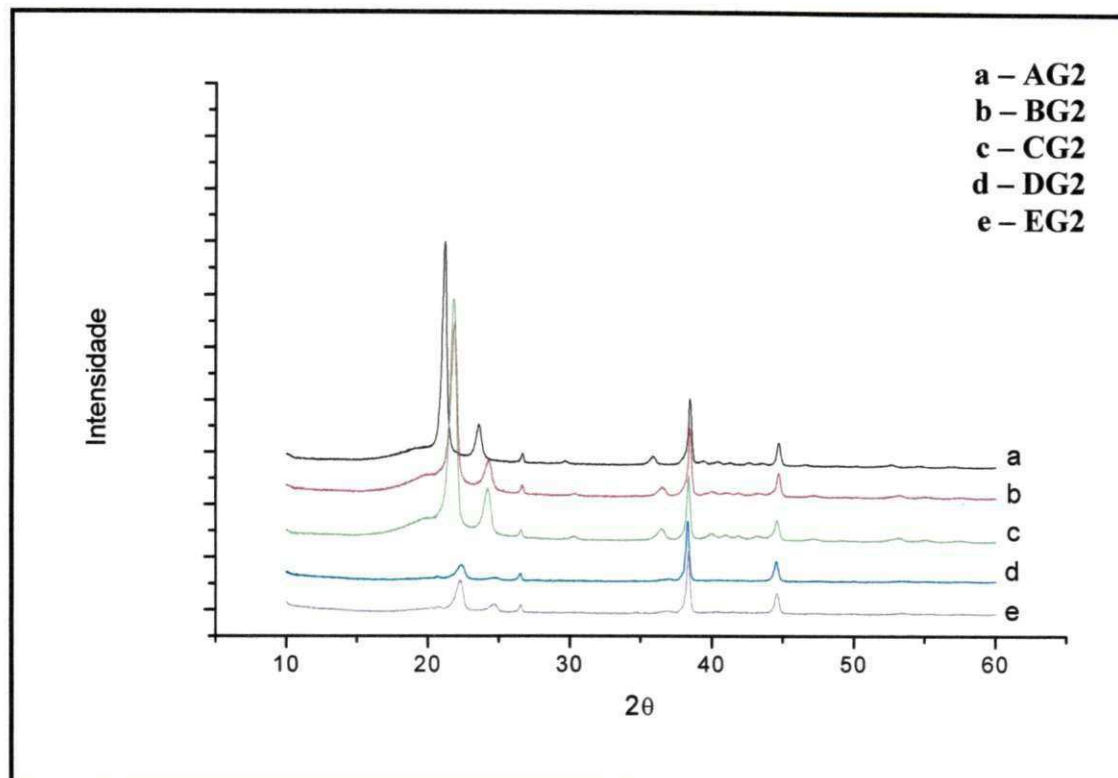


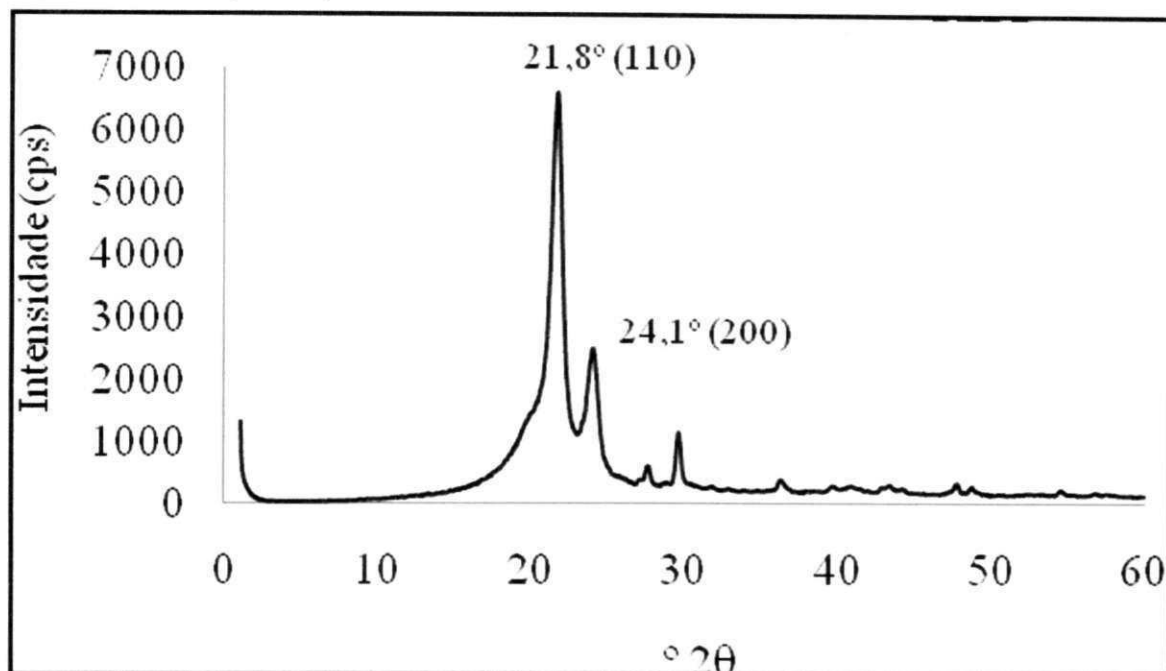
Figura 17 - Difratoograma de raios X dos compósitos PEUAPM/Quitosana nas diferentes variações G2



A quitosana apresenta um difratograma com picos típicos de material semicristalinos, com base larga em torno de $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$ segundo Fidèles, (2010), Barbosa (2011) e Lima (2010). A quitosana possui um perfil semicristalino devido às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas pontes de hidrogênio formadas entre os grupos amina, álcool, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana. Essas fortes interações fornecem certa organização à estrutura cristalina da quitosana (URAGAMI; TOKURA, 2006).

A Figura 18 ilustra o difratograma do polietileno que uma estrutura cristalina tipicamente ortorrômbica (planos 110 e 200), mas pode apresentar também a estrutura metaestável monoclinica (plano 010) (MUNARO, 2007; MATHIAS, 2010).

Figura 18 - Difratoograma típico do Polietileno



Fonte: MURANO, 2007; MATHIAS 2010

O difratograma do Polietileno apresenta picos característicos em aproximadamente $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, do seu caráter semicristalino segundo os dados do JCPDS (International Centre for Diffraction Data), carta nº 11-0834, também definidos por Mansur (2005) e Rocha (2007). Estes picos representam pela lei de Bragg as distâncias Interplanares $4,29\text{\AA}$ e $3,79\text{\AA}$, respectivamente e estas estão associadas à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno.

Observando a Figura 16 que apresenta os difratogramas do compósito PEUAPM/Quitosana grupo G1 as amostras 'a' e 'd' apresentaram o perfil semicristalino do PEUAPM sem alteração a amostra 'c' mostrou uma redução da intensidade nos picos $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, indicando que houve uma formação do filme de quitosana sobre o PEUAPM, e nas amostras 'b' e 'e' os picos do PEUAPM praticamente desaparecem, estes resultados comprovam que o primeiro método de preparação do compósito não demonstrou ser eficaz na formação do compósito visto que os filme de quitosana não envolveram por completo o PEUAPM havendo concentrações em determinados pontos das placas.

Já os difratogramas do compósito PEUAPM/Quitosana grupo G2 Figura 17 pode-se observar uma redução da intensidade dos picos típicos do perfil semicristalino do PEUAPM, e esta redução aumentou na seguinte ordem

(a<b<c<e<d), isto porque os compósitos preparados pelo segundo método apresentaram uma maior uniformidade da formação do filme de quitosana na superfície e uma melhor interação da quitosana com o PEUAPM.

Também observa-se que as reduções das intensidades ocorreram nos picos do PEUAPM presentes entre $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, isto porque a quitosana apresenta no seu perfil semicristalino uma base larga em $2\theta = 20^\circ$ o que se sobrepõe sobre o PEUAPM, ocorrendo alteração de intensidade nesta faixa.

Diante disso os compósitos PEUAPM/Quitosana obtidos pelo segundo método na condição d apresentou a melhor interação entre os dois biomateriais poliméricos.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de demonstrar nos espectros as bandas características dos grupos funcionais obtidos das amostras de PEUAPM com os tratamentos de superfície, para verificar alteração dos grupos característicos devido à oxidação com o peróxido de hidrogênio, nos compósitos PEUAPM/Quitosana preparados pelos dois métodos confirmar a formação do filme de quitosana na superfície do PEUAPM e se houve possíveis interações químicas do PEUAPM com a quitosana.

Observando os espectros de FTIR das amostras de PEUAPM nas diferentes condições de tratamento Figura 19 verifica-se que todas as amostra (a,b,c,d,e) apresentam picos relativos ao estiramento simétrico e assimétrico CH_3 (metila) e estiramento do grupo CH_2 (metileno) na faixa de 2800 a 2950 cm^{-1} ; pico relativo a flexão simétrica e assimétrica do grupo CH_3 (metila) na faixa de 1450 a 1490 cm^{-1} ; pico relativo a vibração do grupo CH_2 (metileno) na faixa de 700 a 740 cm^{-1} ; que representam grupos característicos do PEUAPM (Tabela 8) de acordo com a Taddei (2006); Bracco (2007) relativo a degradação oxidativa.

Figura 19 – FTIR para as amostras de PEUAPM nas diferentes condições de tratamento

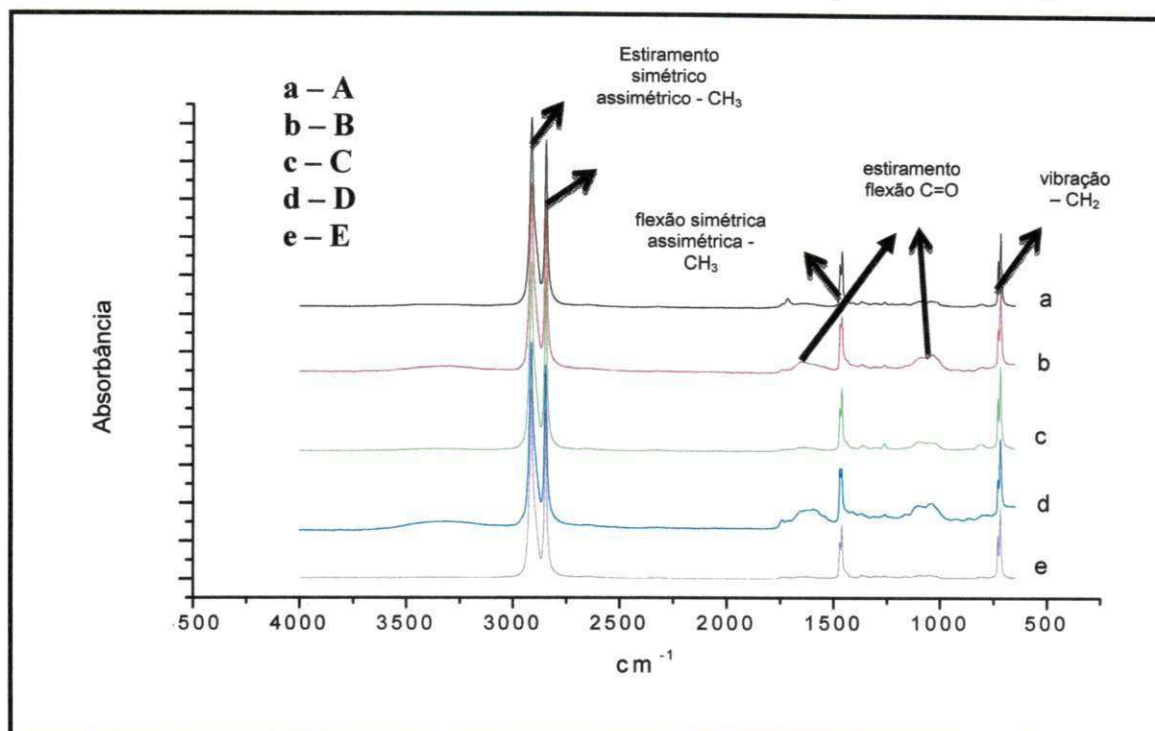


Tabela 8 - Bandas de absorção no FTIR dos pós de PEUAPM

Grupo Funcional	Número de ondas (cm^{-1})	Tipo de movimento
$-\text{CH}_3$, metila	2970-2950/2880-2860	Estiramento simétrico/assimétrico
$-\text{CH}_3$, metila	1470-1430/1380/1370	Flexão simétrico-assimétrica
$-\text{CH}_2$ -, metileno	2935-2915/2865-2845	Estiramento simétrico/assimétrico
$-\text{CH}_2$ -, metileno	1485-1445	Flexão
$-\text{CH}_2$ -, metileno	750-720	Vibração
C-C	1350-1000	Vibração
C=C	1680-1620	Vibração
C=C	2260-2100	Vibração
-OH	3200	Estiramento, álcool
C=O	1725	Estiramento
C=O	1220-1100	Estiramento/flexão
C-Cl	800-700	Estiramento

A banda em torno de 3379 cm^{-1} é referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. A banda em 2893 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo C-H. A banda em 1652 cm^{-1} está associada à deformação axial C=O da amida primária. A banda em 1587 cm^{-1} é referente a deformação vibracional do grupo amina protonado (NH_3^+). A banda em 1375 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial -CN de grupos amino. A banda intensa em 1050 cm^{-1} está associada ao estiramento C-O-C dos anéis piranosídicos. A Tabela 9 mostra as bandas de absorção no FTIR para pós de quitosana com grau de desacetilação de 90%.

Tabela 9 - Bandas de absorção no FTIR dos pós das quitosanas com GD de 90%

Grupo	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
(O-H), (N-H)	3334	Deformação axial
C-H	2928 e 2873	Deformação axial
RHN-C= O (amida)	1652	Deformação axial
N-H	1586	Deformação angular
C-H do anel glicosídico O-H	1423 e 1319	Deformação angular
C-H	1377	Deformação angular
C-O-C da ligação éter	1150,1062 e1020	Deformação axial do

Fonte: Ponciano, 2010.

Diante destes pontos apresentados observa-se que os compósitos grupo G1, Figura 20, as amostras ('b', 'c' e 'e') apresentaram bandas características do PEUAPM e bandas características da quitosana que comprova a presença de quitosana na superfície do PEUAPM, já as amostras ('a' e 'd') não se verifica essas as bandas típicas da quitosana, corroborando com o resultado da difração de raios X.

Os compósitos do grupo G2 Figura 21 constata-se que as bandas referentes ao PEUAPM desaparecem e as bandas da quitosana tem um intensificação das bandas na faixa de 1600 a 1570 cm^{-1} da deflexão angular do grupo N-H e na faixa 1100 a 1000 cm^{-1} da deformação do grupo C-O-C, isto

comprova tanto a formação de um filme de quitosana sobre o PEUAPM como também que houve uma interação nas referentes bandas. além de confirmar os resultados obtidos do DRX.

Figura 20 - FTIR para os compósitos de PEUAPM/Quitosana nas diferentes condições de tratamento G1

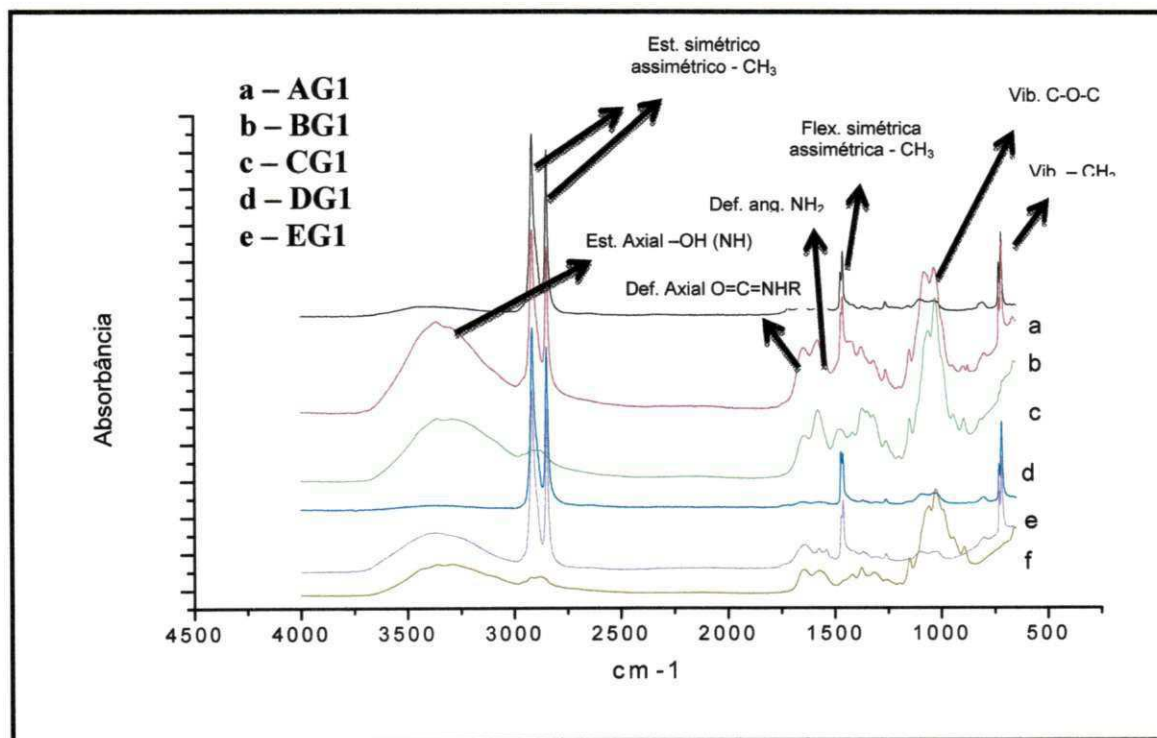
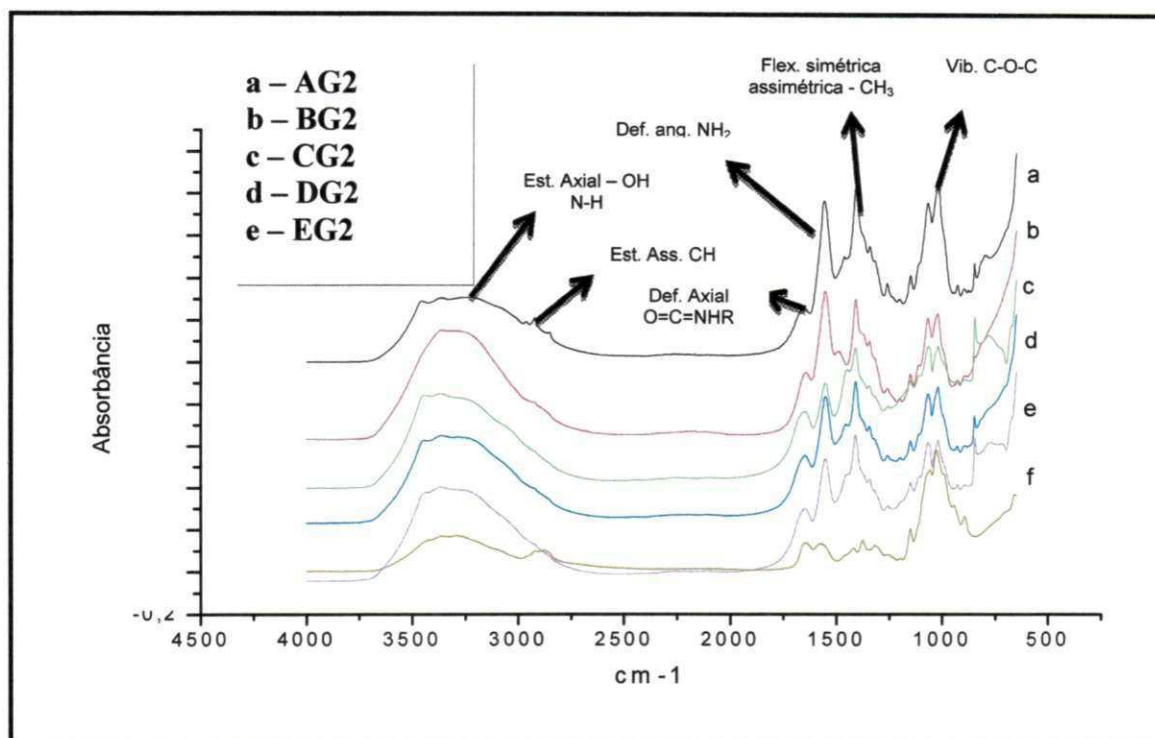


Figura 21 - FTIR para os compósitos de PEUAPM/Quitosana na diferentes condições de tratamento G2



5.1.3 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato

Na química de polímeros, esta técnica é utilizada para observar possíveis modificações de superfície em função do tratamento empregado. Costa e colaboradores, por exemplo, utilizaram medidas de ângulo de contato para observar a modificação da superfície de polietileno de baixa densidade (PEBD) tratado com permanganato de potássio. Eles observaram que as superfícies modificadas têm maior interação com a água e, conseqüentemente, apresentam menor ângulo de contato (COSTA, et al., 1989).

As análises de ângulo de contato foram efetuadas com o gotejamento de água deionizada na superfície do PEUAPM, com posterior análise das medidas dos ângulos formados pela gota de água, com software próprio do Grupo de Biomateriais. As modificações das propriedades superficiais como molhabilidade, biocompatibilidade, adesão celular, diferenciação celular, etc. estão sempre relacionadas com medidas de ângulo de contato. Desse modo, medidas de ângulo de contato têm sido amplamente usadas para monitorar propriedades superficiais, tais como, tensão superficial crítica, componentes

dispersivas e polares da energia superficial livre, interações ácido-base na superfície, cristalinidade superficial, orientação superficial dos grupos funcionais, rugosidade superficial, contaminação superficial e molhabilidade (BEAKE et al., 1998).

Por meio da medida de ângulo de contato (θ) entre o substrato e água pode-se avaliar o caráter hidrofílico da superfície das placas de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais e dos compósitos de PEUAPM/Quitosana obtido pelos dois métodos de preparação. A Figura 22 mostra as medidas de ângulo de contato para as amostras de PEUAPM nos diferentes tratamentos de modificação de superfície, observa-se uma diminuição do ângulo de contato na sequencia (A>B>C>D>E), ou seja, uma mudança do caráter predominantemente hidrofóbico, como na amostra A apresentando-se hidrofóbica (possui menor molhabilidade) onde, pode-se perceber que de acordo com o tratamento superficial essa molhabilidade foi aumentada, sendo a amostra E a que apresentou maior caráter hidrofílico. Estes resultados comprovam a modificação da superfície e o efeito do ataque químico com o peróxido de hidrogênio provocando a oxidação da superfície e o efeito do lixamento aumentando a rugosidade e conseqüentemente o aumento da área superficial. A combinação desses dois tratamentos superficiais obtiveram melhores resultados e também confirmam os resultados obtidos para o DRX e FTIX das amostras. A Tabela 10 mostra os valores para os ângulos de contato e o desvio padrão.

Figura 22 - Medidas de ângulo de contato para as amostras de PEUAPM nos diferentes tratamentos

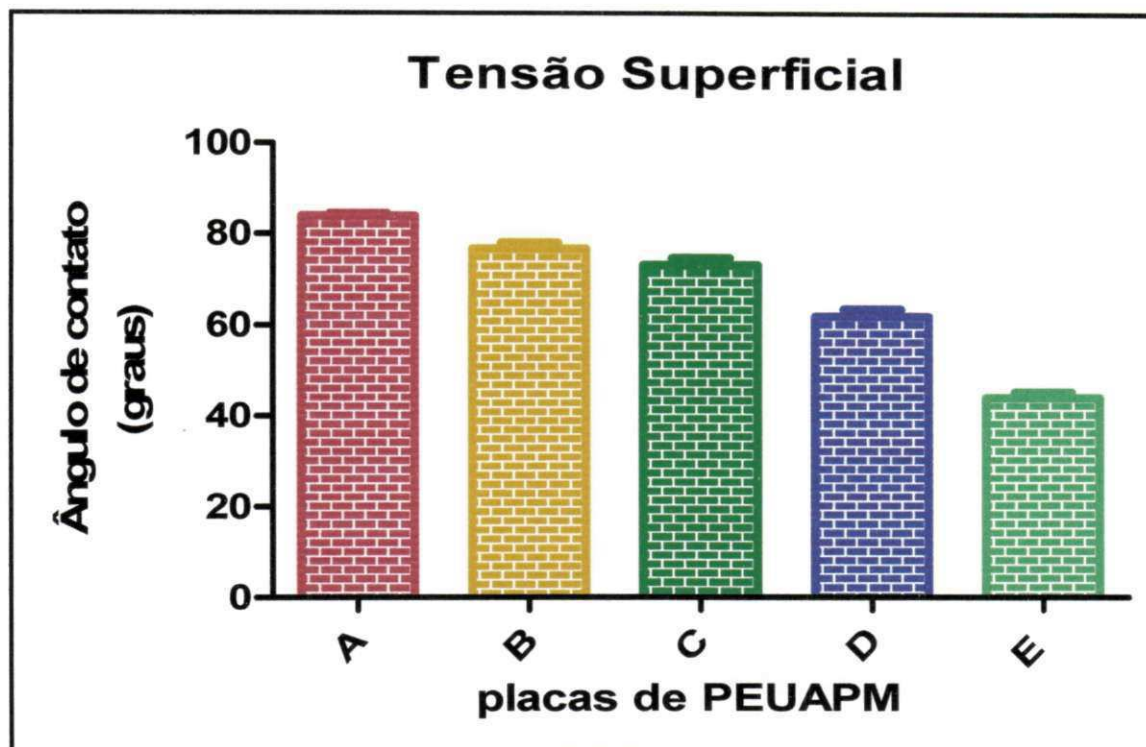


Tabela 10 - Medidas do angulo de contato para as amostras de PEUAPM nos variados tratamentos

	A	B	C	D	E
Média do ângulo	83,91	76,63	73,12	61,92	44,04
Desvio padrão	1,400	3,342	3,609	3,873	3,036
Erro estatístico	0,5717	1,364	1,473	1,581	1,239

5.1.5 Microscopia Ótica (MO)

Pode-se observar nas Figuras 23 e 24 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 nas com o tratamento químico com o peróxido de hidrogênio por 24h e 48h uma superfície plana com a presença de algumas ranhuras e poros, não foi verificado alteração da superfície pela oxidação, nas amostras de PEUAPM com o tratamento físico e químico a superfície apresentaram rugosidade e o tempo de exposição ao peróxido de hidrogênio não provocaram alteração deste perfil.

Estes resultados comprovam os efeitos nos resultados obtidos no DRX, FTIR e no ângulo de contato das amostras.

Figura 23 - Micrografia ótica das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X

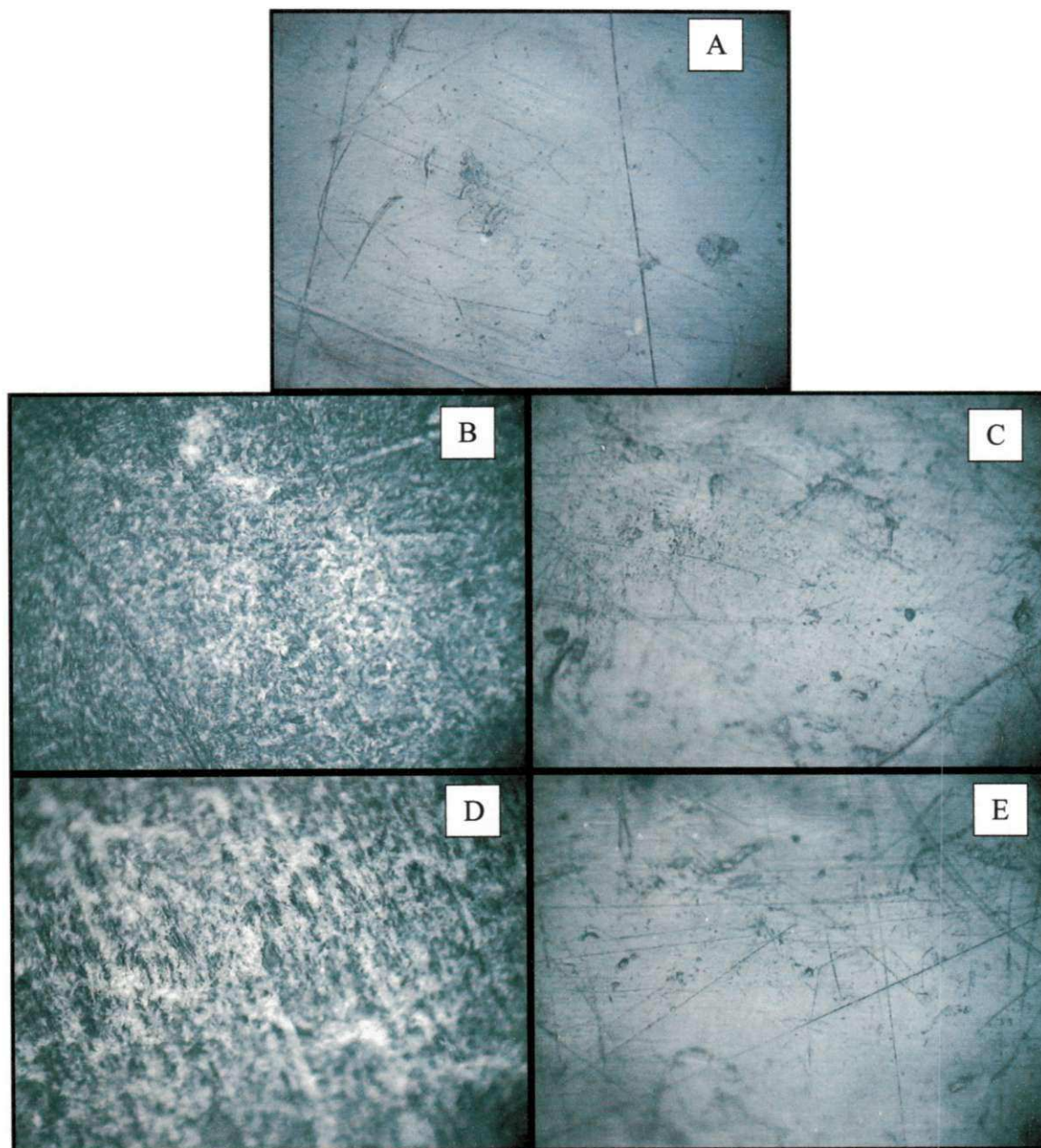
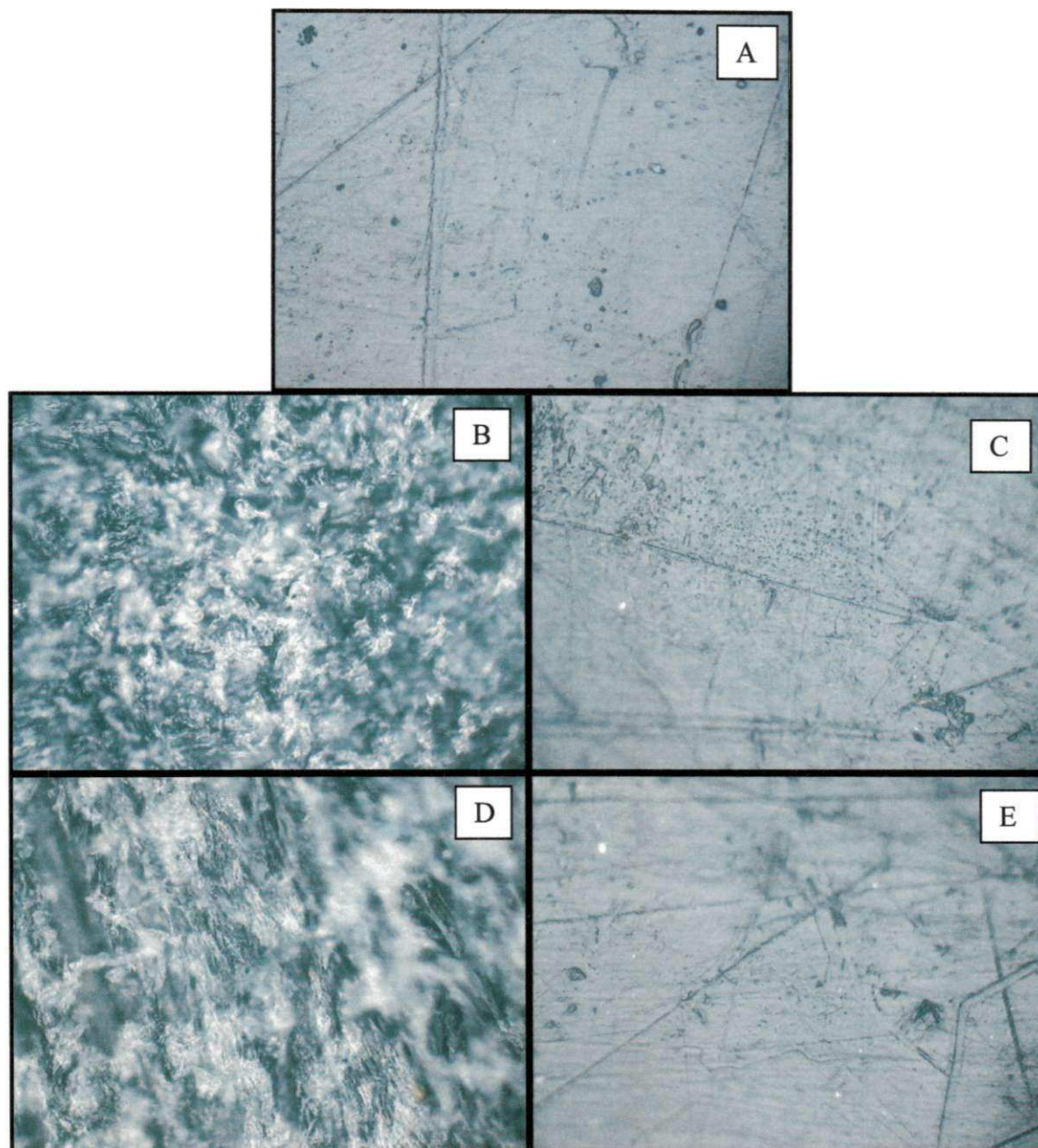


Figura 24 - Micrografia óticas das amostras de PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X



As micrografias óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana do grupo G1 Figuras 25 e 26 com aumentos de 350X e 1050X respectivamente, os compósitos preparados nas amostras de PEUAPM pelo tratamento químico com peróxido de hidrogênio por 24h e 48h verifica-se diminuição das ranhuras e poros presentes devido à formação do filme de quitosana na superfície do PEUAPM nas amostras com lixamento e ataque químico observa-se a uma superfície mais uniforme pela formação do filme de quitosana, mesmo assim, o filme de quitosana formado não faz o recobrimento total da superfície do

PEUAPM visualizado pelos poros e ranhuras que se mantêm visível nas micrografias. Também se constatou que o método de preparação que por ser um processo mais lento e devido a evaporação do solvente durante a formação do filme não propicia o recobrimento das placas de PEUAPM, tendo uma baixa interação da quitosana com o PEUAPM.

Figura 25 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G1 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X

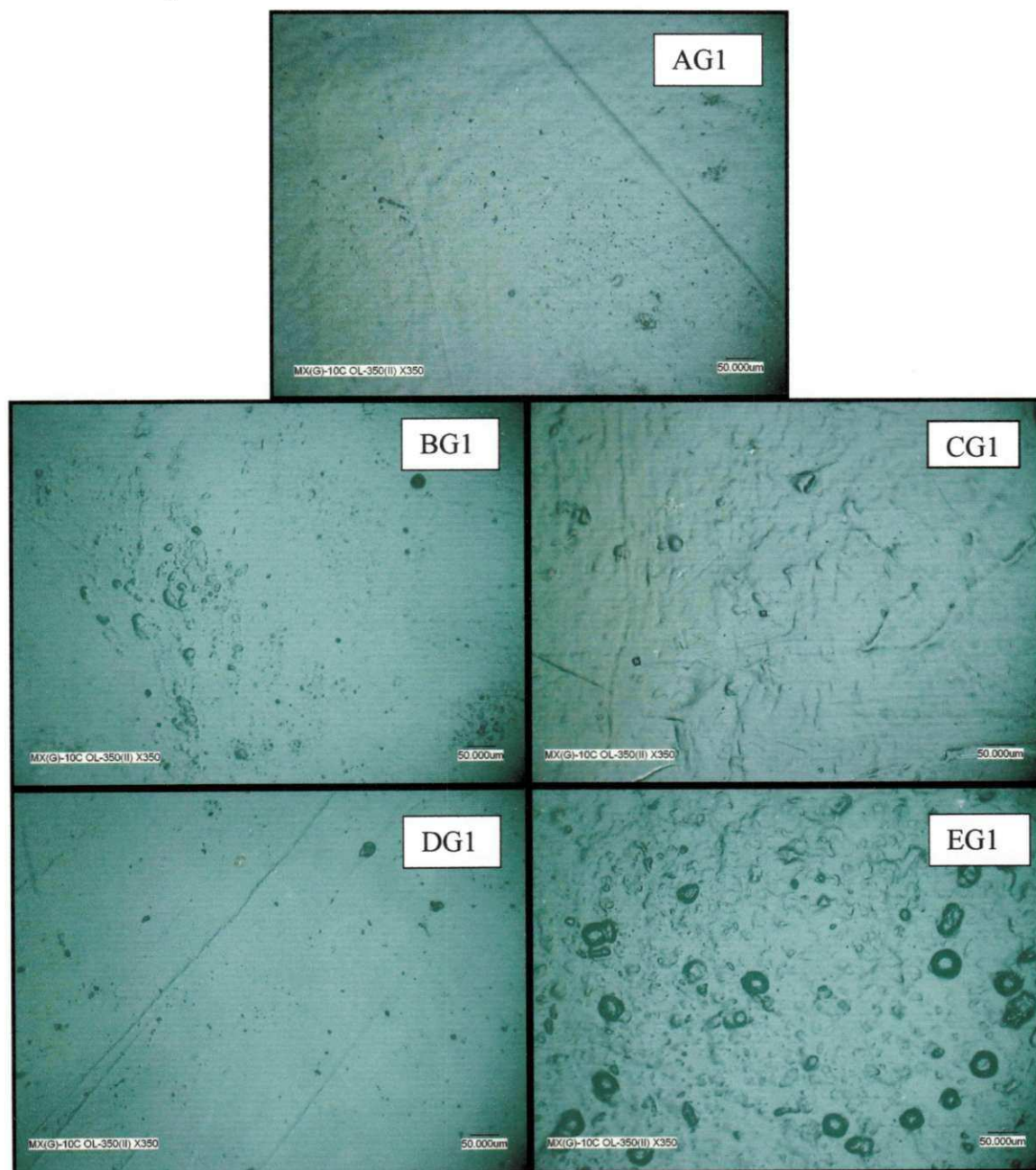
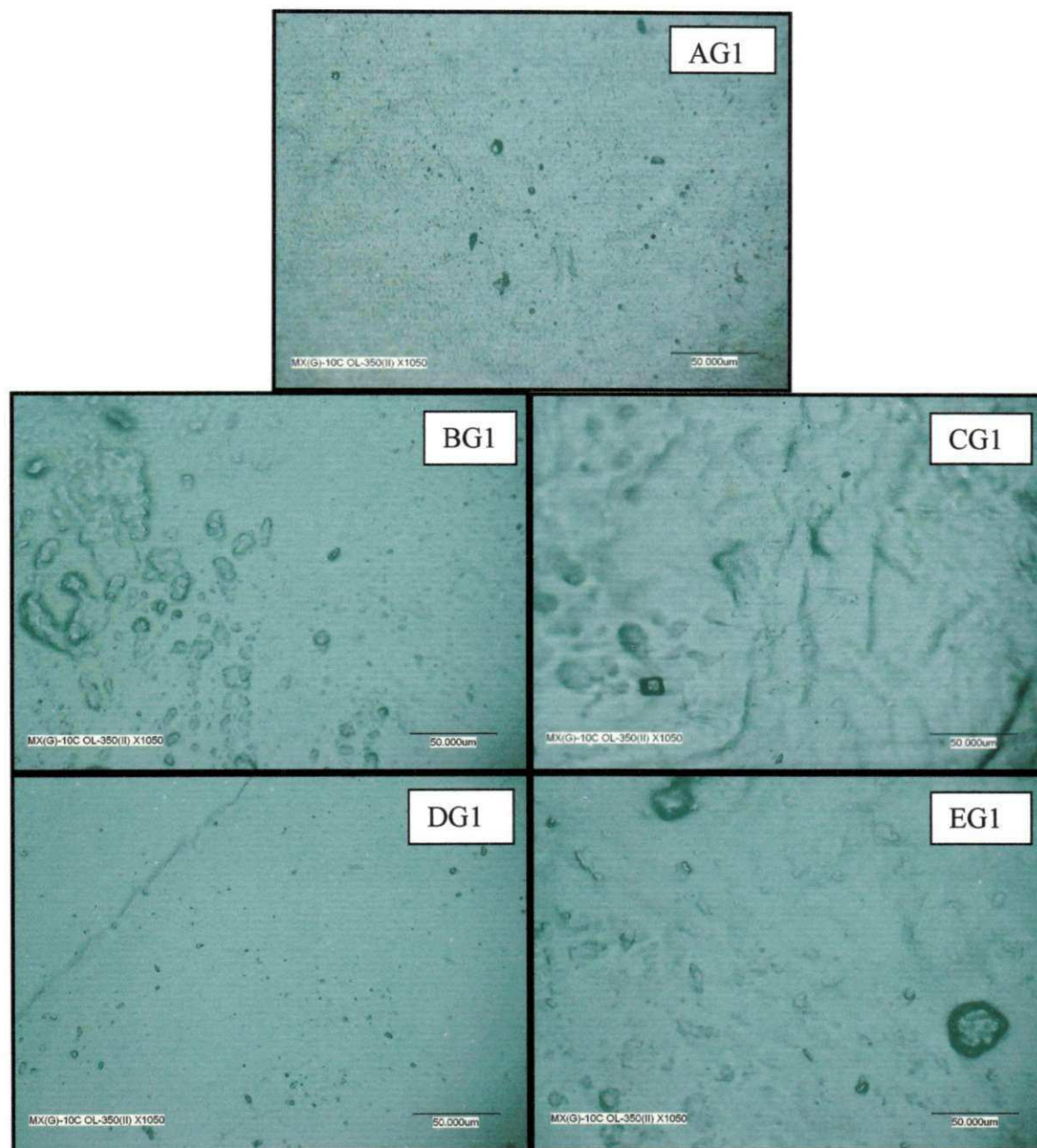


Figura 26 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G1 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X



Nas Figuras 27 e 28 as micrografias óticas dos compósitos obtidos pelo segundo método grupo G2 para os aumentos de 350X e 1050X respectivamente também se verifica a formação do filme sobre a superfície do PEUAPM, no entanto têm-se variações no forma do filme formado na placa de PEUAPM bruto e nas tratadas com os tratamentos superficiais. As tratadas com peróxido de hidrogênio observa-se uma superfície rugosa da deposição da quitosana na superfície do PEUAPM que apresenta uma superfície lisa. Enquanto que nas placas de PEUAPM com tratamento químico e físico houve formação de um

filme liso da deposição da quitosana sobre a superfície do PEUAPM que se apresenta rugosa. Isto devido ao método de preparação sendo um procedimento rápido de formação do filme, que ocorre quando se mergulha as placas com solução de quitosana no hidróxido de sódio provocado uma formação brusca da quitosana nas amostras de PEUAPM.

Figura 27 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G2 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 350X

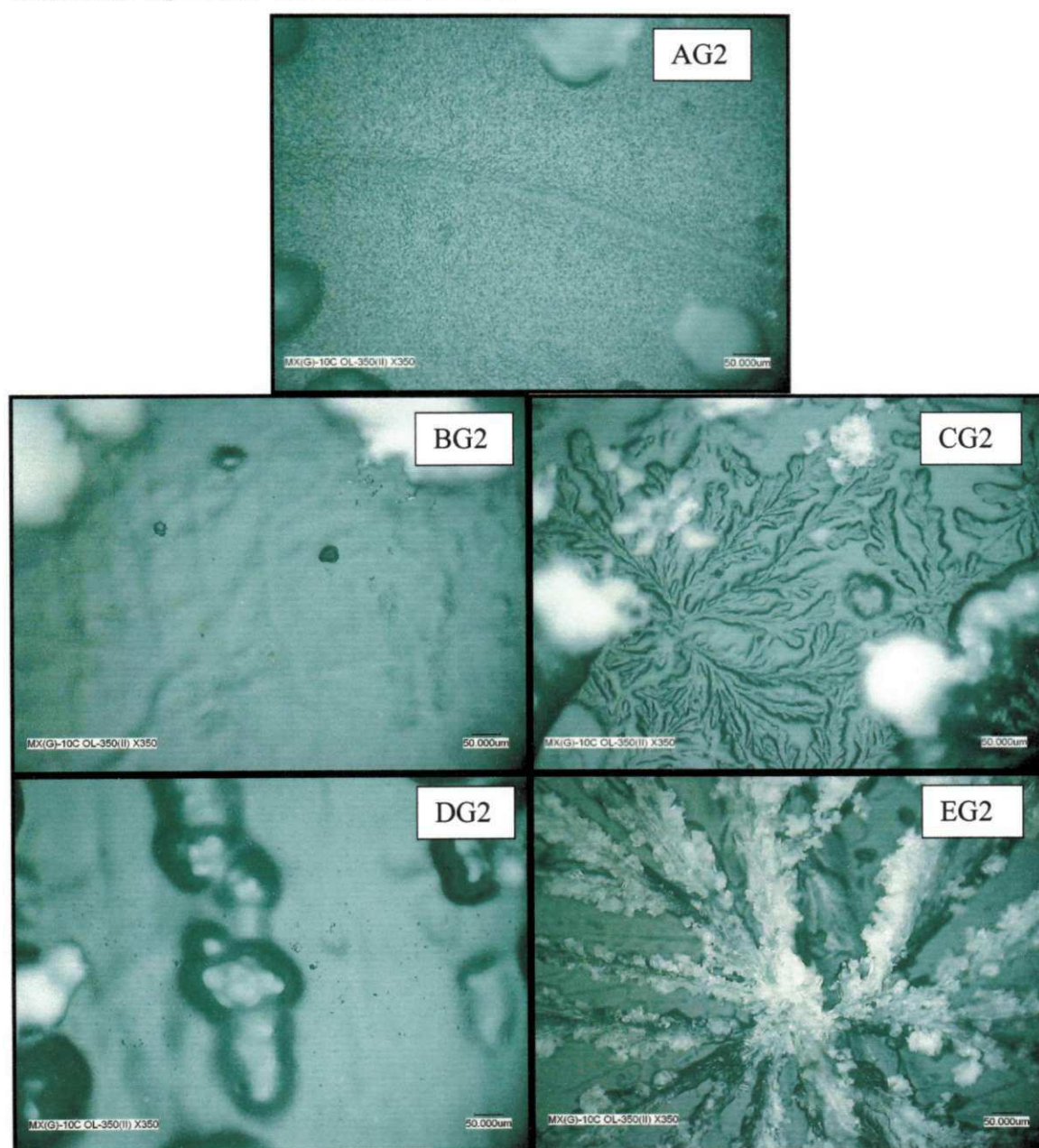
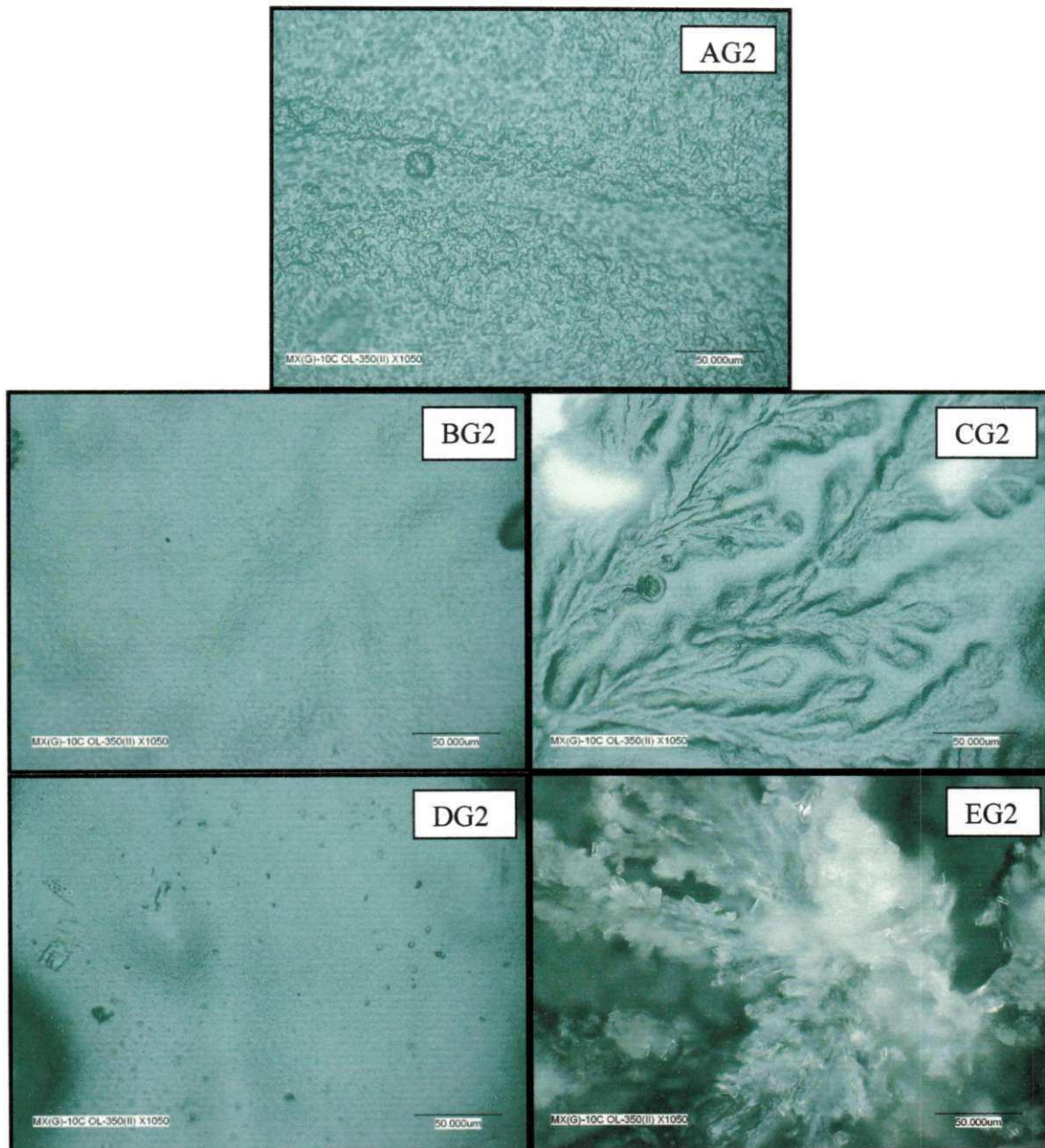


Figura 28 - Micrografia óticas dos compósitos de PEUAPM/Quitosana grupo G2 nos diferentes tratamentos superficiais com aumento de 1050X



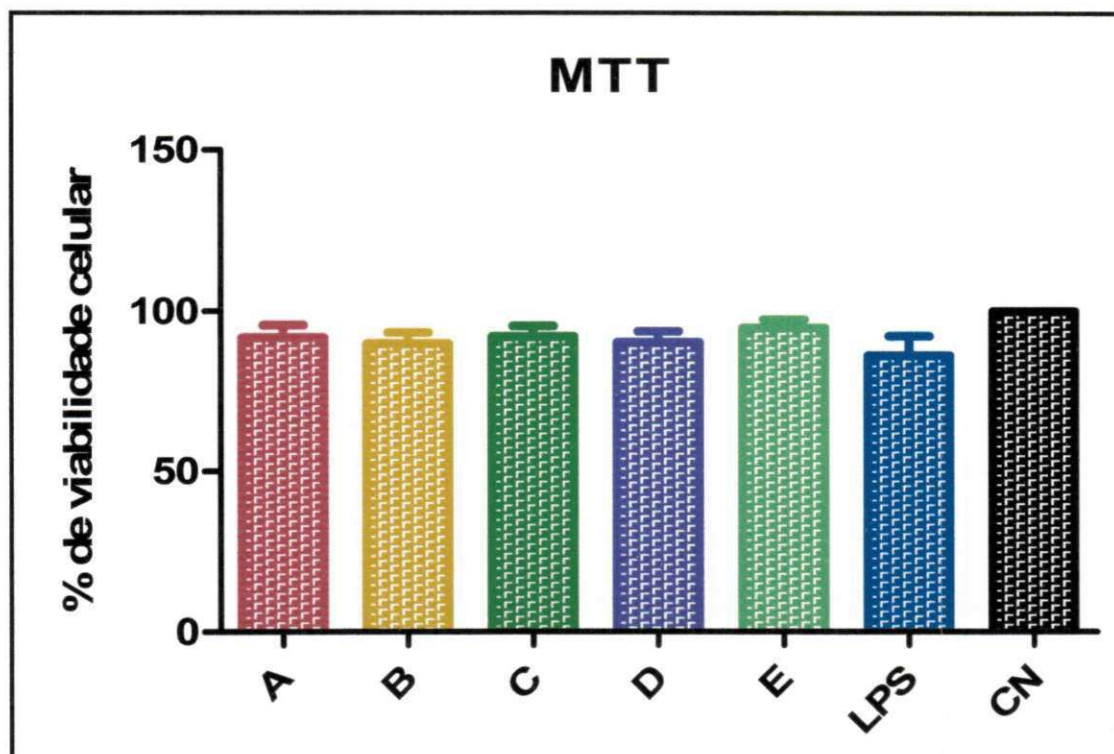
5.2 CARACTERIZAÇÕES BIOLÓGICAS

5.2.1 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos

Este ensaio teve o objetivo de avaliar a viabilidade das células diante do biomaterial produzido, para avaliar seu uso em organismos vivos.

Todas as placas de PEUAPM com as diferentes variações do tratamento superficial apresentaram uma viabilidade de celular acima de 90 % (Figura 29).

Figura 29 - Viabilidade de macrófagos de camundongos Swis na presença do PEUAPM. A – PEUAPM, B – PEUAPM 24h, C – PEUAPM 24h + L, D – PEUAPM 48h, E – PEUAPM 48h + L, LPS – controle positivo, CN – controle negativo



As células em meio de cultura (RPMI-16400) foram utilizadas como controle, equivalendo a 100 % de viabilidade e estão representadas na última coluna (CN=controle negativo). Os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão de 10 animais e 3 placas de PEUAPM para cada composição por animal.

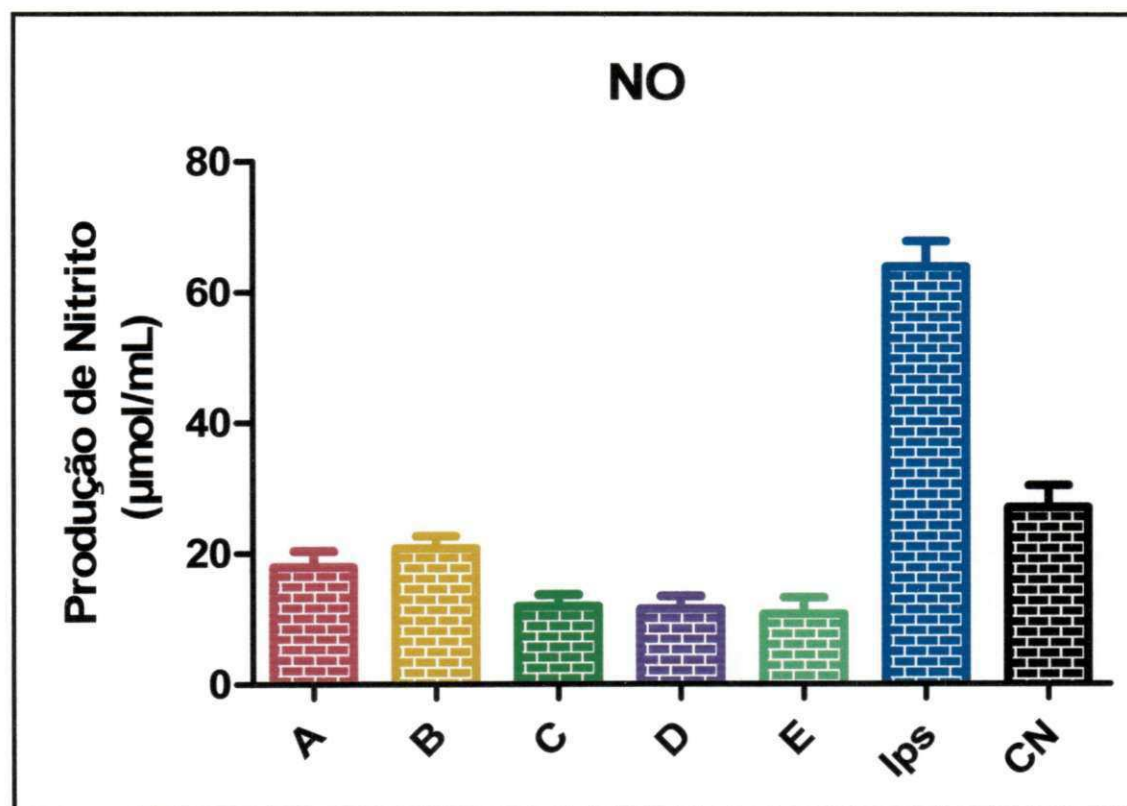
Os resultados observados na Figura 29 mostram que todas as placas de PEUAPM bruto e com as modificações superficiais analisadas neste

experimento apresentaram-se viáveis para serem utilizadas como biomaterial, pois todos os valores obtidos apresentam-se acima de 90% e foram confirmados pelo ensaio de determinação da produção de óxido nítrico.

5.2.2 Determinação da Produção de Óxido Nítrico

A produção de óxido nítrico pelos macrófagos a partir da exposição as placas de PEUAPM bruto e com os tratamentos superficiais testadas situou-se de 20 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ que são considerados valores positivos. A Figura 30 ilustra a produção de óxido nítrico.

Figura 30 - Produção de óxido nítrico por macrófagos de camundongos Swis na presença do PEUAPM. A – PEUAPM, B – PEUAPM 24h, C – PEUAPM 24h + L, D – PEUAPM 48h, E – PEUAPM 48h + L, LPS – controle positivo, CN – controle negativo



Como pode ser observado na Figura 30, as placas de PEUAPM bruto e com os diferentes tratamentos superficiais apresentaram valores abaixo do grupo controle, o que é indicativo de uma ação anti-inflamatória (LIMA, 2010) confirmando a não toxicidade das placas com e sem tratamento superficial, o que indica que a utilização de peróxido de hidrogênio e o lixamento para

modificação da superfície não altera sua biocompatibilidade corroborando com os resultados obtidos no ensaio de viabilidade celular.

6 CONCLUSÕES

Os tratamentos superficiais por lixamento e por peróxido de hidrogênio utilizado para modificar a superfície do PEUAPM estabeleceram condições físico-químicas na superfície do PEUAPM para formação do compósito de superfície. As caracterizações biológicas comprovam que os tratamentos superficiais utilizado no PEUAPM não comprometeram a viabilidade celular do PEUAPM, sendo possível sua utilização para modificar a superfície do polímero.

Para obtenção dos compósitos de PEUAPM/Quitosana foram desenvolvidos dois princípios: um por evaporação do solvente sobre as placas de PEUAPM em estufa e outro por imersão das placas de PEUAPM na solução de quitosana seguido de imersão no hidróxido de sódio, que demonstraram condições físico-químicas para formação dos compósitos.

Correlacionando as propriedades do compósito com as propriedades morfológicas e químicas da quitosana e do PEUAPM verificam-se que: os DRX dos compósitos apresentaram inibição dos picos característicos do PEUAPM para ambos os métodos de obtenção; os FTIR para os compósitos obtidos pelo método de evaporação constatou espectros característicos da quitosana e do PEUAPM e nos preparados por imersão constatou espectros característicos da quitosana com intensificação dos espectros; no MO observa-se a formação do filme de quitosana sobre o PEUAPM.

A caracterização da superfície do PEUAPM com os diferentes tratamentos superficiais verifica-se que tanto o tratamento químico como o físico alterar a molhabilidade do PEUAPM, melhorando a interação da quitosana no PEUAPM.

Concluindo assim que o tratamento superficial pode ser utilizado para modificar a superfície do PEUAPM, tendo como melhor resultado o tratamento físico-químico, ou seja, o lixamento associado ao tratamento químico com o peróxido de hidrogênio por 48h se obtém a maior molhabilidade e interação da quitosana no PEUAPM e o método de preparação para produção do compósito de PEUAPM/Quitosana por imersão foi o mais promissor.

7 REFERÊNCIAS

ACQUARULO, L. A. JR.; O'NEIL, C. J.; & NILAJKAR, A. S. Lubricious compounds for biomedical applications using hydrophilic polymers. **World Intellectual Property Organization**. Switzerland, 2006.

ADAMSON, A. W.. Physical Chemistry of Surfaces. **Fifth Edition, Chapter IV – Copyright by John Wiley & Sons, Inc.** New York, 1990.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo. Manole 2007.

ALMEIDA, T.L. **Desenvolvimento de membrana composta de pval e quitosana compatível com o sistema dermo-epidérmico**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009.

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.

ASHBY, M.F. Criteria for Selection the Components of Composites. **Acta. Metall. Mater.** 1993.

ASSIS, A.S et al. Bioconversão de resíduos de camarão *litopenaeus vannamei* para produção de biofilme de quitosana. **Revista Ibero americana de Polímeros**. 2008.

BARBOSA, R. C. In: **Compósitos quitosana/carbonato de cálcio para utilização em cânulas de fístula ruminal**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2011.

BEAKE, B.D.; LING, J. S. G.; LEGGETT, G. J. Correlation of friction, adhesion, wettability and surface chemistry after argon plasma treatment of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Materials Chemistry**, Manchester. 1998.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J.M.; FELT, O.; GURNY, R. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. 2004.

BLACK, J., HASTINGS. G. **Handbook of Biomaterial Properties**. London. Chapman & Hall. 1998.

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**. 2007.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M.C. **Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos**. Polímero. 2001.

BURKARTER, E. **Construção de imagens por padrões Hidrofóbicos/Hidrofílico**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná. Paraná. 2006.

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.

CARNEVAROLO, Jr. S.V. **Ciência dos Polímeros**. 1 ed. São Paulo. Artliber. 2004.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed. São Paulo. LTC. 2007.

CAMPANA, S.P.; SIGNINI, R. Efeitos de aditivos na desacetilação de quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2001.

COSTA, L.; BRACCO, P.; PREVER, B. D. E. M.; LUDA, M. P. **Oxidation and stabilization of orthopaedic UHMWPE**. Disponível em: <<http://www.uhmwpe.unito.it/web3/Costa.pdf>>. Acesso em: 3 nov. 2003.

COSTA, R. A.; GONÇALVES, M. C.; OLIVEIRA, G.; RUBIRA, A. F.; GALEMBECK, F. Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate. **Journal of Applied Polymer Science**. 1989.

COSTA, T.H.C. I; FEITOR, M.C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Revista Matéria**. 2008.

COSTA, L. et al. Oxidation and stabilization of orthopedic UHMWPE. Disponível em: <<http://www.uhmwpe.unito.it/web3/Costa.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2009.

COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., MARIA, L.C.S. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. Polímeros. 2003.

CRAVEIRO, A.A.; CRAVEIRO, A.C. e QUEIROZ, D.C. **Quitosana – A fibra do futuro**. Padetec. 1999.

DALLAN, P.R.M. **Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração da Pele**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas. 2005.

DESMET, T.; MORENT, R.; DE GEYTER, N.; LEYS, C.; SCHACHT, E. & DUBRUEL, P. **Biomacromolecules**. 2009.

DORAI, R. & KUSHNER, M. J. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 2003.

DOROZHKIN, S.V. **Calcium Orthophosphate – Based Biocomposites and Hybrid Biomaterials**. New York, Nova Science Publisher, Inc. 2010.

DUSEK, K.; DUSKOVA-SMRCKOVA, M. Network Structure Formation During Crosslinking of Organic Coating Systems. **Progress in Polymer Science**, 2000.

FERREIRA, J.P.M. **Tensão superficial – sua natureza e efeitos**. Química – Boletim da SPQ, 2004.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2007.

FIDÉLES, T. B. **Filmes reticulados de quitosana para aplicação como biomaterial**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia. Campina Grande. 2010.

FILHO, S.P.C. et al. Extração, estruturas e propriedades de α - e β - quitina. **Revista Química Nova**. 2007.

FOOK, M.V.L. **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra alto peso molecular para aplicação como biomaterial**. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara. 2005.

GESSER, H. D. A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle. **Journal of Chemical Education**. 2000.

HAO, L. & LAWRENCE, J. **Laser Surface Treatment of Bio-Implant Materials**. New Jersey. Wiley. 2005.

HEIN, S.; WANG, K.; STEVENS, W. F.; Chitosan composites for biomedical applications: States, Challenges and perspectives. **J. Mater. Sci. Technol.** 2008.

HENCH, L.L., WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific. 1994.

HOLLIDAY, E.L. **Composite Materials**. Elsevier, 1966.

KATTI, K.S. **Biomaterials in total joint replacement, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 2004.

KILIC, B.; AKSIT, A.C. & MUTLU, M. **International Journal of Clothing Science and Technology**. 2009.

KHOR, E.; LIMA, L.Y. **Implantable applications of chitin and chitosan**. **Biomaterials**. 2003.

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.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. **Química Nova**. 2006.

LIMA, R. S. C. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos: Quitosana/Insulina**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande. 2010.

MADHALLY, S. V. **Principles of Biomedical Engineering**. USA. Artech House. 2010.

MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo. Edgard Blucher LTDA. 2001.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução á Polímeros**. 2 ed. São Paulo. Edgard Blucher Ltda. 2004.

MANSUR, H. S. Cap. 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais. In: ORÉFICE, Rodrigo; MANSUR, Herman; PEREIRA, Marivalda. (Org.). **Biomateriais: fundamentos e aplicação**. Rio de Janeiro. 2005.

MATHIAS, I. **Funcionalização do PEUAMM com Anidrido Maleico via Moagem de Alta Energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2010.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**. 1983.

MUNARO, M., **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.

NETO, R.S. et al. Biomateriais à base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura. **Revista de Odontologia da UNESP**. 2008.

NEWAY, B. **The influence of morphology on the transport and mechanical properties of polyethylene**. Thesi (Doctor in Fibre and Polymer Technology) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2003.

NIELD, S. A.; TZOGANAKIS, C.; BUDMAN, H. M. Chemical Modification of Low Density Polyethylene Through Reactive Extrudion: Part I: Process Development and Product Characterization". **Advances in Polymer Technology**, 2000.

O'BRIEN, W.J; RYGE. G. **Materiais dentários**. 1 ed. Rio de Janeiro. Interamericana. 1981.

OLLEY, R. H.; HOSIER, I. L.; BASSETT, D. C.; SMITH, N. G. On morphology of consolidated UHMWPE resin in hip cups. **Biomaterials**. 1999.

OLIVEIRA, S.M. et al. Engineering Endochondral Bone: *In Vivo* Studies. **Tissue Eng. Part A**, 2009.

ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica. 2006.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades**. Hemus livraria. 2000.

PARK, J. B. & LAKES, R. S. **Biomaterials an introduction**. New York. Plenum Press. 1992.

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

PASCHOAL, A. L. **O nitreto de titânio: uma alternativa contra a corrosão de metais implantáveis**. Primeira Página, São Carlos. 2000.

PONCIANO, J. J. In: **Desenvolvimento de membranas bioabsorvíveis com variado nível de orientação molecular para aplicação como biomaterial**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia. Campina Grande, 2010.

FERREIRA, Flavio Cid Muniz. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2007.

PEREIRA, F. S. G. **Polímeros fundamentos científicos e tecnológicos**. Instituto federal de educação. Ciência e Tecnologia de Pernambuco. Recife. 2009.

POLIETILENO. Disponível em:
http://www.braskem.com.br/site/porta1_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/UTEC.pdf. Acesso em 08 de novembro de 2010.

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.

REIS, M. C. **Introdução aos Materiais Plásticos**. Acesso: <WWW.cenne.com.br> em 04/03/2012, 2012.

ROBERTS, G. A. F.; Chitin Chemistry, **Mac Millan Press**. Ltd: London, 1992.

ROCHA, M. F. G; MANSUR, H. S. Caracterização microestrutural e espectroscópica do UHMWPE utilizado como polímero de suporte para prótese total de joelho. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros - 9º CBPol, Campina Grande-PB. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros - 9º CBPol**, Campina Grande, 2007.

SANTOS, C.; SEABRA, P.; VELEIRINHO, B.; DELGADILLO, I.; SILVA, J.A.L. Acetylation and molecular mass effect on barrier and mechanical properties of shortfin squid chitosan membranes. **European Polymer Journal**. 2006.

SEAL, B. L.; OTERO, T. C.; PANITCH, A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration - review. **Mat. Science and Engineering**. 2001.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. 2002.

SENEL, S.; McCLURE., S.J. Potential application of chitosan in veterinary medicine. **Advanced, Drug Delivery Reviews**. 2004.

SHENG, E.; SUTHERLAND, I.; BREWIS, D. M.; HEATH, R. J. & BRADLEY, R. H. **Journal of Materials Chemistry**. 1994.

SILVA, H.S.R.C. SANTOS, K.S.C.R.; FERREIRA, E.I. **Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços**. Química nova. 2006.

SIMTH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. New York: CRC Press. 2005.

SMITH, W.F., "Principios de Ciencia e Engenharia dos Materiais", 2^oed. **McGraw-Hill**, 1993

STAMFORD, T.C.M. **Produção, caracterização e atuação anticariogênica de quitosana extraída de Cunninghamella Elegans UCP 542**. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas), Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – Recife. 2006.

SOUZA, M.A de.; MASSI, M.; PESSOA, R.S. Estudo das alterações superficiais de filmes de DLC promovidas pelo processo de corrosão por plasma. **Anais do 12^o Encontro de Iniciação Científica e Pós-graduação do ITA**. 2006.

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**. 2006.

UENO, H. et al. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. **Advanced Drug Delivery Reviews**. 2001.

URAGAMI T.; TOKURA S, (eds.) **Material Science of Chitin and Chitosan**, Japan: Kodansha Ltd., Springer, 2006.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Amsterdam. Elsevier Science. 1997.

VEDAPAR. Vedações Paraná Ltda. Disponível em: <http://www.vedapar.com.br/sitemap.html>. Acesso em 26 de novembro de 2010.

VLACK, LAWRENCE H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. EDGARD BLUCHER LTDA, 1970.

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.

WAUGH, D. G.; LAWRENCE, J.; WALTON, C. D. & ZAKARIA, R.B. **Optics & Laser Technology**. 2010.

WIKIPEDIA. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Goni%C3%B4metro>> Acesso em 03 de abril de 2012.

WONG, J.Y., BRONZINO, J.D. **Biomaterials**. Boca Raton: CRC Press. 2007.

YASZEMSKI, D.J., TRANTOLO, K., LEWANDROWSK, V.H., DAVID, E.A., DONALD, L.W. **Biomaterials in orthopedics**. New York: Marcel Dekker. 2004.

ZHAO, Y., LUO, Y., JIANG, B. **Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene**. J. Appl. Polym. Sci. 1993.