

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LUDMILLA MAGALHÃES SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO
COMPÓSITO BIOATIVO PVDF-HAp COM POTENCIAL
PARA IMPLANTE ÓSSEO**

Orientador: Valdirlei Fernandes Freitas
Coorientador: Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Novembro/2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LUDMILLA MAGALHÃES SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO
COMPÓSITO BIOATIVO PVDF-HAp COM POTENCIAL
PARA IMPLANTE ÓSSEO**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Valdirlei Fernandes Freitas
Coorientador: Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Novembro/2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S586p Silva, Ludmilla Magalhães
Preparação e caracterizações Físicas do compósito bioativo PVDF-HAp com potencial para implante ósseo/ . -- Maringá, 2015.
100 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas.
Coorientador: Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Composto PVDF-HAp. 2. Implante ósseo. 3. Biomaterial. 4. Bioatividade. I. Freitas, Valdirlei Fernandes, orient. II. Santos, Ivair Aparecido dos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 22. ED.530.413

JLM-001647

Dedico essa conquista ao meu amado filho Luiz Henrique Magalhães de Moraes que é a minha maior motivação

AGRADECIMENTOS

Arriscaria me, a dizer que é chegado um dos momentos mais difíceis e feliz do mestrado, os agradecimentos. Digo isso pois, com que palavras agradecer as pessoas tão especiais que passaram, ou que ainda estão junto a mim nessa jornada e que contribuíram e/ou contribuem de forma direta ou indireta para a minha formação? Com tamanha dificuldade ousarei agradecer de modo sucinto a essas pessoas....

Ao Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas pela confiança, grande paciência, incentivo, pela intensa dedicação com a qual me orientou e por dividir grande parte de seu conhecimento.

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos por ter confiado em mim para fazer parte do grupo GDDM, pela compreensão e grande ajuda.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica pela amizade e ajuda com o programa vesta.

Ao Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand por dividir comigo seu conhecimento e sua enorme experiência no dia-a-dia do laboratório.

A Prof. Dra. Taiana G. Moretti Bonadio pelos ensinamentos com SBF e sugestões ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Gustavo S. Dias que sempre chegou na hora certa com auxílios.

A Msc Jaciele Marcia Rosso pelos primeiros ensinamentos no laboratório.

Ao colega Daniel M. Silva pela ajuda com as medidas no sonelastic.

Aos colegas do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM), pelo apoio, amizade e tolerância durante a realização do trabalho.

Ao Msc Robson F. Muniz pela a ajuda com as medidas de microdureza Vickers, apresentação do Mendeley e pela ajuda com o origin.

A Dra. Giselly dos Santos B. pela ajuda para cortar todas as amostras.

A secretária da Pós-Graduação em Física (PFI) Mônica dos Santos M. Loiola pela cordialidade e profissionalismo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME/LNNano/CNPEM) pelo suporte técnico durante as análises por microscopia eletrônica.

A CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

As colegas Adriane do Nascimento, Camilla Y. L. Ogawa e aos colegas Rafael F. Ferreira e Odair G. de Oliveira pelas horas e horas de estudo e descontração.

Aos demais amigos e amigas da UEM que não tiveram os nomes mencionados aqui,

mais que nem por isso deixo de expressar a minha gratidão pela força durante o mestrado.

Aos amigos de Goiás em especial a Caroline Prado Brignone e ao Prof. Dr. Raphael de Oliveira Garcia os quais sempre me ajudaram e torcem pelo meu sucesso de um modo geral.

Aos amigos “Forasteiros” que no decorrer dessa caminhada sempre me apoiaram.

A minha família, que não pecarei em colocar nomes pois todos são especiais e cada um colaborou de alguma forma com grande incentivo no decorrer da minha formação pessoal e acadêmica.

Ao meu esposo quase Dr. Flávio Gomes de Moraes e ao meu filho Luiz Henrique Magalhães de Moraes pela compreensão, incentivo, companheirismo e muita paciência nos momentos difíceis em resumo por todo o amor.....

A Deus pela minha vida, pela minha família, pela minha saúde, pela oportunidade de mais uma conquista e por colocar em meu caminho pessoas tão especiais.

Muito obrigado!

“Basta ser sincero e desejar profundo, você será capaz de sacudir o mundo...”
Raul Seixas na música Tente Outra Vez

Sumário

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO	xiii
CAPÍTULO 1	15
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Objetivos	17
CAPÍTULO 2	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1. Biomateriais	18
2.2. Materiais Cerâmicos.....	21
2.2.1. Hidroxiapatita (HAp).....	23
2.2.2. Fosfato tricálcico na fase β (β -TCP)	25
2.3. Materiais Poliméricos	27
2.3.1. Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)	27
2.3.2. Fase α do poli (fluoreto de vinilideno).....	28
2.3.3. Fase β do poli (fluoreto de vinilideno).....	29
2.3.4. Fase γ do poli (fluoreto de vinilideno)	30
2.3.5. Fase δ do poli (fluoreto de vinilideno).....	31
2.4. Piezeletricidade.....	32
2.5. Materiais Compósitos	34
2.6. Tecido Ósseo.....	35
CAPÍTULO 3	36
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
3.1. Moagem.....	36
3.2. Sinterização	37

3.3. Difração de Raios X (DRX).....	38
3.4. Ensaio Mecânico de Microdureza Vickers	40
3.5. Técnica de Excitação por Impulso	44
3.6. Técnica para Medir a Densidade e Obter a Porosidade	47
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
3.8. Teste Mecânico de Resistência à Compressão Axial.....	49
CAPÍTULO 4	51
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
4.1. Obtenção dos Precursores.....	51
4.1.1. Preparação e sinterização dos compósitos	51
4.2. Difração de Raios X (DRX).....	53
4.3. Medidas de Microdureza Vickers	53
4.4. Técnica de Excitação por Impulso	54
4.5. Técnica para Medir a Densidade e a Porosidade.....	55
4.6. Obtenção do Fluido Corpóreo Simulado	56
4.7. Processo para Imersão de Amostras no Fluido Corpóreo Simulado..	58
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.9. Teste Mecânico de Resistência à Compressão Axial.....	60
CAPÍTULO 5	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1. Difração de Raios X.....	61
5.2. Microdureza Vickers	66
5.3. Técnica de Excitação por Impulso	68
5.4. Medida de Densidade Porosidade	72
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	75
5.6. Ensaio Mecânico de Resistência à Compressão Axial.....	87

<i>CAPÍTULO 6</i>	89
6. CONCLUSÕES	89
6.1. Perspectivas	90
REFERÊNCIAS	92

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.2.1: Célula unitária da estrutura cristalina da hidroxiapatita, construída no programa VESTA com base na referência [21]	23
Fig. 2.2.2: Célula unitária da estrutura cristalina da (β -TCP), construída no programa VESTA com base na referência [25]	25
Fig. 2.3.2: PVDF na fase α , com a representação da conformação molecular na ilustração acima e com a ilustração da célula unitária com momento dipolar (representado pelas setas) abaixo, retirada de Sencadas (2005) <i>apud</i> Rosso [32]	28
Fig. 2.3.3: PVDF na fase β , com a representação da conformação molecular na ilustração acima e com a ilustração da célula unitária com momento dipolar (representado pelas setas) abaixo, retirada de Sencadas (2005) <i>apud</i> Rosso [32]	29
Fig. 2.3.4: PVDF na fase γ , com a representação da conformação molecular, retirada de Sencadas (2005) <i>apud</i> Rosso [32]	30
Fig. 2.3.5: PVDF na fase δ , com a representação da conformação molecular na figura superior e da célula unitária na figura localizada na parte inferior da imagem, retirada de Sencadas (2005) <i>apud</i> Rosso [32]	31
Fig. 2.4.1: Representação esquemática da conversão de energia do efeito piezelétrico .	32
Fig. 2.4.2: Ilustração do efeito piezelétrico na estrutura do quartzo, adaptada da referência [50]	32
Fig. 3.1.1: Esquema do deslocamento das esferas dentro de um vaso de moagem de um moinho planetário, adaptado da referência [70]	36
Fig. 3.2.1: Processo de sinterização: (a) antes de iniciar a sinterização, (b) estágio inicial formação de “pescoços”, (c) estágio intermediário aumento do tamanho dos “pescoços” e (d) estágio final fechamento progressivo dos poros. Figura retirada e adaptada da referência [73].....	37
Fig. 3.3.1: Representação da Lei de Bragg com interferência construtiva, retirada da referência [67].....	38
Fig. 3.3.2: Funcionamento do difratômetro de raio X, adaptada da referência [59]	39
Fig. 3.3.3: Imagem ilustrativa de um difratograma de raios X de um sólido cristalino, retirada da referência [59]	39
Fig. 3.4.1: Técnica de microdureza Vickers: impressão da indentação, retirada da referência [9]	40
Fig. 3.4.2: Pirâmide de base quadrada: (a) aberta composta de 4 triângulos isósceles, (b) destaque para o ângulo de 136° entre as faces opostas da pirâmide e (c) triângulo retirado da pirâmide com ângulo de 68°	41

Fig. 3.5.1: Esquema básico dos equipamentos da técnica de excitação por impulso, retirada da referência [75].....	43
Fig. 3.7.1: Princípio de funcionamento do MEV, adaptada da referência [62].....	47
Fig. 3.8.1: Ilustração do ensaio mecânico de compressão retirado e adaptado da referência [10]	49
Fig. 4.3.1: Impressão da indentação Vickers na amostra de composição (0,4 HA β -0,6 PVDF) sinterizada a 170°C.....	53
Fig. 4.5.1: Suporte para medir a densidade dos precursores e das amostras sinterizadas a 170°C e 190°C, com a composição de 20, 40, 60 e 80% de HA β . (a) Bandeja para encaixar as amostras e (b) sistema para manter as amostras em vácuo	55
Fig. 4.6.1: Recipiente e utensílios necessários para preparar SBF, retirada e adaptada da referência [9].....	56
Fig. 4.8.1: Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução SEM-FEG HR (FEI Inspect F50), pertencente ao LNNano.....	58
Fig. 4.8.2: Acessório para fraturar amostras, para análise de fratura e superfície no MEV imagem, retirada da referência [9].....	59
Fig. 5.1.1: Padrão de difração de raios X obtido para o composto PVDF, compactado e sinterizado a 170°C. Na parte superior da figura estão indicados os planos cristalográficos (hkl) referentes às fases cristalinas identificadas.....	61
Fig. 5.1.2: Difratoograma de raios X do precursor HA β , compactada e sinterizada 1100°C. Acima dos picos identificados, são destacados os respectivos índices de Miller (hkl)...	62
Fig. 5.1.3: Difratoograma de raios X dos compósitos (PVDF-HA β) na forma de pastilha sinterizado a 170°C. (a) Precursor PVDF, 170°C (b) Precursor HA β , 1100°C (c) 20% HA β -80% PVDF (d) 40% HA β -60% PVDF (e) 60% HA β -40% PVDF (f) 80% HA β -20% PVDF	63
Fig. 5.1.4: Difratoograma de raios X dos compósitos (PVDF-HA β) na forma de pastilha sinterizado a 190°C. (a) Precursor PVDF, 170°C (b) Precursor HA β , 1100°C (c) 20% HA β -80% PVDF (d) 40% HA β -60% PVDF (e) 60% HA β -40% PVDF (f) 80% HA β -20% PVDF	64
Fig. 5.2.1: Gráfico da microdureza Vickers dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β	66
Fig. 5.3.1: Gráfico do módulo de Young (GPa) dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β	68
Fig. 5.3.2: Gráfico do módulo de cisalhamento (GPa) dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β	69
Fig. 5.3.3: Gráfico do coeficiente de Poisson dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β	70

Fig. 5.4.1: Gráfico da densidade medida e da densidade teórica dos precursores PVDF e HA β e dos compósitos com 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita na composição, sinterizados a 170°C e 190°C.....72

Fig. 5.4.2: Gráfico da porosidade aberta dos compósitos sinterizados a 170°C e 190°C e dos precursores PVDF e HA β 74

Fig. 5.5.1: Imagens obtidas por MEV dos precursores PVDF e HA β . (a) Superfície rugosa do PVDF na seção transversal da fratura. (b) Destaque para possível camada formada no PVDF. (c) Imagem com a região selecionada para a análise do EDS na amostra de PVDF. (d) Espectro de EDS realizado na camada do PVDF. (e) Imagem da HA β na região central da amostra, onde ocorreu a fratura. (f) Perspectiva da região fraturada e da camada formada na superfície da HA β . (g) Imagem indicando a região da camada que foi realizado o EDS na HA β . (h) Espectro de EDS com os elementos constituintes da camada formada na HA β . As amostras foram imersas 7 dias em SBF77

Fig. 5.5.2: Imagens obtidas por MEV dos compostos de (PVDF-HA β) sinterizados a 170°C com diferentes concentrações. (a) e (b) imagens do composto (80%PVDF-20% HA β) na região fraturada e da camada formada na superfície. (c) e (d) MEV realizado em diferentes regiões da fratura do compósito (60% PVDF-40% HA β). (e) e (f) micrografias do composto (40% PVDF-60% HA β) na seção transversal na fratura. (g) e (h) microfotografia do composto (20%PVDF-80% HA β) da região fraturada em diferentes perspectivas. As amostras foram imersas 7 dias em SBF79

Fig. 5.5.3: Imagens obtidas por MEV dos compostos de (PVDF-HA β) sinterizados a 190°C. (a) e (b) imagens do composto (80%PVDF-20% HA β) na região fraturada. (c) e (d) MEV realizado em diferentes regiões da fratura na amostra (60% PVDF-40% HA β). (e) e (f) micrografias do composto (40% PVDF-60% HA β) na seção transversal na fratura. (g) e (h) micrografia do composto (20%PVDF-80% HA β) da região fraturada em diferentes perspectivas. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.....81

Fig. 5.5.4: (a), (c), (e) e (g) são as micrografias dos respectivos compostos com 20, 40, 60 e 80% de HA β , sinterizados a 170°C. (b), (d), (f) e (h) espectros de EDS referentes as amostras mencionadas, medidos na possível camada formada dentro da região destacada. As amostras foram imersas 7 dias em SBF83

Fig. 5.5.5: (a), (c), (e) e (g) micrografias das possíveis camadas formadas e (b), (d), (f) e (h) espectros medidos dentro das regiões selecionadas, referentes as amostras com 20, 40, 60 e 80% de HA β em sua composição, sinterizadas a 190°C. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.....85

LISTA DE TABELAS

Tab. 2.2.1: Cerâmicas de fosfato de cálcio com as respectivas fórmulas químicas e razão molar de (Ca/P), adaptada da referência [21]	21
Tab. 4.1.1: Pressão de compactação das amostras de HA β , PVDF e dos compósitos de 20, 40, 60 e 80% HA β em ambas as temperaturas de sinterização 170°C e 190°C.....	51
Tab. 4.1.2: configuração do processo de sinterização das amostras de HA β , PVDF, compósitos (grupo 1) que são as amostras que foram sinterizadas a 170°C e compósitos (grupo 2) que são as amostras que foram sinterizadas a 190°C, ambos os grupos com 20, 40, 60 e 80% de HA β na composição.....	52
Tab. 4.6.1: Reagentes para preparar SBF, retirada e adaptada da referência [87]	56
Tab. 5.2.1: Variação percentual da microdureza Vickers (VHv (%)) dos compostos sinterizados a 170 e 190°C na proporção de 20, 40, 60 e 80% de HA β , com relação a Hv do PVDF.....	67

RESUMO

Na falta de um único biomaterial que possa suprir todas as exigências do sistema ósseo, a pesquisa tem por objetivo geral produzir e caracterizar compósitos com a combinação de HA β e PVDF e verificar a bioatividade dos mesmos. Desse modo foram preparados compósitos com 20, 40, 60 e 80% de HA β na composição sinterizados a 170°C e 190°C, que são definidas como temperaturas de fusão do precursor PVDF. O resultado das análises de difração de raios X nas amostras revelaram que o PVDF apresentou picos referentes as fases α e β , a hidroxiapatita foi caracterizada como bifásica (HA β) devido a presença das fases cristalinas HAp e β -TCP e os compósitos apresentaram picos referentes a HAp, β -TCP e do PVDF na fase α . Na análise de microdureza Vickers foi constatado que o aumento na temperatura de sinterização aumentou também a dureza dos compósitos, que de forma geral apresentaram valores intermediários a dureza dos precursores. Os resultados de densidade realizados nos compósitos antes da imersão em SBF, mostraram que a densidade do compósito com 40% de HA β na composição sinterizado a 170°C é muito próxima à densidade do osso humano e que de forma geral a porosidade dos compósitos aumentaram com o aumento de hidroxiapatita na composição, para ambas as temperaturas. Na técnica de excitação por impulso foi observado que tanto o módulo de Young, quanto a razão de Poisson obtidos pelos compósitos em ambas as temperaturas apresentaram valores iguais aos do tecido ósseo, o mesmo não ocorreu para os módulos de cisalhamento das amostras, que apresentaram valor um pouco superior ao valor do osso humano. Após analisadas com essas técnicas, as amostras foram imersas em SBF por 7 dias. Análises microestruturais usando a MEV indicaram que no compósito com (40%HA β -60%PVDF) houve a nucleação significativa de uma camada de apatita, evidenciando a bioatividade do compósito. Foi realizado o teste de compressão axial na amostra que apresentou bioatividade e observou-se que o resultado obtido foi superior a resistência de compressão axial do osso. Deste modo pode-se concluir que o compósito (40%HA β -60%PVDF) sinterizado a 170°C é bioativo e apresenta propriedades físicas próximas as do tecido ósseo, tornando-o assim um potencial biomaterial para implante ósseo.

Palavras chaves: Hidroxiapatita, PVDF, compósitos, biomaterial, bioatividade.

ABSTRACT

In the absence of a single material that can meet all the requirements of the skeletal system, the research has the objective to produce and characterize composites with the combination of HA β and PVDF and check the bioactivity thereof. Thus prepared composites were 20, 40, 60 and 80% HAp the composition sintered at 170°C and 190°C, which are defined as PVDF precursor melting temperatures. The result of the analysis by X-ray diffraction in the samples revealed that the PVDF showed peaks related phases α and β , the hydroxyapatite was characterized as biphasic (HA β) due to the presence of crystalline phases HAp and β -TCP and composites showed peaks relating to HAp, β -TCP is PVDF in phase α . Vickers hardness in the analysis it was found that the increase in the sintering temperature also increased the hardness of composites, that generally had intermediate values the hardness of precursors. The density results obtained in the composites before immersion in SBF showed that the composite density with 40% HA β in the 170°C sintered composition is very close to the density of human bone, and that in general the porosity of the composites increased with increasing hydroxyapatite in the composition, for both temperatures. The impulse excitation technique was observed that both the Young's modulus, the Poisson's ratio obtained by the composite at both temperatures had values equal to the bone, the same was not true for the shear moduli of the samples, which present value slightly higher than the value of human bone. After analyzed with these techniques, the samples were immersed in SBF for 7 days. Microstructural analyzes using the SEM indicated that the composite (60%PVDF-40%HA β) showed significant nucleation of the apatite layer showing the bioactivity of the composite. Was performed axial compression test on the sample showed bioactivity and it was observed that the obtained result was greater than the axial compressive strength of bone. Thus it can be concluded that the composite (60% PVDF-40%HA β) is a bioactive sintered at 170°C and displays the next physical properties of bone tissue, thus making it a biomaterial potential for bone implant.

Key words: hydroxyapatite, PVDF, composites, biomaterials, bioactivity.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

No atual cenário de pesquisas em ortopedia e traumatologia o estudo dos biomateriais tem merecido destaque, principalmente para os materiais bioativos que são caracterizados pela osseointegração, que é definida como a capacidade do material ligar-se quimicamente ao osso por meio da formação de fosfato de cálcio [1]. Seguindo nessa direção, sempre houve uma busca para se desenvolver materiais para implantes, materiais estes que possam melhorar a eficiência de tratamentos, aumentar a expectativa de vida de pacientes e que de modo geral possa atender aos anseios da sociedade moderna.

Deste modo, várias pesquisas são realizadas com o intuito de obter as propriedades desejadas em um implante, e na maioria das vezes é necessária a combinação de diferentes biomateriais. As cerâmicas, em especial a hidroxiapatita se destaca devido à alta biocompatibilidade, bioatividade e também em razão da semelhança com a fase mineral dos tecidos ósseos [2]. Entretanto, seu uso é limitado em virtude de suas propriedades mecânicas pobres. Os metais por sua vez, apresentam características mecânicas compatíveis com carregamentos mecânicos, porém geralmente não apresentam boa biocompatibilidade, podendo sofrer corrosão, liberação de íons metálicos no organismo entre outros problemas. Já os polímeros possuem propriedades mecânicas que podem ser ajustadas às necessidades de aplicações específicas. Outra vantagem do uso de polímeros está relacionada ao método de produção, que em geral são facilitadas se comparar com a fabricação de materiais metálicos como aço inoxidável e titânio.

Nesse sentido, o composto PVDF-HA β , surge como um biomaterial em potencial para ser utilizado como implante ósseo. Um dos trabalhos prévios que tratam de compostos semelhantes ao PVDF-HA β , ou seja, (polímero-cerâmica) foi realizado por Bonfield e colaboradores [3] em 1981 com o composto PEAD-HAp. Nessa pesquisa o principal objetivo é obter módulo elástico da prótese mais próxima a do osso, visto a grande diferença entre os módulos elásticos dos biomateriais cerâmicos e metálicos que haviam. O autor notou que uma significativa tensão de cisalhamento interfacial era gerada pela diferença do módulo de elasticidade entre o tecido ósseo e a prótese, o que levava a perda dos implantes. A técnica de

caracterização utilizada na pesquisa foi a análise por ultra som, com o objetivo de medir o modulo de Young.

Após a pesquisa divulgada por Bonfield, vários outros trabalhos foram realizados com o único intuito de obter próteses mais semelhantes as características mecânicas e bioativas do osso como: Fernandes [4], Paschoal [5], Fonseca [6]. Assim a motivação dessa pesquisa se deve ao fato de não haver ainda um biocomposto que satisfaça simultaneamente tais condições. Outro fator é devido ao PVDF não ser tóxico em meio fisiológico e também por apresentar na fase β característica piezelétrica assim como o tecido ósseo.

Nessa pesquisa, foram analisadas as propriedades estruturais, mecânicas e de bioatividade dos precursores PVDF, HA β e dos compósitos produzidos nas proporções de 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita na composição, sinterizados a 170 e 190°C. Assim, foram realizadas análises de difração de raios X, microdureza Vickers, técnica de excitação por impulso, densidade, porosidade, bioatividade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão de energia e ensaio mecânico de resistência a compressão axial.

Essa dissertação está organizada em seis capítulos estruturados da seguinte maneira: No capítulo 1 é realizada uma breve introdução do trabalho: contexto histórico, motivação e os objetivos da pesquisa a serem alcançados. Capítulo 2 é referente a fundamentação teórica necessária para a compreensão dos principais tópicos que serão abordados no presente trabalho. No capítulo 3 “Técnicas experimentais” é feita uma abordagem sobre a teoria por trás das técnicas experimentais utilizadas nesta pesquisa, de forma sucinta. Capítulo 4 “Procedimentos experimentais”, foram descritos os procedimentos realizados em todas as técnicas mencionadas anteriormente, de modo qualitativo e quantitativo, com o intuito de abordar o maior número possível de detalhes para a descrição e, até mesmo, reprodução dos mesmos. No capítulo 5 são apresentados os resultados, expondo as análises e discussões orientadas pela teoria envolvida na obtenção e caracterização das amostras. No capítulo 6 serão apresentadas as conclusões finais relativas aos experimentos, perspectivas com relação à pesquisa e as referências utilizadas durante todo o trabalho.

1.1. *Objetivos*

Na ausência de um único material que possa suprir todas as exigências do sistema ósseo, torna-se necessário combinar materiais, explorando ao máximo o potencial de cada um. Desse modo a pesquisa tem por objetivo geral produzir e caracterizar compósitos com a combinação da HA β e PVDF em diferentes proporções. Além disso, verificar se os compósitos de PVDF-HA β são potenciais biomateriais para implantes ósseos. A seguir são descritos de modo sucinto os objetivos específicos da pesquisa:

- ❖ Compactar e sinterizar os precursores PVDF e HA β .
- ❖ Caracterizar os precursores com análises físicas, mecânicas e microestruturais.
- ❖ Compactar os compostos de PVDF-HA β , na proporção de 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita e sinterizá-los em diferentes temperaturas para encontrar a ideal.
- ❖ Caracterizar os compósitos por meio das análises de difração de raios X, dureza Vickers, técnica de excitação por impulso, densidade, porosidade e ensaio mecânico de resistência a compressão axial.
- ❖ Realizar testes de bioatividade “*in vitro*” em Fluido Corpóreo Simulado (SBF) convencional nos precursores PVDF, HA β e nos compósitos sinterizados em ambas as temperaturas.
- ❖ Verificar se houve a formação da camada de apatita nas amostras, após serem retiradas do teste de imersão em SBF, por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia na região fraturada das amostras.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A revisão bibliográfica, ou fundamentação teórica é a base que sustenta qualquer pesquisa científica, espera-se que os tópicos a seguir sirvam de suporte para uma boa compreensão dos resultados encontrados na pesquisa. Deste modo, os tópicos serão abordados na seguinte ordem: biomateriais, materiais cerâmicos, HAp, β -TCP, materiais poliméricos, PVDF, PVDF na fase α , PVDF na fase β , PVDF na fase γ , PVDF na fase δ , piezeletricidade, materiais compósitos e tecido ósseo.

2.1. Biomateriais

Com o passar dos anos a sociedade procura cada vez mais desenvolver novos conhecimentos e tecnologias, com o intuito de melhorar e facilitar a realidade cotidiana. Esta busca não é restrita, ela abrange todas as áreas do conhecimento. Hoje, por exemplo, a aplicação de novas tecnologias na produção de alimentos é necessária, uma vez que a população mundial cresce a cada ano, sendo então imprescindível que se produza mais alimentos em áreas cada vez menores. No que tange a qualidade de vida, pesquisas são indispensáveis para que se possam desenvolver técnicas e materiais mais eficientes nos tratamentos de doenças/traumas. Um fato que evidencia esta necessidade é o uso das próteses.

Com o objetivo de evidenciar o quanto as próteses se tornaram menos invasivas com o passar dos anos, se faz necessário uma breve retrospectiva sobre o seu desenvolvimento. Antes é importante salientar que de acordo com Ribeiro [7] a palavra prótese é de origem grega e significa: *pro* - em lugar de, e *thesis* - colocar, assim próteses significa colocar no lugar de, ou substituir. Há relatos na literatura romana que há muito tempo etruscos, egípcios e fenícios utilizavam próteses dentárias como: dentes de ouro, de mármore ou até de animais, que adaptadas eram utilizadas para colocar no lugar dos dentes humanos que caíam [8].

Outra importante descoberta foi publicada na revista *The Lancet* (2011) *apud* Bonadio [9] sobre a história das próteses. Nesta, de acordo com o artigo foi encontrado uma prótese de dedos artificiais que tinham por base madeira, couro e uma dobradiça com mais de 2600 anos e com características de uso, segundo a egiptóloga Jacky Finch da Universidade de

Manchester. Assim no decorrer de vários anos, a história mostra que surgiram inúmeros modelos de próteses com os mais variados materiais rudimentares para sua confecção.

Após a primeira guerra mundial o uso de próteses mais elaboradas para a época, começaram a surgir. Os materiais utilizados eram o aço, a madeira e o alumínio. Porém ainda neste período as próteses eram mais utilizadas pelas pessoas com alto poder aquisitivo. E ainda de acordo com Ribeiro [7] foi após a segunda guerra mundial que houve uma expansão em relação ao uso de próteses e a novos estudos sobre o tema.

Assim, após passar por um longo e contínuo processo de evolução, atualmente a maioria das próteses encontradas é de titânio, visto que este possui propriedades mecânicas mais próximas às dos ossos. Esse avanço tecnológico com relação as próteses é devido basicamente aos estudos dos biomateriais, que segundo Callister [10], Hill (1998) *apud* Simões [11] é definido como uma ou mais substâncias, de origem sintética ou orgânica que pode ser utilizada por um intervalo de tempo definido ou indefinido, destinados à interface com os sistemas biológicos para avaliar, tratar, preencher ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo humano.

Os biomateriais podem ser classificados como: tóxicos, bioinertes, biodegradáveis e bioativos. É importante evidenciar, que segundo Behrens e Silva [8], os biomateriais tóxicos acarretam a morte ou danos das células e de tecidos adjacentes ao material implantado. Em resposta, o organismo cria um mecanismo de defesa que forma uma cápsula e isola a prótese.

Assim como o biomaterial tóxico, de acordo com Junior e Oréfice [12], os bioinertes quando inseridos no corpo humano sofrem um encapsulamento e o isolamento do implante. A diferença crucial entre ambos é que os bioinertes são quimicamente estáveis, logo são menos propícios a reações adversas como inflamação. Ainda segundo os autores, supracitados, o encapsulamento ocorre devido à liberação de íons que por sua vez forma um tecido fibroso de colágeno. Segundo Bonadio [9], nos materiais bioinertes ou biotoleráveis quanto menor a espessura da capa de tecido fibroso mais tolerável ou estável será a reação do organismo, ou seja, conforme a camada de tecido fibroso aumenta mais propícia será a chance de ocorrer rejeição da prótese.

Materiais biodegradáveis, ou também chamados biomateriais reabsorvíveis, diferem-se dos biomateriais anteriormente mencionados, pois neste não ocorre formação de

tecido fibroso e também não há isolamento da prótese. Neste, o composto químico é degradado pelo organismo gradualmente e no caso de fraturas esses biomateriais possuem uma grande porosidade, fazendo que a medida que a degeneração aconteça também ocorra a penetração/formação de osso. A principal desvantagem dos biodegradáveis é a baixa resistência mecânica [8], [13]. Um exemplo de biodegradável é o fosfato-tricálcico (TCP), que é classificado como biocerâmico.

Materiais bioativos, ou de superfície ativa, são caracterizados por estabelecerem uma ligação química estável entre a prótese e o organismo [14]. Ao contrário dos biomateriais tóxicos e bioinertes em que ocorre encapsulamento e isolamento da prótese e dos materiais biodegradáveis que ocorre uma absorção do biomaterial pelo organismo, neste ocorre uma interação entre o tecido adjacente e a prótese sem que haja absorção ou rejeição do biomaterial. Neste tipo de biomaterial ocorre a osseointegração, que é a capacidade do material ligar-se quimicamente ao osso por meio da formação de fosfato de cálcio. De acordo Behrens e Silva [8], a composição química e estequiométrica que mais se aproxima das características físicas e químicas do osso humano é a hidroxiapatita (HAp).

Além das características já mencionadas anteriormente os biomateriais também devem apresentar biocompatibilidade, que é a capacidade do material implantado ser compatível com as condições biológicas do organismo, aspectos geométricos e mecânicos dos tecidos ósseos sem que ocorra algum tipo de rejeição como: alergias ou infecções [15]. Outra característica relevante é a bioestabilidade, no caso de bioativos destinados a fraturas as próteses devem apresentar propriedades mecânicas de peso e densidade adequadas ao do osso humano. Assim, biocompatibilidade é caracterizada como a capacidade do material implantado obter resposta tecidual adequada ao tecido anfitrião [16].

Com base no exposto acima é possível notar que o objetivo principal de se utilizar prótese mudou significativamente, como descrito anteriormente. Na antiguidade as próteses eram utilizadas simplesmente para substituir, preencher uma parte do corpo. Com o passar dos anos e com desenvolvimento dos biomateriais a principal preocupação tornou-se a de desenvolver um bioativo que seja capaz de não somente substituir algumas partes do corpo, mas também a de promover uma interação biológica com o organismo, afirma Simões [11].

Além das classificações mencionadas acima, os biomateriais ainda se dividem em dois grupos sendo: biomaterial de origem natural e biomaterial de origem sintética. Os de

origem natural são caracterizados por serem originados do próprio indivíduo, de outra pessoa, ou ainda de animais [11]. Já o grupo dos biomateriais de origem sintética também podem ser subdivididos em: cerâmicas, polímeros, compósitos e metais [9].

2.2. *Materiais Cerâmicos*

Os materiais cerâmicos são compostos de íons metálicos e não metálicos e podem ser tanto de origem sintética como natural. A partir da década de 70, após vários problemas com implantes realizados, confeccionados com diferentes materiais, começaram a surgir trabalhos sobre os biomateriais cerâmicos, isso ocorreu devido a incessante busca por materiais mais eficientes para implantes que não causassem rejeição por parte do organismo [17], [18].

A justificativa para o grande interesse em materiais biocerâmicos, se deve ao fato deles serem bioinertes, bioativos e/ou reabsorvíveis. Nas cerâmicas bioinertes não ocorre ligação química e/ou biológica com o tecido vivo. São exemplos desse tipo de cerâmica a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a zircônia (ZrO_2) e o dióxido de titânio (TiO_2). Nas cerâmicas bioativas ocorre forte ligação entre o biomaterial e o tecido vivo como é o caso da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), do fosfato tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e dos biovidros [19]. As cerâmicas reabsorvíveis são aquelas cujo biomaterial é degradado e substituído pelo tecido o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) e o fosfato tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), são exemplos de cerâmicas reabsorvíveis.

Outro interesse é a obtenção de biomateriais porosos (pois assim ocorre o crescimento dos tecidos na estrutura interna do biomaterial, através dos poros) como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Apesar da porosidade na prótese reduzir a resistência mecânica, a existência de poros com tamanhos adequados pode significar uma excelente ligação entre implante e tecido ósseo, aumentando assim a resistência da prótese implantada [18], [20].

Dentre as várias biocerâmicas utilizadas para implantes ósseos, as cerâmicas de fosfato de cálcio são consideradas as mais relevantes. A justificativa para a proeminência desses materiais se deve a semelhança com a composição química e a estrutura cristalina presente no tecido ósseo humano (com destaque para a hidroxiapatita). As várias cerâmicas de fosfato de cálcio são diferenciadas de acordo com a razão molar de cálcio por fósforo (Ca/P) que pode variar de 0,5 a 2 como mostrada na tabela 2.2.1. Segundo Guastaldi e Aparecida [21] de forma geral, quanto maior a razão de (Ca/P) menor será a solubilidade do material. Assim a velocidade de degradação de algumas cerâmicas de fosfato de cálcio obedece a seguinte ordem:

Fosfato de monocálcio monohidratado (MCPM) > Fosfato dicálcico anidro (DCPA) > Fosfato octacálcico (OCP) > Fosfato tricálcico > Hidroxiapatita (HAp). Para se ter uma ideia, o fosfato tricálcico na fase β (β -TCP) é degradado com uma velocidade de 3 a 12 vezes mais rápido do que a hidroxiapatita, enquanto no organismo o (β -TCP) é degradado no intervalo de algumas semanas a hidroxiapatita (HAp) começa a ser degradada gradualmente após quatro a cinco anos do implante realizado, de acordo com Fernandes [22] e Oréface R. (2006) *apud* Bonadio [9].

Tab. 2.2.1: Cerâmicas de fosfato de cálcio com as respectivas fórmulas químicas e razão molar de (Ca/P), adaptada da referência [22].

<i>Cerâmicas de fosfato de cálcio</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Razão molar de (Ca/P)</i>
Fosfato de monocálcio monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato dicálcico anidro (DCPA)	CaHPO_4	1,0
Fosfato tricálcico (α-TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato tricálcico (β-TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato tetracálcico (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,0
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3-4,5$	1, 2-2, 2
Hidroxiapatita deficiente de cálcio (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})$ ($0 < x < 1$)	1, 5-1, 67
Hidroxiapatita (HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fluorapatita (FAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	1,67
Oxiapatita (OAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$	1,67

Após conhecer um pouco sobre biocerâmicas e as cerâmicas de fosfato de cálcio, com destaque para a velocidade de degradação em meio fisiológico, é importante fazer uma breve abordagem sobre as cerâmicas bifásicas (Haβ), no caso especial HAp e (TCP). A justificativa para essa seleção se deve ao fato de que a apatita contendo a fase TCP assemelha-se mais a hidroxiapatita mineral encontrada em ossos humanos do que a HAp pura. E também ao fato de que a combinação das propriedades da HAp-TCP resulta em uma cerâmica reabsorvível de superfície ativa. O resultado dessa combinação é uma cerâmica bifásica mais reativa, ou seja, quando exposta em meio fisiológico ocorre uma resposta mais rápida, influenciando a velocidade de degradação quando comparado a TCP e a HAp separadas [7].

Apesar dos vários benefícios das biocerâmicas, elas são caracterizadas por apresentarem a desvantagem de baixa resistência a tração, isso justifica estudar compósitos com cerâmicas bifásicas de fosfatos de cálcio com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas sem interferir na resposta biológica da interface implante/tecido ósseo.

2.2.1. *Hidroxiapatita (HAp)*

A palavra hidroxiapatita é resultado da junção de duas palavras, *hidroxi* que refere-se a hidroxila (OH⁻) e *apatita* que é um fosfato de cálcio com grande capacidade de acolher outros elementos químicos, possível de realizar substituições de Ca e P por vários íons. Ainda é interessante ressaltar que palavra *apatita* vem do grego e significa enganar, ou iludir, a justificativa para essa definição é devido a característica de incorporar outros íons na sua rede cristalina, o que pode levar a confusão com outras estruturas minerais do grupo dos fosfatos de cálcio que são descritos por apresentarem compostos parecidos como destacado na tabela 2.2.1 [23][24].

Apesar da hidroxiapatita apresentar a mesma razão molar de (Ca/P) que a fluorapatita e a oxiapatita de 1,67. A HAp se destaca perante as demais devido a semelhança química com a fase mineral dos tecidos ósseos e devido a propriedade de bioatividade e osteointegração, que favorece o crescimento do novo tecido ósseo e apresenta ao mesmo tempo uma ligação covalente com o tecido anfitrião. Vale ressaltar que apesar da biocompatibilidade existente a hidroxiapatita biológica não é estequiométrica e a razão de (Ca/P) é inferior a da HAp sintética sendo de 1,5 [25][13].

O grande interesse em pesquisas relacionadas a hidroxiapatita se deve a um vasto campo de atuação. No caso da área médica (odontologia e ortopedia) a hidroxiapatita pode ser utilizada na fabricação de próteses, no revestimento de implantes metálicos e também no preenchimento de cavidades ósseas, alguns exemplos seriam: implante de ouvido médio, revestimento de parafusos de titânio, enxerto em bolsas periodonticas, reconstrução bucomaxilofacial entre outras [4], [13], [25].

Na figura 2.2.1 é ilustrada a célula unitária da estrutura cristalina da hidroxiapatita, que possui sistema hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$ (176), que é caracterizado por uma simetria perpendicular aos três eixos “a” equivalentes (a_1 , a_2 e a_3), que formam um ângulo de 120° entre si, com os parâmetros de rede da célula unitária correspondentes a: “a” = “b” = 0,9432nm e “c” = 0,6881 nm [9]. Ainda na figura, as esferas com cor metade marrom e metade branca representam os grupos hidroxilas em que (cor marrom é referente ao elemento oxigênio e cor branca indica o elemento hidrogênio) representam os grupos de hidroxilas. As esferas azuis (representa o elemento fósforo), ligadas as esferas de cor marrom formam o grupo ortofosfato que apresenta a forma de um tetraedro, já as esferas verdes são referentes aos elementos cálcio.

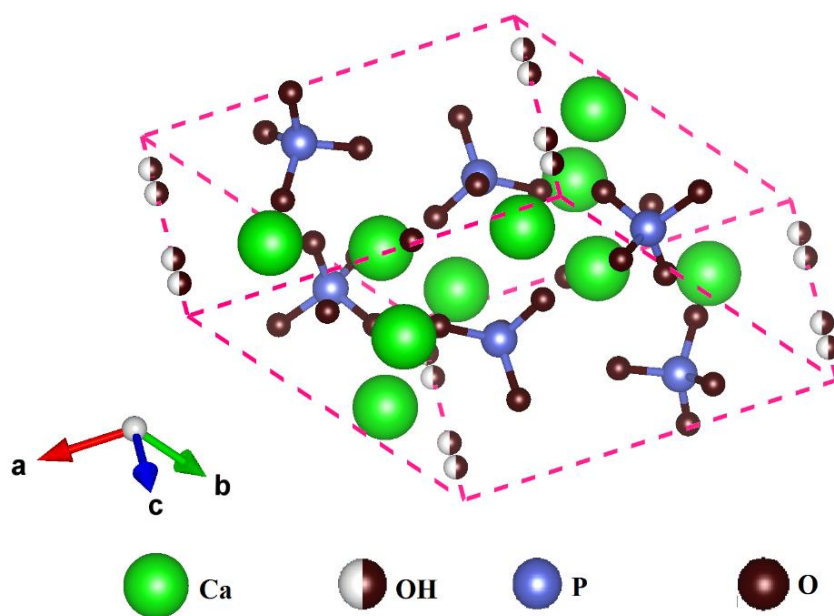


Fig. 2.2.1: Célula unitária da estrutura cristalina da hidroxiapatita, construída no programa VESTA com base na referência [21].

Após saber como está organizado o menor agrupamento de átomos da estrutura cristalina da HAp é importante conhecer as possíveis substituições que podem ocorrer nos sítios

do tipo A e B. Os íons de hidroxila podem ser substituídos por F^- aumentando a estabilidade do composto, ou pelo grupo carbonato CO_3^{2-} em que ocorre (substituição do tipo A), também por Cl^- que normalmente alteram os parâmetros de rede sem alterar a cristalinidade. Já íons Ca^{2+} podem ser substituídos pelos cátions K^+ , Sr^+ , e Na^+ sem alterar os parâmetros de rede, enquanto que a substituição pelo Mg^{2+} é possível alterar tanto os parâmetros de rede da estrutura cristalina quanto diminuir a cristalinidade do material. O íon carbonato CO_3^{2-} pode ter a posição ocupada pelo grupo PO_4^{3-} (substituição do tipo B) que alteram os parâmetros de rede e a cristalinidade enquanto que a substituição por HPO_4^{2-} não alteram a cristalinidade, mas aumenta o parâmetro de rede “a” [26][9].

Após conhecer um pouco sobre a estrutura da hidroxiapatita é importante fazer uma breve abordagem sobre as formas de produção dessa cerâmica. A produção por via úmida (ou método aquoso) ocorre por meio de reações de precipitação e neutralização, nesta a composição estequiométrica é melhor definida. Pelo método a seco as reações são de estado sólido neste destaca-se o fato por ser de baixo custo e apresentar HAp com boa cristalinidade. A produção pelo método hidrotermal ocorre com variações na pressão, tempo e temperatura, esta produz cristais grandes e perfeitos [27]. Outro método que tem se destacado foi desenvolvido por Lima e Weinand [13] [28], ocorre por meio da calcinação de ossos de peixes em fornos tipo mufla a temperaturas compreendidas entre 750 e 950° em atmosfera livre, esse método se destaca pelo baixo custo e também pelo fato de poder obter hidroxiapatita bifásica de excelente qualidade.

2.2.2. Fosfato tricálcico na fase β (β -TCP)

O fosfato tricálcio possui três fases polimórficas, entre elas se destaca a fase denominada beta (β -TCP), na qual o material apresenta uma estrutura romboédrica estável até temperaturas próximas a 1180 °C. Apesar de ser considerado uma cerâmica de fosfato de cálcio com rápida absorção *in vivo*, a velocidade de absorção é bem menor do que o TCP na fase α mesmo considerando influências como forma, porosidade, tamanho de cristal, cristalinidade e a existência de defeitos [22]. Assim o (β -TCP) apresenta estabilidade química e velocidade de reabsorção mais adequada para aplicações em implantes ósseos quando comparada as outras fases do fosfato tricálcico.

Na figura 2.2.2 é apresentada a estrutura cristalina do fosfato tricálcio na fase β $Ca_3(PO_4)_2$, com simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial $R3c$ com parâmetros de “a” = “b” = 1,0439 nm e “c” = 3,7375 nm, em que as esferas azuis (representa o elemento

fósforo) ligadas as esferas de cor marrom (elemento oxigênio) formam o grupo ortofosfato que apresenta-se na forma de um tetraedro, as esferas verdes são referentes ao elemento cálcio localizados nos sítios 1, 2, 3 e 5 e as esferas com cor branca e verde representam também o elemento cálcio porém localizado no sitio 4 da estrutura cristalina [29].

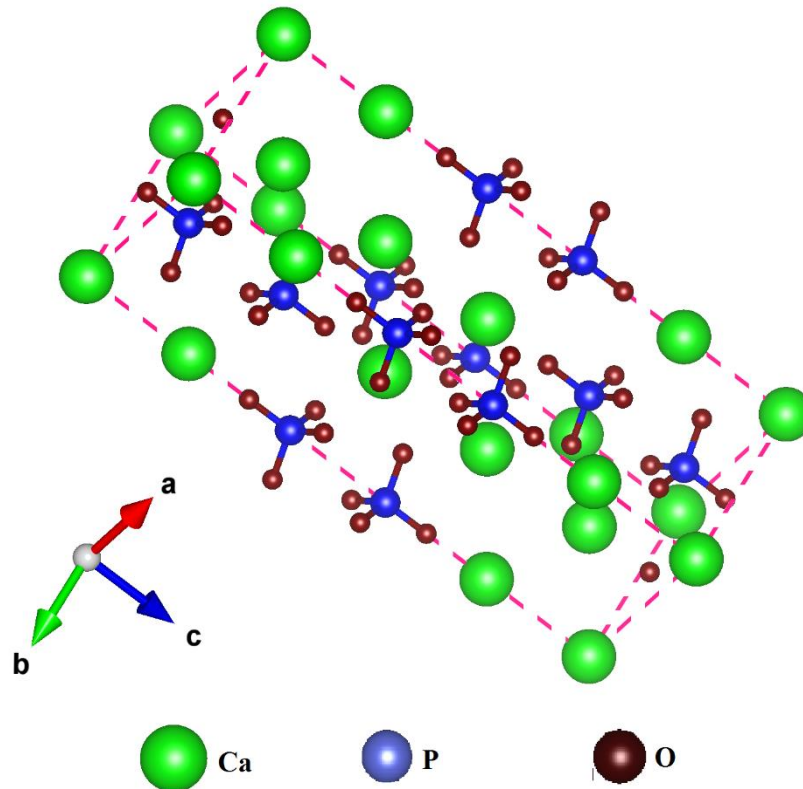


Fig. 2.2.2: Célula unitária da estrutura cristalina da (β -TCP), construída no programa VESTA com base na referência [25].

A cerâmica de fosfato tricálcico na fase β não tem os parâmetros de rede da estrutura cristalina fixos. Um exemplo é quando o resultado da substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} ultrapassa 15%, como consequência os parâmetros de rede sofrem redução no tamanho, porém as substituições ocorrem somente com os íons de Ca^{2+} localizados nos sítios 4 e 5. Além da mudança na estrutura, quando o Ca localizado no sitio 5 é substituído por Mg^{2+} também ocorre mudança na estabilidade estrutural da β -TCP, pois Mg^{2+} é um cátion menor. Assim com a substituição ocorre um aumento na estabilidade da rede, resultando em uma menor solubilidade do fosfato tricálcico [7][30].

A estrutura β -TCP, assim como a hidroxiapatita, apresenta composição química semelhante a fase mineral óssea, entretanto com resposta diferenciada no que se refere a tempo

de reabsorção quando inserido em meio fisiológico. Apesar dessa diferença na velocidade de degradação, a cerâmica de fosfato tricálcico também é considerada uma boa opção para biomateriais, porém é mais adequada a implantes temporários em regiões do corpo que exija pouco da resistência mecânica do material [31].

2.3. *Materiais Poliméricos*

O desenvolvimento dos estudos em materiais cerâmicos e metálicos para a área da ortopedia, constataram uma necessidade de novos materiais que pudessem proporcionar próteses com propriedades mecânicas mais próximas a dos ossos humanos e que apresentassem bioatividade. Deste modo, as pesquisas sobre os biopolímeros deixaram de abordar somente a área relacionada a tecido moles e passaram a trabalhar com os tecidos duros, ou tecido ósseo. A palavra *biopolímeros* refere-se aos materiais poliméricos destinados a fabricação de biomateriais, e por sua vez a palavra *polímero* é derivada das palavras gregas *polis* que significa "muitos" e *meros* "partes". Assim, um polímero é uma molécula grande (macromolécula) construída pela repetição de pequenas unidades químicas ligadas por covalência ao longo da cadeia [32].

Os polímeros podem ser de origem sintética ou natural, e podem ser classificados também como biodegradáveis ou não biodegradáveis quando inseridos em meio fisiológico. Esses materiais apresentam a grande vantagem de poder ser facilmente fabricados em muitas formas: fibras, tecidos, filmes, hastes e líquidos viscosos [4].

2.3.1. *Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)*

O poli (fluoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino com a seguinte estrutura $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$, com n sendo o número de repetições do monômero. Na estrutura os átomos de hidrogênio são carregados positivamente, enquanto que os átomos de flúor são carregados negativamente, com relação aos átomos de carbono. Essas ligações químicas entre o flúor e carbono são responsáveis pela alta resistência mecânica e química do PVDF em comparação com outros polímeros [33]. O PVDF apresenta temperatura de fusão entre 160° e 190°C, densidade aproximada de 1,79 g/cm³ e peso molar de 10⁵ g/mol [34] [35].

Além das propriedades supracitadas o poli (fluoreto de vinilideno) é caracterizado por apresentar polimorfismo, ou seja, a estrutura cristalina pode assumir diferentes conformações. Essas conformações ou fases que podem ser obtidas pelo PVDF se restringem a

quatro, sendo elas: fase α ou forma II, fase β ou forma I, fase γ ou forma III e fase δ ou forma IV. As fases são diferenciadas de acordo com a conformação da ligação C-C ao longo da cadeia principal da estrutura, que é resultado direto do modo como o polímero foi produzido com relação a fatores como: temperatura, tempo de sinterização, pressão, taxa de aquecimento e campo elétrico [36][37].

2.3.2. Fase α do poli (fluoreto de vinilideno)

Essa fase pode ser obtida a partir do resfriamento do PVDF, após ter atingido o ponto de fusão, ou a partir de solução com diferentes solventes em temperatura superior a 120°C. Nesta fase o polímero é apolar, possui maior estabilidade termodinâmica, apresenta menor energia potencial em relação as demais fases. Isso ocorre devido a configuração da conformação das cadeias, que neste caso estão organizadas em uma sequência alternada de *trans*¹ (T) e *gauche*² (G) na ordem TGTG de modo helicoidal, em que os componentes dipolares das cadeias estão dispostos de forma antiparalela com um distanciamento maior entre os átomos de flúor. Deste modo, na figura 2.3.2 é possível observar a conformação estrutural do PVDF na fase alfa, com simetria da célula unitária monoclinica com grupo espacial *P21/c* ou ortorrômbica, ambas com os parâmetros de rede “a” = 4,96 Å; “b” = 9,64 Å e “c” = 4,62 Å [38][39] [40]. As esferas azuis representam os átomos de hidrogênio, as esferas vermelhas os átomos de flúor e as esferas pretas os elementos de carbono.

¹ Trans (T) é a conformação de um arranjo tridimensional de átomos que resulta da rotação em torno de uma ligação simples, em que os substituintes estão dispostos em lados opostos da cadeia (antiparalelos) [106].

² Gauche (G) é conformação em que os átomos estão arranjados na cadeia de maneira a formar um ângulo torcional de 60° entre si alternando os substituintes [106].

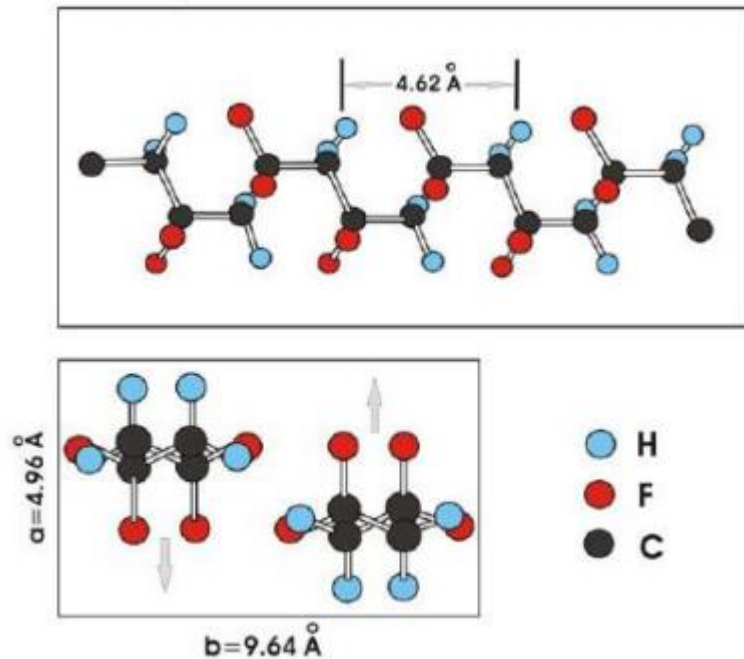


Fig. 2.3.2: PVDF na fase α , com a representação da conformação molecular na ilustração acima e com a ilustração da célula unitária com momento dipolar (representado pelas setas) abaixo, retirada de Sencadas (2005) *apud* Rosso [32].

As fases β , γ e δ podem ser obtidas a partir da fase α do poli (fluoreto de vinilideno) apesar de ser apolar, basta aplicar o método adequado seja térmico, elétrico ou mecânico. A transformação para fase β usa tratamento mecânico e térmico, para transformar em γ é utilizado tratamento térmico e para fase δ o resultado é obtido após aplicar campo elétrico na amostra com fase α [41]. Assim, essa fase permite uma ampla gama de pesquisa visto as diversas possibilidades de conversão para outras fases.

2.3.3. Fase β do poli (fluoreto de vinilideno)

A obtenção da fase β ocorre por meio de estiramento mecânico de filmes de PVDF na fase α , ou por meio de adição de solução com dimetilformamida DMF ou n-metilpirrolidona em temperaturas inferiores ao ponto de fusão entre 70 e 87°C [42]. Esta fase é considerada a mais desejada dentre as demais, pois nessa conformação o polímero apresenta polaridade, atividade piezoeétrica e piroelétrica mais intensas. Devido as propriedades dessa fase, nos últimos anos o PVDF passou a ser inserido não somente em pesquisas vinculadas a desenvolvimento de materiais eletrônicos mais também em pesquisas relacionadas aos biomateriais.

Na figura 2.3.3 é mostrada a conformação molecular da fase β , em que as cadeias apresentam configuração trans (T) planar zigue-zague com uma pequena deflexão de 7° entre as ligações carbono – flúor, com os dipolos apontando no mesmo sentido (indicado pelas setas na figura abaixo) em que mostra a célula unitária dessa fase. Na ilustração abaixo, localizada na figura 2.3.3 é mostrada a conformação da cadeia atômica, em que os átomos de flúor (esferas vermelhas) estão de um lado e os átomos de hidrogênio (esferas azuis) estão do outro lado, ao contrário da fase α que apresenta conformação helicoidal. Nesta fase a simetria é ortorrômbica com grupo espacial $Cm2m$ e parâmetros de rede “a” = 8, 58Å; “b” = 4, 91Å e “c” = 2,56 Å [43][39].

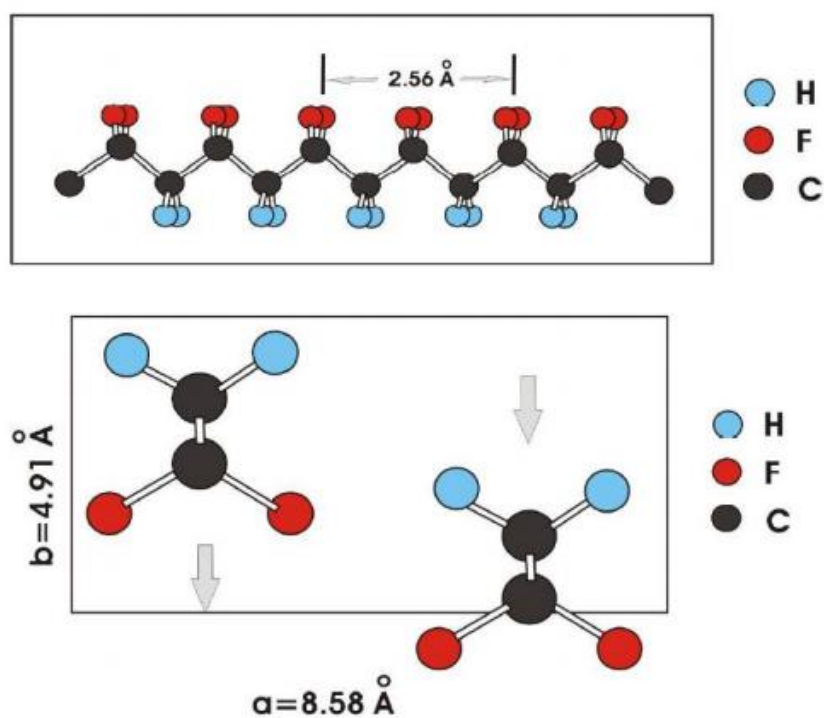


Fig. 2. 3. 3: PVDF na fase β , com a representação da conformação molecular na ilustração acima e com a ilustração da célula unitária com momento dipolar (representado pelas setas) abaixo, retirada de Sencadas (2005) *apud* Rosso [32].

2.3.4. Fase γ do poli (fluoreto de vinilideno)

Esta fase pode ser obtida a partir da fase α por meio de cristalização do polímero fundido sob alta pressão [44]. Nesta fase a conformação molecular, mostrada na figura 2.3.4

apresenta configuração T_3GT_3G , que significa que a cada três conformações trans uma é gauche de forma que os momentos de dipolo se somam, tornando essa fase polar. A célula unitária apresenta simetria monoclnica do grupo espacial Cc com dimensões de “a” = 4,96 Å; “b” = 9,58 Å e “c” = 9,23 Å e com ângulo $\beta = 93^\circ$ [45][36].

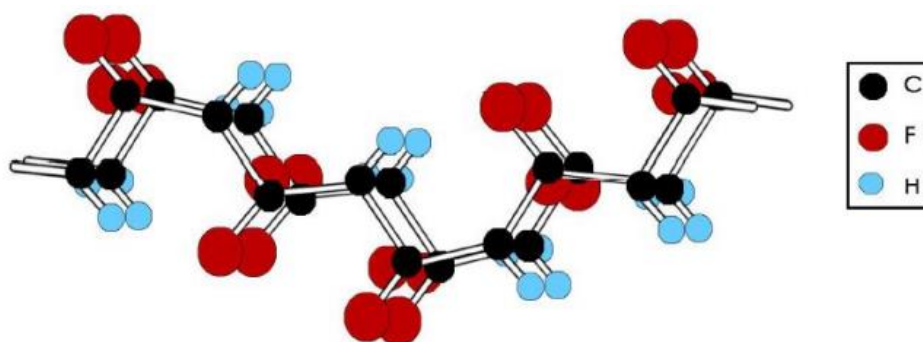


Fig. 2.3.4: PVDF na fase γ , com a representação da conformação molecular, retirada de Sencadas (2005) *apud* Rosso [32].

2.3.5. Fase δ do poli (fluoreto de vinilideno)

A fase δ é obtida por meio de aplicação de intenso campo elétrico no PVDF na fase α , o resultado desse tratamento faz com que ocorra uma inversão nos momentos de dipolos (indicado na ilustração pelas setas) das cadeias o que torna a fase polar. Na figura 2.3.5 é ilustrada a conformação da estrutura molecular dessa fase, que apresenta simetria ortorrômbica e suas dimensões são: “a” = 4,96 Å, “b” = 9,64 Å, e “c” = 4,62 Å pertencente ao grupo $P21cn$.

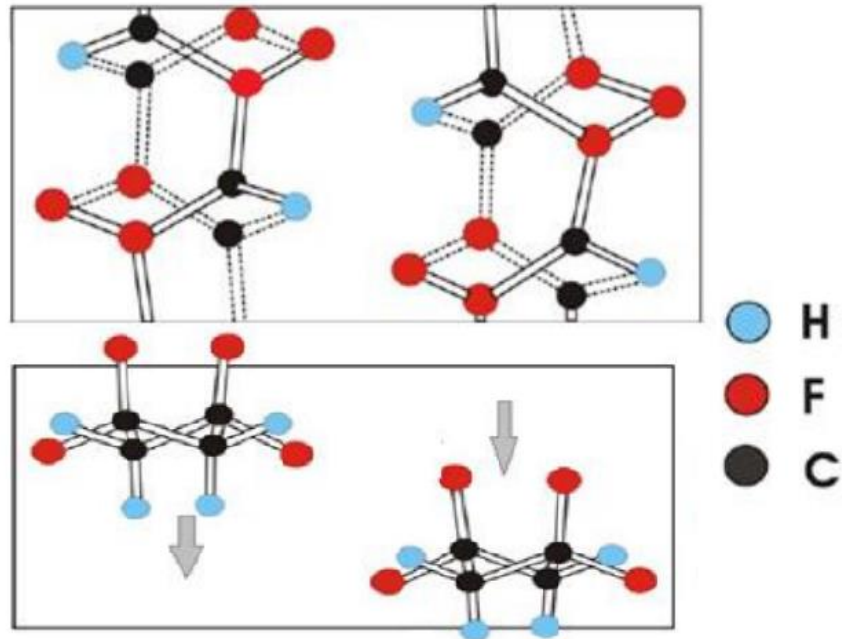


Fig. 2.3.5: PVDF na fase δ , com a representação da conformação molecular na figura superior e da célula unitária na figura localizada na parte inferior da imagem, retirada de Sencadas (2005) *apud* Rosso [32].

Após conhecer um pouco sobre as quatro fases do PVDF é importante ressaltar que esse polímero é considerado um excelente biomaterial de sutura em cirurgias vasculares, segundo Laroche e colaboradores [46] o poli (fluoreto de vinilideno) é capaz de conservar a sua resistência mecânica em até 92,5% após 9 anos implantado ao passo que o polipropileno perde 46% da resistência nesse mesmo intervalo de tempo. Outras pesquisas ressaltam a importância da piezeletricidade na formação constante do tecido ósseo como: Lirani e Castro [47], Hou Fu e Qin [48], Netto e Zimmerman [49]. Apesar do PVDF não apresentar bioatividade ele é considerado um material não tóxico e essas informações tornam o PVDF na fase β (fase que apresenta piezeletricidade) um biomaterial em potencial para implante ósseo.

2.4. Piezeletricidade

A capacidade que o material cristalino possui de converter energia mecânica em energia elétrica e vice-versa é denominada de piezeletricidade. Esse resultado ocorre quando o material sofre uma deformação mecânica (seja ele tracionado ou compactado), e em resposta ocorre o acúmulo de cargas elétricas em sua superfície [50]. Essas cargas acumuladas nas extremidades dos materiais piezelétricos são proporcionais a força mecânica aplicada. Quando o processo é invertido ou seja, quando aplica-se campo elétrico no material e em resposta ocorre uma deformação mecânica denomina-se de efeito piezelétrico inverso, como representado na figura 2.4.1

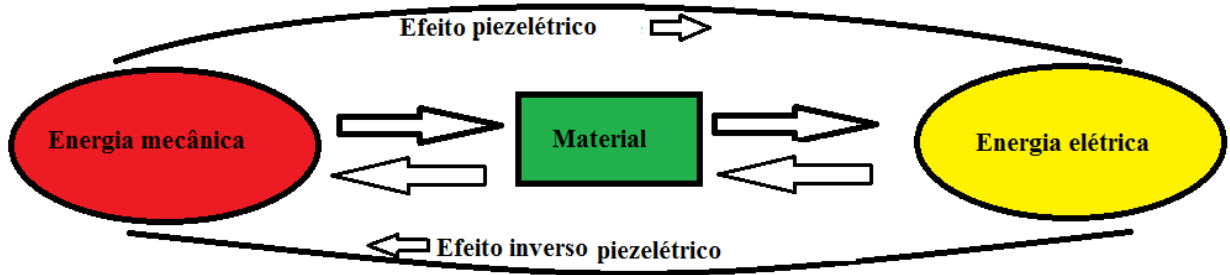


Fig. 2.4.1: Representação esquemática da conversão de energia do efeito piezelétrico.

Após compreender a definição de efeito piezelétrico direto é possível obter o vetor deslocamento elétrico (D) com base na equação (2.4.1)

$$D = dT + \epsilon E \quad \text{eq. (2.4.1)}$$

Em que, d é o coeficiente piezelétrico, T é a tensão mecânica e E é o campo elétrico. Já o efeito piezelétrico inverso pode ser descrito pela seguinte equação (2.4.2):

$$S = sT + dE \quad \text{eq. (2.4.2)}$$

Sendo S a deformação, s o coeficiente elástico. Na figura 2.4.2 é mostrado o efeito piezelétrico na estrutura do quartzo (SiO_2), esse exemplo foi abordado por Freitas [51] em que descreve a piezeletricidade em três etapas: primeiramente a estrutura encontra-se eletricamente neutra, em seguida ocorre a aplicação de tensão mecânica fazendo com que os átomos se desloquem, havendo assim um rearranjo de cargas que polariza a estrutura e gera uma diferença de potencial (ddp) no cristal em questão.

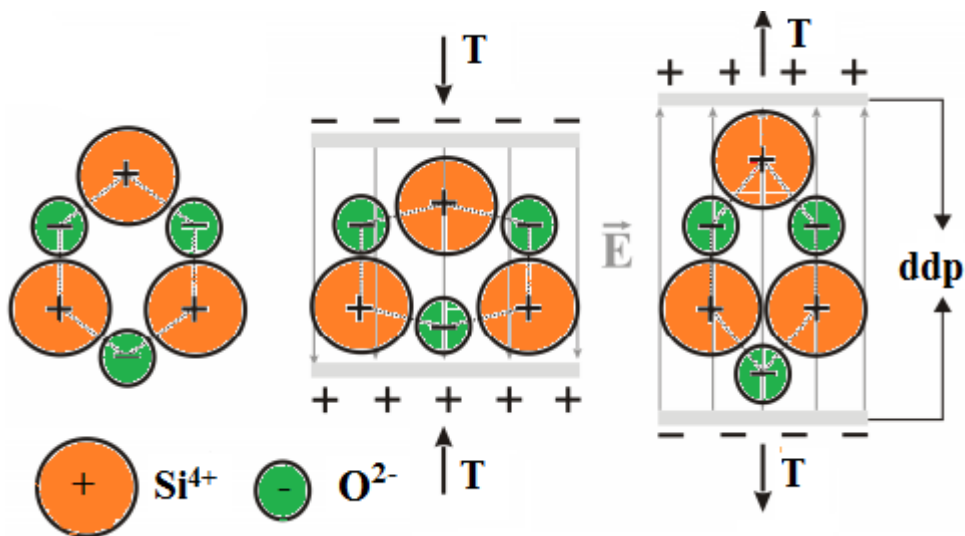


Fig. 2.4.2: Ilustração do efeito piezelétrico na estrutura do quartzo, adaptada da referência [51].

2.5. *Materiais Compósitos*

Os materiais compósitos são desenvolvidos devido a necessidade de se obter materiais com características e propriedades superiores aos materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos utilizados separadamente [10][17]. Na área de biomateriais, em especial para implantes ósseos, a procura para desenvolver um compósito se justifica pelo fato de matérias metálicas, cerâmicos e polímeros não apresentarem simultaneamente propriedades mecânicas e de biocompatibilidade semelhantes a dos tecidos ósseos. Os **materiais metálicos** apesar de apresentarem alta resistência mecânica, ductilidade e resistência a fadiga. Apresentam as desvantagens de baixa biocompatibilidade, sofrer corrosão em meio biológico, dureza muito alta comparada aos tecidos ósseos e também de ocorrer liberação de íons metálicos que podem causar reações alérgicas. Os **materiais cerâmicos** apresentam boa compatibilidade, alta resistência à compressão, porém são frágeis, possuem baixa resistência a fratura e falta de resiliência. Os **materiais poliméricos** são muito flexíveis e fáceis de fabricar. Por outro lado sua flexibilidade pode ser considerada como uma desvantagem, dependendo da tensão mecânica aplicada [52].

Assim analisando as vantagens e desvantagens dos materiais supracitados, e considerando as comparações realizadas dos módulos de elasticidade dos biomateriais metálicos, cerâmicos e poliméricos com alguns tipos de tecidos duros na pesquisa de Ramakrishna e colaboradores [52], observa-se que o módulo elásticos dos materiais cerâmicos e metálicos são aproximadamente 10 a 20 vezes mais elevados que dos tecidos duros. Essa diferença de dureza entre próteses cerâmicas ou metálicas com o tecido ósseo é responsável por causar o efeito denominado “tensão blindagem”, que afeta a reconstrução do tecido duro levando a um aumento da porosidade do osso (conhecido como atrofia óssea), podendo assim ocorrer o afrouxamento da prótese necessitando deste modo de várias cirurgias para revisão [53], [54], [55].

Deste modo, de posse de todas as informações mencionadas até então, pode-se concluir que um biocompósito (que é a junção de dois ou mais precursores) com potencial para implante ósseo, seria o formado de cerâmica e polímero. Visto o baixo valor do módulo de elasticidade dos polímeros e a boa compatibilidade das cerâmicas. De forma mais específica pode-se afirmar que o biocompósito constituído de hidroxiapatita e poli (fluoreto de vinilideno) são promissores para implantes ósseos, visto que a HAp é bioativa e de fácil produção segundo

método de Weinand [13] e como o PVDF apresenta baixo módulo elástico, não é tóxico e na fase β apresenta piezeletricidade (propriedade presente no osso).

2.6. *Tecido Ósseo*

O tecido ósseo desempenha importante papel na fisiologia dos vertebrados, ele é responsável por algumas funções como: sustentar o corpo (proporcionando apoio aos músculos), proteger órgãos vitais (como os contidos na caixa craniana, na caixa torácica), servir como reserva de íons (cálcio, fosfatos, magnésio, sódio, potássio, carbonatos) e também ser responsável por controlar a liberação desses íons no metabolismo [56]. Macroscopicamente o tecido ósseo pode ser dividido em dois grupos, ossos corticais (são mais densos, compactos) e ossos trabeculares (são porosos, esponjosos), sendo que cada grupo apresenta propriedades mecânicas diferentes.

Embora se tenha a ideia equivocada de que o tecido ósseo é inerte, o mesmo prevalece em constante remodelação óssea, isso ocorre devido as suas estruturas serem altamente dinâmicas. Esse processo de regeneração é resultado basicamente dos osteoblastos e osteoclastos. Os osteoblastos são células responsáveis de produzir o novo osso dando início a mineralização, nesse processo ocorre basicamente, a precipitação dos cristais de hidroxiapatita em associação com as fibras de colágeno. Os osteoclastos são células capazes de migrarem sobre a superfície óssea, sendo responsáveis pela reabsorção da matriz óssea. No final do processo ocorre a liberação para a corrente sanguínea, dos produtos da degradação do tecido ósseo, como por exemplo aminoácidos e íons [57], [58].

A estimulação elétrica do tecido ósseo foi descoberta há alguns anos, quando pesquisadores perceberam que quando os ossos sofriam tensão mecânica isso gerava uma diferença de potencial (como explicado anteriormente, efeito piezelétrico). Assim se considerar um osso vergado, os elétrons que se encontrava em uma região inicial migram para a região de compressão, surgindo um potencial negativo nessa área. No entanto na região que sofreu tração, ocorre ausência de elétrons, ficando o local com potencial positivo. As cargas negativas têm a propriedade de ativar os osteoblastos (que produz colágeno), enquanto que as cargas positivas ativam os osteoclastos [5]. Assim, com a propriedade piezelétrica do tecido ósseo, quanto mais estímulos o tecido receber melhor será o desempenho da remodelação óssea.

CAPÍTULO 3

3. *TÉCNICAS EXPERIMENTAIS*

As técnicas experimentais são importantes para conhecer e caracterizar o material, porém para utilizá-las é necessário ter por base um mínimo de conhecimento sobre as mesmas, para então compreender o processo e o resultado obtido da medida realizada e também para minimizar o máximo possível o erro experimental por parte do operador do equipamento. Deste modo este capítulo tem o objetivo de fazer uma breve abordagem das técnicas experimentais de moagem, microdureza Vickers (H_v), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), sinterização, técnica de excitação por impulso, medida de densidade baseada no princípio de Arquimedes e teste de resistência à compressão axial que serão utilizadas na pesquisa. Os próximos tópicos serão descritos de acordo com os seguintes pontos: a definição da técnica, o princípio de funcionamento, os principais componentes do equipamento e a teoria física relacionada a prática experimental. Espera-se que os tópicos a seguir sirvam de suporte para uma boa compreensão dos procedimentos, das medidas e dos resultados encontrados na pesquisa.

3.1. *Moagem*

A moagem de alta energia (MAE) ou moagem ultrafina é utilizada para o processamento de materiais sob a forma de pó, que por sua vez são definidos como unidades discretas e sólidas [59]. A técnica de (MAE) consiste na transferência de energia mecânica, os corpos moedores (que podem ser esferas) que se movem dentro do moinho se chocam contra as partículas causando desgaste que reduz o tamanho dos grãos, permitindo obter maior volume de material moído com maior eficiência energética.

Na figura 3.1.1 é mostrada o esquema do movimento das esferas no vaso de moagem de um moinho planetário, que foi o utilizado nessa pesquisa. O material em pó é colocado no interior do vaso de moagem juntamente com as esferas, então o cadinho é fixado sobre um suporte giratório, o movimento gera uma força centrífuga, ocorrendo colisões entre as esferas e também contra a parede do vaso de moagem, estes impactos promovem a moagem do pó.

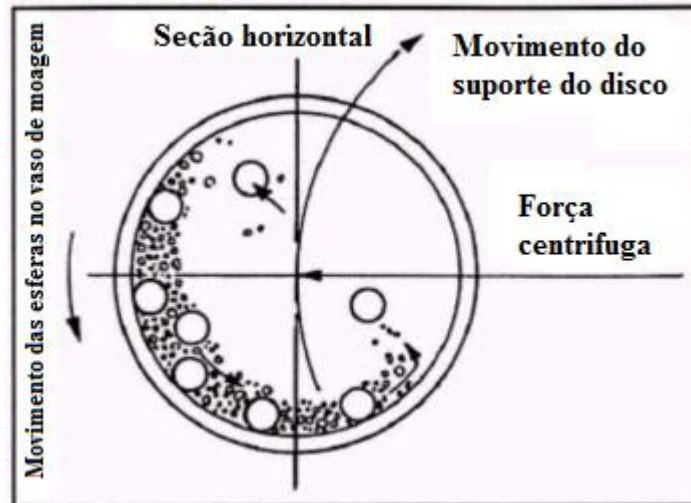


Fig. 3.1.1: Esquema do deslocamento das esferas dentro de um vaso de moagem de um moinho planetário, adaptado da referência [60].

Durante o processo de moagem existem algumas variáveis que influenciam de maneira significativa no resultado final: velocidade de rotação, tempo do processo, atmosfera de moagem, razão entre a massa dos corpos moedores (esferas) e a massa da amostra, tamanho e formato dos corpos moedores, capacidade total do vaso de moagem, composição química dos utensílios de moagem, entre outras [60] [61].

3.2. Sinterização

A sinterização é uma técnica muito utilizada no processamento da metalurgia do pó, ela ocorre por meio de um processo termicamente ativado, que faz com que ocorram reações físicas e químicas entre as partículas do material que estejam em contato mútuo [62]. O processo ocorre quando há aumento de temperatura suficiente para haver uma fusão dos elementos do composto em questão. É importante ressaltar que pode haver também no decorrer do processo de sinterização uma fase líquida do material, isso somente será possível se a temperatura ultrapassar a temperatura de fusão de algum dos componentes do composto.

Após o término da sinterização o material geralmente apresenta alterações tanto nas suas microestruturas como nas suas propriedades, essas mudanças são resultados dos três estágios que ocorre na sinterização, que são: estágio inicial, intermediário e final [63].

Na figura 3.2.1 são mostradas as principais variações que ocorrem em cada fase. Na ilustração (a) as partículas estão em contato umas com as outras, na forma de pó, ou seja, ainda não há a sinterização. No item (b) as partículas se encontram no estágio inicial da

sinterização, neste há uma reorganização das partículas e a formação de “pescoços” nas regiões de contato das partículas próximas. No estágio intermediário (c) ocorre um crescimento no tamanho dos “pescoços” e uma redução na quantidade de poros, consequentemente a densidade relativa aumenta, pois ocorre uma aproximação entre os centros das partículas, e também ocorre a formação dos contornos de grãos. Na fase final (d) ocorre um fechamento progressivo dos poros, devido ao preenchimento das vacâncias nos contornos de grãos.

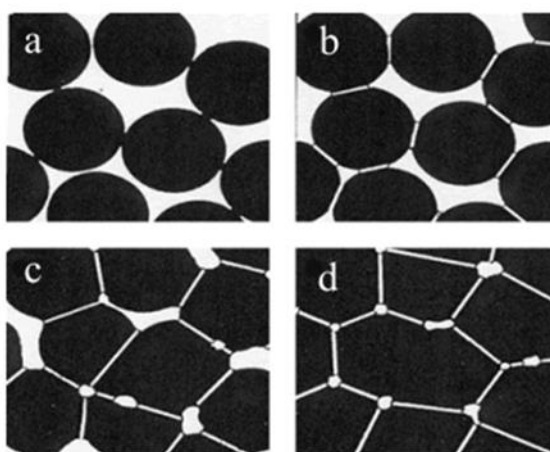


Fig. 3.2.1: Processo de sinterização: (a) antes de iniciar a sinterização, (b) estágio inicial formação de “pescoços”, (c) estágio intermediário aumento do tamanho dos “pescoços” e (d) estágio final fechamento progressivo dos poros. Figura retirada e adaptada da referência [64].

3.3. *Difração de Raios X (DRX)*

Essa técnica é bastante utilizada para caracterizar materiais cristalinos. Isso ocorre por se tratar de uma medida não destrutiva capaz de determinar as fases cristalinas dos materiais e fornecer dados referentes ao tamanho, a simetria e a orientação dos cristais. Para a melhor compreensão é importante lembrar que cristal é definido como um sólido homogêneo com um arranjo atômico interno regular, ou seja, que apresenta periodicidade [65].

O princípio de funcionamento da DRX consiste na interação de um feixe de raios X incidente com os átomos da superfície da amostra (cristal), a partir de então ocorre o espalhamento; o feixe difratado é captado por um detector de raios X [66]. Assim segundo a lei de Bragg a radiação é difratada por meio dos planos naturais do cristal analisado. A equação 3.3.1 estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, os quais são característicos de cada fase cristalina.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{eq. (3.3.1)}$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg.

Quando há incidência de um feixe de raios X com comprimento de onda λ , na rede cristalina com distância interplanar d em que o ângulo de incidência é θ , podem ocorrer interferências construtivas e destrutivas. Na fig. 3.3.1 é ilustrado a interferência construtiva, que ocorre quando a diferença entre os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos seja de um número inteiro de comprimento de onda λ [61], isso significa dizer que um feixe qualquer difratado percorre uma distância (λ) a mais que um feixe difratado pelo plano adjacente, assim sucessivamente.

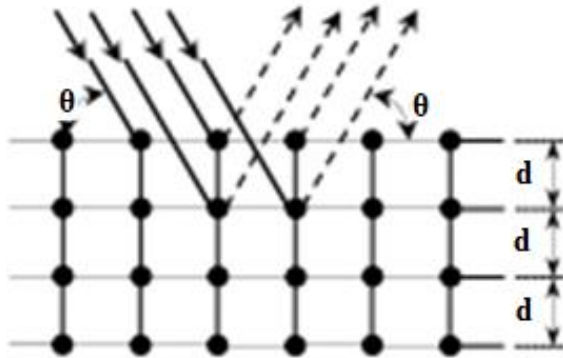


Fig. 3.3.1: Representação da Lei de Bragg com interferência construtiva, retirada da referência [67].

Caso ocorra a interferência destrutiva não é possível observar qualquer sinal de raio X, ao contrário do ilustrado anteriormente. Com o intuito de conhecer um pouco mais sobre a técnica de DRX é preciso ainda analisar um difratômetro e um difratograma respectivamente.

Na fig. 3.3.2 tem-se a imagem de um difratômetro de raios X e os seus principais componentes, em que pode-se resumir o funcionamento do difratômetro a partir do feixe de raio X gerado na fonte S , que passa pelo colimador A e incide na amostra C (que deve apresentar superfície plana) localizada no suporte H . Todo esse processo ocorre em torno do eixo O em que a amostra sofre movimento de rotação, então já em B e F o feixe difratado é colimado e deste modo chega ao detector de raio X G que encontra-se anexado ao suporte E . Então o movimento de detecção de 2α graus é acompanhado pela rotação de α grau da amostra e isso ocorre pois os suportes E e H são vinculados mecanicamente. Essa ligação garante que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ [68].

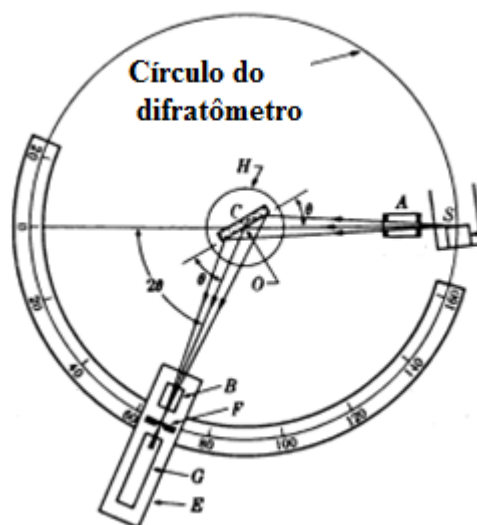


Fig. 3.3.2: Funcionamento do difratômetro de raio X, adaptada da referência [68].

Após ser detectado o feixe difratado, utiliza-se um sistema computacional que produz um gráfico denominado “perfil de difração” ou difratograma como mostrado na fig. 3.3.3. Neste é relacionado a intensidade de radiação medida pelo ângulo de espalhamento 2θ . O difratograma é único para cada tipo de cristal e o perfil de difração de um composto é a soma dos perfis de difração dos seus constituintes [69]. A identificação das amostras é realizada por meio de comparação destes resultados com um banco de dados, como o arquivo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

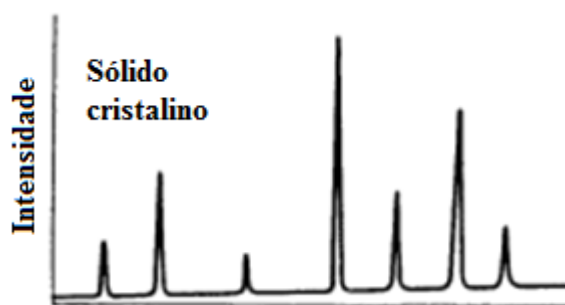


Fig. 3.3.3: Imagem ilustrativa de um difratograma de raios X de um sólido cristalino, retirada da referência [68].

3.4. *Ensaio Mecânico de Microdureza Vickers*

As propriedades mecânicas são caracterizadas de acordo com a capacidade que cada material tem de resistir as forças mecânicas aplicadas. Assim por meio desses testes é possível observar o comportamento do material e determinar algumas propriedades para então poder

analisar se é viável o uso destes materiais como material de implante. De forma geral os ensaios são classificados como destrutivos e não destrutivos. Os ensaios mecânicos destrutivos podem ser de tração, impacto, flexão, fadiga entre outros. Nestes, o corpo de prova torna-se inutilizado após a medida, pois ocorre ruptura do material. Já os ensaios mecânicos não destrutivos não torna o corpo de prova inutilizado, como no caso dos ensaios de dureza [9][17].

Assim, saber qual é o ensaio mecânico mais apropriado para cada material depende das características do mesmo e do objetivo da pesquisa. Deste modo no caso do composto formado de (HA β -PVDF), o ensaio mecânico mais apropriado é o ensaio de microdureza Vickers, visto que a hidroxiapatita, que é classificada como uma cerâmica, é um material de característica frágil a tração, isso justifica o ensaio mecânico selecionado [70].

A dureza é definida como a resistência que o material possui às deformações plásticas localizadas. Essas deformações são permanentes, ou seja, elas ocorrem se a tensão aplicada for superior a elasticidade do material. Medidas de dureza consistem em utilizar um aparato com uma carga mecânica aplicada com o intuito de penetrar o corpo de prova. Os penetradores podem ser de diferentes formatos, padronizados e tencionados com diferentes forças dependendo de cada material, uma vez que a profundidade que o penetrador causa no objeto, em resposta a uma força, indica o índice de dureza do material [10][17].

A microdureza Vickers foi desenvolvida por Smith e Sandland por volta de 1925. O nome, Vickers, é devido a empresa que fabricava os primeiros aparelhos que realizavam esse tipo de ensaio. O penetrador utilizado é um pequeno diamante com geometria piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas como ilustrado na fig. (3.4.1) [10], [68].

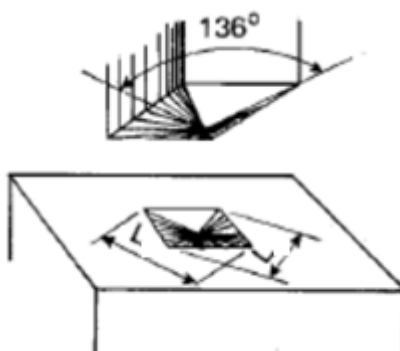


Fig. 3.4.1: Técnica de microdureza Vickers: impressão da indentação, retirada da referência [9].

Ao observar a figura acima é mais fácil entender como são realizadas as medidas. A partir de então é possível calcular a microdureza Vickers (H_v), com base na equação (3.4.1) [9] :

$$H_v = \frac{Q}{A_c} \quad \text{eq. (3.4.1)}$$

Com Q sendo a carga aplicada em (gf) e A_c área de contato da superfície (mm^2). Porém para encontrar (H_v) é preciso primeiro calcular A_c . A fig. (3.4.2) mostra a pirâmide de base quadrada de diferentes perspectivas.

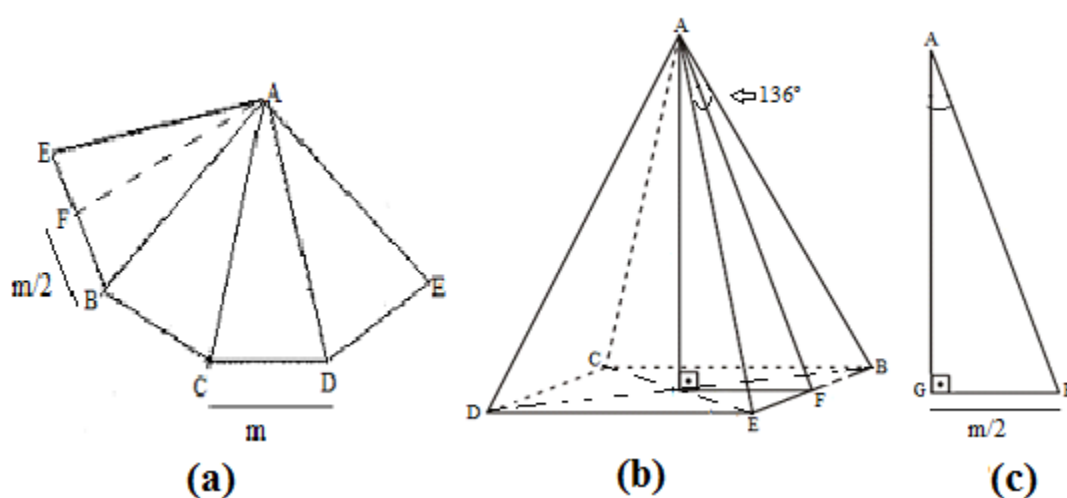


Fig. 3.4.2: Pirâmide de base quadrada: (a) aberta composta de 4 triângulos isósceles, (b) destaque para o ângulo de 136° entre as faces opostas da pirâmide e (c) triângulo retirado da pirâmide com ângulo de 68° .

No item (a) da fig. (3.4.2) é mostrada a pirâmide de base quadrada aberta, em que evidencia 4 triângulos isósceles de mesma área com o comprimento de cada lado da base igual (m) e com A_Δ sendo área do triângulo. Assim

$$A_c = 4 A_{\Delta ABE} \quad \text{eq. (3.4.2)}$$

$$A_c = 4 \frac{(\text{base altura})}{2} = 2 m \overline{FA} \quad \text{eq. (3.4.3)}$$

Já observando as ilustrações (b) e (c) da fig. (3.4.2) e sabendo que o ângulo entre as faces opostas do triângulo de base quadrada é 136° , tem se que

$$\widehat{GAF} = \frac{136^\circ}{2} = 68^\circ \quad \text{eq. (3.4.4)}$$

Deste modo,

$$\text{sen } 68^\circ = \frac{\text{cat op}}{\text{hip}} \quad \text{eq. (3.4.5)}$$

Ou seja,

$$\text{sen } 68^\circ = \frac{\overline{GF}}{\overline{FA}} = \frac{\frac{m}{2}}{\overline{FA}} \quad \text{eq. (3.4.6)}$$

Assim,

$$\overline{FA} = \frac{m}{2 \text{ sen } 68^\circ} \quad \text{eq. (3.4.7)}$$

Substituindo a eq. (3.4.7) na eq. (3.4.3) tem

$$A_c = \frac{m^2}{\text{sen } 68^\circ} \quad \text{eq. (3.4.8)}$$

Então lembrando que L é o comprimento das diagonais da base da pirâmide, de acordo com (b) da fig. (3.4.2) tem-se que:

$$L^2 = \overline{DB}^2 = m^2 + m^2 \quad \text{eq. (3.4.9)}$$

Ou seja,

$$m^2 = \frac{L^2}{2} \quad \text{eq. (3.4.10)}$$

Substituindo a eq. (3.4.10) na eq. (3.4.8),

$$A_c = \frac{L^2}{2 \text{ sen } 68^\circ} \quad \text{eq. (3.4.11)}$$

Ainda substituindo a eq. (3.4.11) na eq. (3.4.1) segue,

$$H_v = \frac{Q}{\frac{L^2}{2 \text{ sen } 68^\circ}} = \frac{Q 2 \text{ sen } 68^\circ}{L^2} \quad \text{eq. (3.4.12)}$$

$$H_v = \frac{1,8544Q}{L^2} \quad \text{eq. (3.4.13)}$$

Portanto para encontrar a microdureza Vickers de cada amostra, basta substituir o valor medido da diagonal obtida da impressão realizada no corpo de prova, e a carga utilizada na eq. (3.4.13).

3.5. Técnica de Excitação por Impulso

A técnica de excitação por impulso é caracterizada por meio de ensaios dinâmicos não destrutivos e também por realizar medidas em intervalo de tempo pequeno. Com o uso da técnica é possível obter os módulos elásticos e o amortecimento do material rapidamente. Essa técnica consiste nas medidas das frequências naturais de vibração, que são definidas como a taxa de oscilação livre da estrutura depois que a força que provocou o seu movimento foi cessada [71].

O princípio de funcionamento do equipamento tem por base a ilustração 3.5.1 que mostra os principais componentes para realizar uma medida através da técnica de excitação por impulso. É importante ressaltar que a maneira em que o equipamento deverá ser utilizado dependerá da geometria que o corpo de prova apresenta, pois ao variar a dimensão é possível variar as configurações do equipamento, a fim de garantir a qualidade dos resultados obtidos.

Apesar de haver a possibilidade de variadas configurações do equipamento, o funcionamento para a aquisição de dados é único. O corpo de prova recebe o impacto por meio do pulsador (seja ele manual ou eletrônico) e emite uma resposta acústica. A resposta é captada pelo transdutor e transformada em sinal elétrico. Deste modo, é possível caracterizar os módulos elásticos, o amortecimento, as amplitudes, a velocidade do som para o modo de cisalhamento, a velocidade do som para o modo planar do material em análise entre outros.

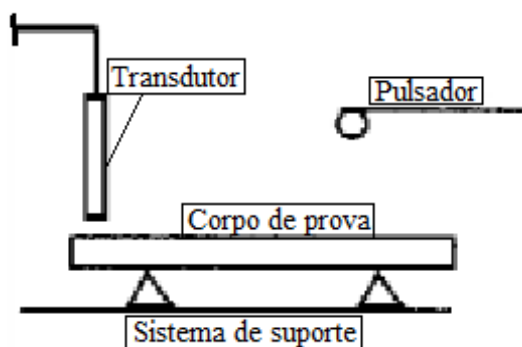


Fig. 3.5.1: Esquema básico dos equipamentos da técnica de excitação por impulso, retirada da referência [72].

Os módulos elásticos (módulo de Young (E), de cisalhamento (G) e coeficiente Poisson (μ)) relacionam tensão com a deformação reversível, quanto maior for o valor do módulo elástico mais rígido será o material [73]. Porém segundo Zanotto e Júnior [74] os

módulos elásticos são sensíveis a composição, processamento e dano do corpo de prova. Deste modo, aspectos que podem interferir de modo significativo nos resultados de módulos elásticos, estão relacionados a microestrutura do material, como os poros (o tamanho, a morfologia, a distribuição ao longo do material e se os mesmos são interconectados ou são fechados).

Após analisar a configuração da técnica de excitação por impulso e compreender um pouco mais sobre módulos elásticos e amortecimento é interessante salientar que cada frequência natural de vibração é associada a um perfil vibracional que corresponde a um modo de vibração. Esses modos de vibração podem ocorrer basicamente de três formas (longitudinal, flexional ou torcional) dependendo da dimensão e da geometria do corpo de prova [75]. Para o caso do modo de vibração longitudinal e flexional é possível obter o módulo de elasticidade, já para o modo de vibração torcional é possível encontrar o módulo de cisalhamento e a razão de Poisson [76]. No caso do corpo de prova apresentar geometria retangular, os modos vibracionais mais recomendados são o flexional e torcional, uma vez que o modo de vibração longitudinal é mais preciso para corpos de prova com geometria quadrada ou circular.

Para realizar as medidas nas amostras em formato de barra no modo flexional e torcional, é preciso que o corpo de prova esteja apoiado sobre o suporte na região dos nós para a ressonância fundamental, que seria de 0,224 L, ou seja, o nó está localizado a 0,224 vezes o comprimento da barra a partir da extremidade da amostra, essa configuração deve ocorrer com o intuito de produzir e captar amplitude máxima [77].

A técnica de excitação por impulso é fundamentada na norma ASTM E1876-09 [78], que é adequada para determinação do módulo elástico do material elástico, homogêneo e isotrópico, à temperatura ambiente ou em função da temperatura, de barras com pequena espessura (seção retangular) no caso dessa pesquisa.

Para o modo de vibração flexional, em uma amostra que apresente condição de contorno em formato de barras, o modelo matemático para o módulo de Young é descrito pela norma ASTM E1876-09 [78] com:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad \text{eq. (3.5.1)}$$

Em que m é a massa da barra, L é o comprimento, b a largura, f é a frequência de ressonância fundamental flexional, t é a altura da barra e T_1 é o fator de correção para o modo

fundamental flexional. Para o caso em que se conhece a razão de Poisson (μ), e se a razão do comprimento pela largura for menor que 20, o fator de correção pode ser obtido pela seguinte equação:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4$$

$$\left[\frac{8,340(1+0,2023\mu+2,173\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000+6,338(1+0,1408\mu+1,536\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^2} \right] \quad \text{eq. (3.5.2)}$$

De acordo com Pereira e colaboradores [73] na equação (3.5.1), quanto maior for a razão da largura por comprimento da barra, maior será o erro. Para o modo de vibração torcional, para barra de secção retangular, o módulo de cisalhamento (G) é dado pela equação

$$G = \frac{4Lmf^2}{bt} R \quad \text{eq.(3.5.3)}$$

onde f é a frequência de ressonância fundamental torcional, R é um fator dependente da relação entre a largura e altura da amostra, dado por:

$$R = \left[\frac{1 + \left(\frac{b}{t}\right)^2}{4 - 2,521 \frac{t}{b} \left(1 - \frac{1,991}{e^{\pi t + 1}}\right)} \right] \left[1 + \frac{0,00851n^2 b^2}{L^2} \right] -$$

$$0,060 \left(\frac{nb}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{b}{t} - 1\right)^2 \quad \text{eq.(3.5.4)}$$

Sendo n é definido como o número de harmônicos, que no caso do estado fundamental é igual a 1 [79].

Independentemente da condição de contorno da amostra, se o material for isotrópico, a razão de Poisson (μ) se relaciona com (E) e (G) de acordo com a equação abaixo:

$$\mu = \left(\frac{E}{2G}\right) - 1 \quad \text{eq.(3.5.5)}$$

3.6. *Técnica para Medir a Densidade e Obter a Porosidade*

A densidade das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão com líquido, com base no princípio de Arquimedes [80]. Após medidas as massas secas, as amostras são mantidas em vácuo de 10^{-1} a 10^{-2} por 2 horas. Depois que ocorre a termalização as massas das amostras impregnadas de água e a massa de empuxo são medidas. O princípio descreve a relação entre o volume, a massa e a densidade de amostras secas e imersas em um líquido. Assim se uma amostra (sólida) for imersa em um líquido com densidade conhecida, o volume da amostra pode ser medido por meio do empuxo sofrido. Para o caso de materiais porosos, o volume da amostra é igual ao volume total da mesma somado ao volume de todos os poros (abertos) contidos no material [81].

Deste modo, com base na equação (3.6.1), é possível obter a densidade do material sinterizado, ρ_s :

$$\rho_s = \left(\frac{m_s}{m_i - m_e} \right) \rho_a \quad \text{eq. (3.6.1)}$$

sendo ρ_a é a densidade do líquido (água), m_s é a massa da amostra sinterizada seca, m_i massa da amostra impregnada com água e m_e é a massa da amostra sob o empuxo da água.

Após calcular a densidade da amostra sinterizada, é possível obter a porosidade aberta percentual da amostra sinterizada γ (%), que é expressa pela equação (3.6.2) abaixo:

$$\gamma (\%) = \left(\frac{m_i - m_s}{m_i - m_e} \right) * 100 \quad \text{eq. (3.6.2)}$$

3.7. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Essa técnica é utilizada para investigar superfícies dos materiais, a qual permite grandes ampliações. Dessa forma é possível observar a microestrutura e a morfologia do material e com isso identificar alterações, defeitos ou contaminações que tenham ocorrido durante o processo de fabricação da amostra [9], [82].

Para melhor compreensão da técnica se faz necessário uma breve abordagem sobre o funcionamento do MEV e os seus principais componentes. Como mostrado na fig. 3.7.1, o canhão de elétrons tem a função de emitir um feixe de elétrons que na maioria dos microscópios

eletrônicos de varredura são provenientes de emissão termiônica de um filamento de tungstênio, que por meio de uma fonte variável de tensão acelera os elétrons. Então o sistema de lentes eletromagnéticas, que podem constituir-se de uma ou mais lentes, são responsáveis por colimar e controlar a intensidade desse feixe de elétrons. Em seguida, os elétrons passam pela lente objetiva eletromagnética, que tem a finalidade de controlar o tamanho do feixe de elétrons (formato retangular) que incide na amostra. Já a bobina de controle de varredura, que constitui o MEV, é composta por dois pares. Um faz a varredura da amostra na direção x e o outro executa o movimento na direção y, varrendo assim toda a superfície da amostra. Assim quando o feixe de elétrons que é criado em vácuo atinge a superfície da amostra, os sinais emitidos são identificados por detectores de elétrons secundários e então são armazenados e convertidos em imagem no computador [83], [84].

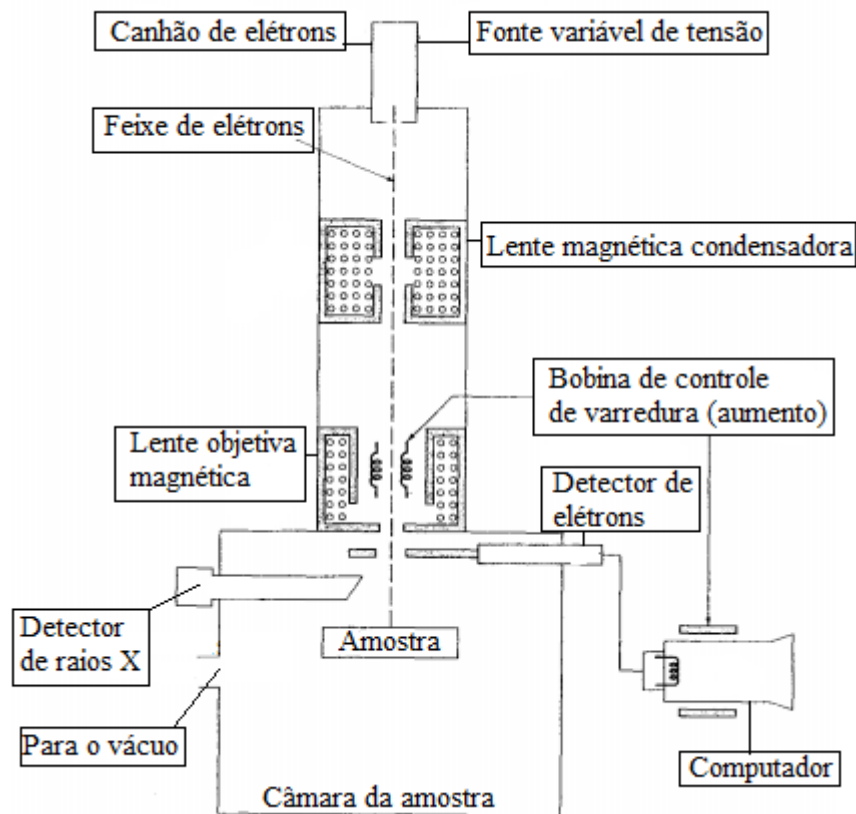


Fig. 3.7.1: Princípio de funcionamento do MEV, adaptada da referência [84].

Como consequência da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, é possível obter uma ampla variedade de sinais emitidos, dentre eles vale destacar três tipos: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios X característicos. Estes sinais quando

captados por detectores, fornecem informações da amostra como: topografia da superfície, composição, cristalografia, entre outros [85].

Os elétrons secundários são resultados da interação entre o feixe de elétrons incidente e os elétrons de condução fracamente ligados ao sólido em análise, fazendo com que ocorra uma ejeção de elétrons da banda de condução. Porém como os elétrons secundários possuem pouca energia, eles são atraídos para o detector por meio de um potencial positivo [61].

Os elétrons retro-espalhados são caracterizados por possuírem alta energia, proveniente de numerosas colisões elásticas que ocorrem com os elétrons na superfície do sólido. Esse é o motivo que limita a resolução da imagem formada por esse tipo de sinal, ao contrário dos elétrons secundários que apresentam uma imagem com boa resolução e bastante nítida [84].

Uma terceira forma de análise resultante da interação do feixe de elétrons primário com a superfície do sólido é chamada de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Essa técnica consiste em analisar os raios X característicos emitidos da interação da amostra com o feixe de elétrons, possibilitando assim uma análise qualitativa e semi quantitativa da composição do sólido [9], [10].

3.8. Teste Mecânico de Resistência à Compressão Axial

Para tornar as próteses mais eficazes se faz necessário a otimização dos estudos dos materiais, em especial das propriedades mecânicas. Uma vez que a característica do material deve ser adequada à carga que a prótese irá receber, para que não ocorra problemas futuros. A determinação das propriedades mecânicas pode ser feita por vários ensaios que podem ser destrutivos ou não destrutivos. O teste mecânico de compressão é um ensaio destrutivo, em que a amostra é deformada pela aplicação de uma carga padrão de compressão ao longo da direção axial como ilustrado na figura 3.8.1 [10], [86].

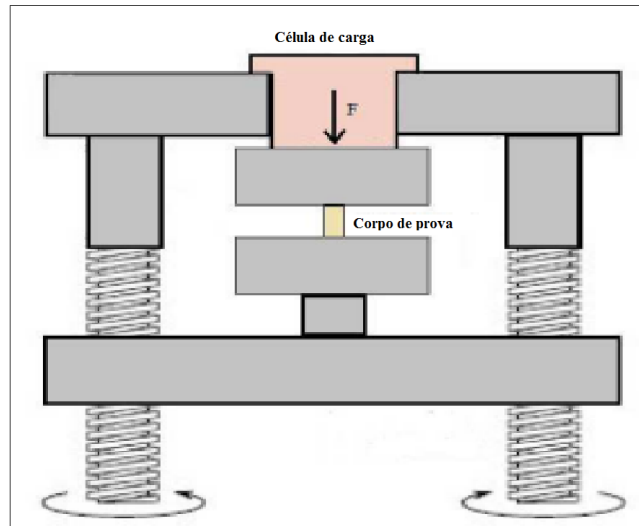


Fig. 3.8. 1: Ilustração do ensaio mecânico de compressão retirado e adaptado da referência [10].

CAPÍTULO 4

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após fazer uma breve abordagem teórica sobre as técnicas experimentais utilizadas no decorrer da pesquisa, é importante saber como foram realizados os procedimentos experimentais. Assim este capítulo tem o objetivo de descrever de modo qualitativo e quantitativo o procedimento experimental referente a microdureza Vickers (H_v), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), sinterização, obtenção das amostras, técnica de excitação por impulso, obtenção e imersão no SBF, técnica para medir a densidade, teste de resistência a compressão axial, que foram realizados na pesquisa.

4.1. Obtenção dos Precursores

Os precursores polifluoreto de vinilideno (polímero) e a hidroxiapatita (cerâmica) utilizados nessa pesquisa foram obtidos de diferentes maneiras. O PVDF na forma de pó foi obtido do fabricante Alfa Aesar com pureza analítica (P.A.) de 99,8%. Já a HA β foi obtida a partir de ossos de peixes da espécie linguado *pleuronectiformes* com tamanho entre 30 a 40 centímetros de comprimento. Em sequência, os ossos foram lavados por várias vezes e depois calcinados a 900°C por 8 horas, restando apenas a fase mineral dos ossos. Então o material foi macerado em almofariz de ágata e colocado em um moinho Retsch PM 100, em cadinho de zircônia com esfera de zircônia com a relação massa bola/massa pó de 6/1. A moagem foi realizada por 8 horas com a relação ciclo/pausa de 30 minutos/10 minutos com velocidade de 300 rpm.

4.1.1. Preparação e sinterização dos compósitos

De posse dos pós precursores, foram produzidas as amostras com a seguinte proporção: (20% PVDF-80% HA β), (40% PVDF-60% HA β), (60% PVDF-40% HA β), (80% PVDF-20% HA β), (100% PVDF) e (100% HA β). Para a confecção das amostras compostas é necessário conhecer anteriormente a densidade teórica dos precursores [13], para isso utiliza-se a regra das misturas expressa pela equação (4.1.1):

$$\rho_c = \sum_{j=1}^n p_j \rho_j \quad \text{eq. (4.1.1)}$$

em que ρ_c é a densidade teórica da amostra composta, p_j percentual em volume de cada elemento do composto, ρ_j densidade de cada elemento do compósito e n o número de elementos do compósito.

Após conhecer ρ_c e saber a quantidade de material (massa) M_c que será utilizado para preparar a amostra, é possível determinar o volume da amostra composta V_c com base na equação (4.1.2):

$$V_c = \frac{M_c}{\rho_c} \quad \text{eq. (4.1.2)}$$

Porém o compósito deve ser determinado em relação ao volume de cada componente, V_j que corresponde a seguinte equação (4.1.3)

$$V_j = p_j V_c \quad \text{eq. (4.1.3)}$$

Deste modo, para encontrar a quantidade de massa de cada componente do composto M_j , basta multiplicar a equação (4.1.3) por ρ_j :

$$M_j = \rho_j V_j \quad \text{eq. (4.1.4)}$$

Todas as amostras produzidas nessa pesquisa tiveram as massas medidas em uma balança digital Shimadzu AUW220D, com 5 dígitos de precisão. Em seguida foram homogeneizadas em um almofariz de ágata por 10 minutos, e compactadas em uma prensa uniaxial a frio de ação simples, que de acordo com Albaro [87] é a mais indicada para compostos cerâmicos com espessura reduzida e geometria simples. A tabela 4.1.1 mostra a pressão de compactação utilizada, todas as amostras foram mantidas na prensa por 90 segundos. A diferença nos valores da pressão de compactação se deve ao fato da HA β não compactar com pressão inferior que 294 MPa ao contrário do precursor PVDF e dos compostos.

Tab. 4.1.1: Pressão de compactação das amostras de HA β , PVDF e dos compósitos de 20, 40, 60 e 80% HA β em ambas as temperaturas de sinterização 170°C e 190°C.

<i>Amostras</i>	<i>Pressão de compactação</i>
<i>HAβ</i>	294 MPa
<i>PVDF</i>	114 MPa
<i>Compósitos sinterizados a 170°C e 190°C</i>	114 MPa

Após prensadas, as amostras foram sinterizadas em um forno tipo mufla CPU-3P-LCD em variadas configurações, como mostra a tabela (4.1.2). Na tabela é destacada a velocidade de sinterização até atingir a primeira temperatura, e em seguida evidência a outra velocidade de sinterização até atingir a segunda temperatura definida. Na terceira coluna da tabela é mostrada quanto tempo a amostra permaneceu na segunda temperatura até finalizar o programa de sinterização, em geral as amostras foram retiradas do forno 24 horas depois do processo encerrado, o resfriamento não foi controlado ele ocorreu por inércia térmica.

Tab. 4.1.2: configuração do processo de sinterização das amostras de HA β , PVDF, compósitos (grupo 1) que são as amostras que foram sinterizadas a 170°C e compósitos (grupo 2) que são as amostras que foram sinterizadas a 190°C, ambos os grupos com 20, 40, 60 e 80% de HA β na composição.

<i>Amostras</i>	<i>Velocidade de sinterização-Temperatura a atingir</i>	<i>Permanência/Temperatura</i>
<i>HAβ</i>	5°C/minuto-1000°C + 2°C/minuto-1100°C	1h/1100°C
<i>PVDF</i>	5°C/minuto-160°C + 1°C/minuto-170°C	1h/170°C
<i>Compósitos (Grupo 1)</i>	5°C/minuto-160°C + 1°C/minuto-170°C	1h/170°C
<i>Compósitos (Grupo 2)</i>	5°C/minuto-160°C + 2°C/minuto-190°C	1h/190°C

4.2. *Difração de Raios X (DRX)*

Foram realizadas as análises de difração de raios X nos compósitos de (PVDF-HA β) e nos precursores, compactados e sinterizados na forma de pastilhas. Para isso foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação de Cu K α configurado com velocidade de varredura de 2°/min e tempo de aquisição de 0,6s na faixa de varredura de 10° a 80°. Pertencente ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.3. *Medidas de Microdureza Vickers*

Para a realização das medidas de microdureza Vickers as superfícies das amostras foram lixadas de acordo com a necessidade de cada amostra e os testes foram realizados, com

base na norma ASTM 384-11. O equipamento utilizado foi um microdurômetro digital *Multi Specimen Test System* (UMT) da CETR com indentador de diamante e o resultado da microdureza Vickers encontrado foi obtido por meio da média de 10 indentações realizadas em cada amostra, sendo que cada indentação foi mantida por um intervalo de tempo de 10 s com uma força aplicada de 204 gf.

Após cessar a aplicação da força, utilizou-se de um microscópio para visualizar e medir as diagonais da impressão feita na amostra, a qual é medida em escala de (μm). Na fig. 4.3.1 é possível observar a impressão realizada em um composto de (HA β -PVDF), com destaque para as diagonais. As análises de microdureza Vickers foram realizadas no laboratório de microindentação H-57 da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

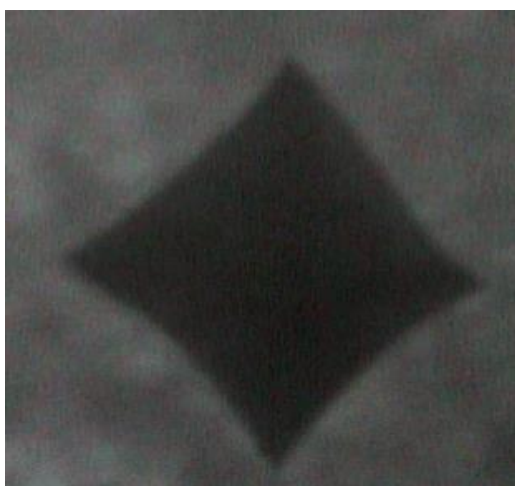


Fig. 4.3.1: Impressão da indentação Vickers na amostra de composição (0,4 HA β -0,6 PVDF) sinterizada a 170°C.

4.4. *Técnica de Excitação por Impulso*

A técnica de excitação por impulso foi realizada em todas as amostras a temperatura ambiente antes de serem imersas em SBF. Para critério de análise, as pastilhas possuíam formato retangular com dimensão aproximada de 12mm x 25mm x 1mm medidas com o auxílio de um paquímetro. Outro parâmetro necessário para obter resultados corretos da técnica, foi fornecer ao programa a massa de cada amostra. Essa pesagem foi feita em um balança analítica Shimadzu AUW220D, pertencente ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), assim como o

equipamento da técnica de excitação por impulso, o Sonelastic, fabricado pela ATCP Engenharia Física.

Os resultados foram obtidos com o modo de vibração “flexional+torcional” selecionado, o que possibilitou descobrir o módulo de Young (E), o módulo de cisalhamento (G) e a razão de Poisson (μ). Em todos os casos o resultado final foi obtido a partir da média de 7 medidas realizadas em cada amostra, com base nos critérios da norma ASTM E1876-09.

4.5. Técnica para Medir a Densidade e a Porosidade

Para medir a densidade e a porosidade das amostras sinterizadas nessa pesquisa foi utilizada a técnica de imersão com líquido [80], esse método é baseado no princípio de Arquimedes. Antes de iniciar as medidas as amostras foram colocadas por 12 horas em um forno tipo mufla a 50°C, com o intuito de reduzir ao máximo a umidade das amostras. Em seguida foram medidas as massas das pastilhas em uma balança digital Shimadzu AUW220D com 5 dígitos, com o acessório Specific Gravity Measurement Kit acoplado a balança.

Após ter medido as massas das amostras, as mesmas foram encaixadas em um suporte como mostrado na figura 4.5.1 (a) e em seguida a bandeja com as pastilhas foi colocada no interior de um dessecador com vácuo de 10^{-1} a 10^{-2} por 2 horas, sistema mostrado na figura 4.5.1 (b). O intuito de manter as amostras em baixa pressão é retirar o ar de dentro dos poros abertos das amostras, visto que se a amostra for imersa sob pressão atmosférica, a pressão interna nos poros vai dificultar o preenchimento dos mesmos pelo o líquido (nesse caso a água).

Em seguida foi colocada água destilada na bandeja com as amostras, por meio do funil acoplado ao dessecador. Então após 20 minutos para esperar a água permear os poros abertos da amostra a bandeja foi retirada com água do dessecador e permaneceu em repouso por 30 minutos (tempo de termalização). As análises de densidade e porosidade foram realizadas no laboratório de medidas metálicas da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

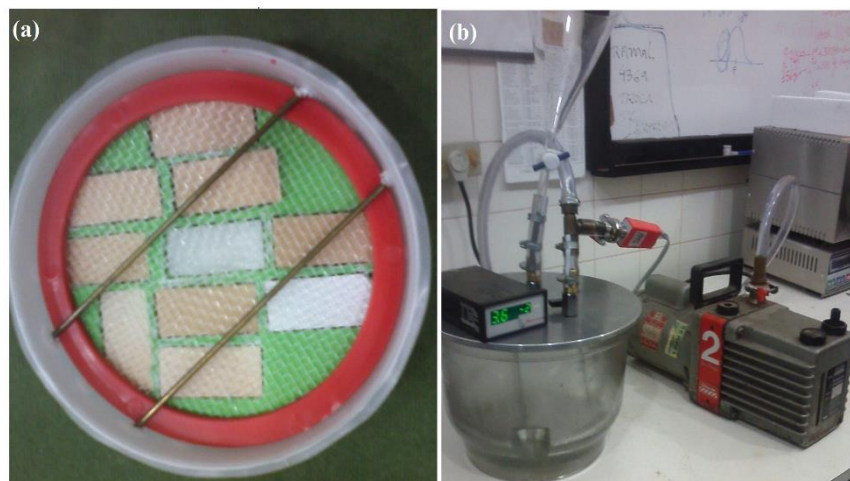


Fig. 4.5. 1: Suporte para medir a densidade dos precursores e das amostras sinterizadas a 170°C e 190°C, com a composição de 20, 40, 60 e 80% de HA β . (a) Bandeja para encaixar as amostras e (b) sistema para manter as amostras em vácuo.

Após esse processo as massas das amostras impregnadas por água e as massas das amostras sob o empuxo da água, foram medidas. As medidas de densidade e porosidade foram realizadas nas amostras duas vezes.

4.6. *Obtenção do Fluido Corpóreo Simulado*

Nesta pesquisa foi utilizado o Fluido Corpóreo Simulado (SBF) convencional desenvolvido por Kokubo [88]. Para produzir 1 litro da solução foi necessário seguir a rigor as três etapas descritas abaixo.

A primeira etapa consiste inicialmente em preparar o recipiente em que será produzido o SBF, como ilustrado na figura 4.6.1. A solução foi colocada no becker de polietileno mantido em banho Maria a temperatura de 36,5°C, a qual foi monitorada com um controlador de temperatura. Durante todo o processo utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar a reação. O becker esteve sempre vedado com o filme plástico para evitar contaminação.

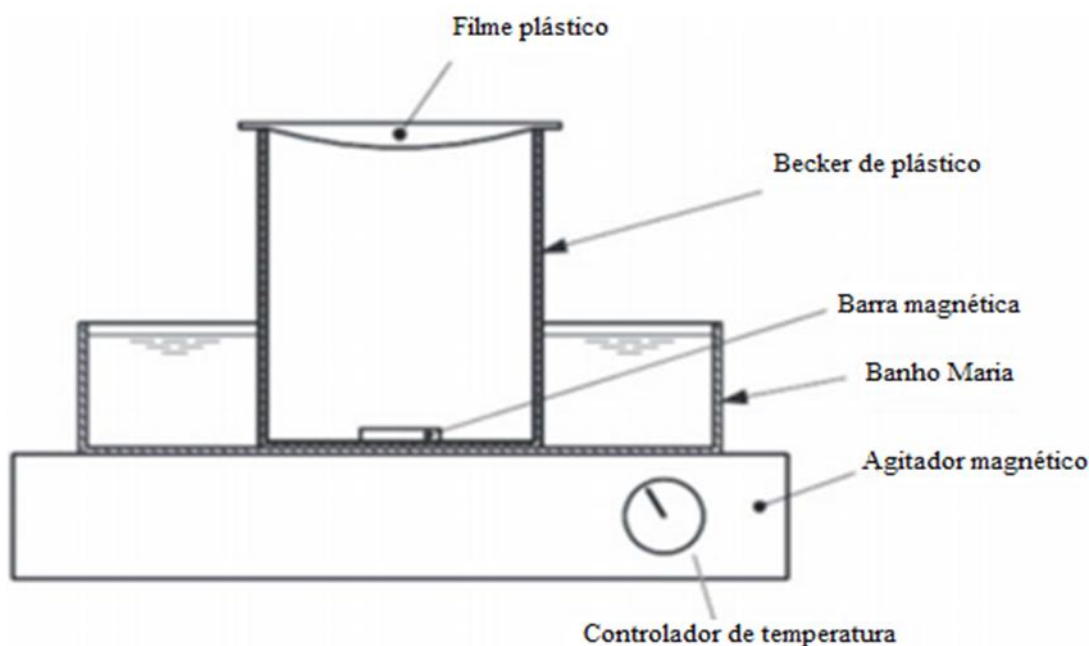


Fig. 4.6.1: Recipiente e utensílios necessários para preparar SBF, retirada e adaptada da referência [9].

Após preparar o recipiente e as condições necessárias para produzir o SBF, os oito primeiros reagentes foram pesados de acordo com as respectivas quantidades destacadas na tab. (4.6.1) e acrescentados um de cada vez no becker, sempre adicionando um pouco de água deionizada no recipiente em que foi pesado os reagentes.

Tab. 4.6.1: Reagentes para preparar SBF, retirada e adaptada da referência [88]

<i>Ordem</i>	<i>Reagente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Massa/Vol. (SBF conv.)</i>
1º	Cloreto de sódio	NaCl	8,035 g
2º	Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	0,355 g
3º	Cloreto de potássio	KCl	0,225 g
4º	Potássio fosfato dibásico	K ₂ HPO ₄ -3H ₂ O	0,231 g
5º	Cloreto de magnésio	MgCl ₂ -6H ₂ O	0,311 g
6º	Ácido clorídrico	HCl-1M	39ml
7º	Cloreto de cálcio	CaCl ₂	0,292 g
8º	Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	0,072 g
9º	Tris-hidroximetil amino	((HOCH ₂) ₃ CNH ₂)	6,118 g

Na segunda etapa o 9º reagente foi acrescentado à solução do becker controladamente com HCL, para manter o pH da solução em 7,4 (pH do sangue humano), até que os reagentes fossem totalmente dissolvidos. Outro aspecto relevante foi sempre prestar

atenção na temperatura, para que não ocorressem variações significativas durante o processo de produção do SBF.

Na terceira e última etapa a solução foi colocada em uma seringa e filtrada com uma membrana com poros de 0,2 micrômetros. Em seguida o SBF foi armazenado em um recipiente de polietileno vedado, em temperatura entre 5°C a 10°C.

4.7. *Processo para Imersão de Amostras no Fluido Corpóreo Simulado*

O processo de imersão das amostras em SBF foi realizado de acordo com Kokubo [88]. Porém para iniciar o procedimento foi necessário que as amostras estivessem devidamente limpas, para não contaminar o fluido e também para que o objetivo de verificar a bioatividade do composto não fosse comprometido. Deste modo todas as amostras foram primeiramente lixadas com uma lixa número quatrocentos e em seguida foram lavadas três vezes em ultrassom. Em cada lavagem as amostras foram mantidas imersas em etanol por um intervalo de tempo de cinco minutos, em seguida foram colocadas em uma estufa a temperatura de 30°C por 12 horas.

O volume de SBF que foi utilizado para a imersão de cada amostra, foi calculado com a seguinte relação:

$$V_S = \frac{S_A}{10} \quad \text{eq. (4.7.1)}$$

em que V_S o volume de SBF em ml e S_A , a área superficial da amostra em mm^2 . Devido a geometria cilíndrica das amostras, a área superficial foi calculada com

$$S_A = 2\pi r^2 + 2\pi r h \quad \text{eq. (4.7.2)}$$

onde r é raio da amostra em mm e h a altura da amostra em mm. Como as amostras apresentavam diâmetro de 10 mm e espessura de 1,1 mm, ao fazer as devidas substituições nas eqs. (4.7.2) e (4.7.1) o resultado encontrado para o volume de SBF foi de aproximadamente 19 ml, porém como trata-se de um material poroso todas as amostras ficaram imersas em 30 ml de SBF, a temperatura de 36,5°C com o pH aproximado de 7,4, por um período de 7 dias. A cada três dias a solução foi trocada e no último dia as amostras foram retiradas do SBF, enxaguadas levemente com água deionizada e armazenadas, em estufa à 30°C.

4.8. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram realizadas no microscópio SEM-FEG HR (FEI Inspect F50) mostrado na figura 4.8.1, que faz parte do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), o qual se encontra inserido no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP). As amostras foram recobertas por um filme condutor de ouro pelo processo de “Sputtering”, a partir de então as micrografias e espectroscopias foram realizadas na superfície das amostras e na superfície das fraturas, com a aceleração do feixe de 25 KV.



Fig. 4.8.1: Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução SEM-FEG HR (FEI Inspect F50), pertencente ao LNNano.

As análises foram realizadas nas amostras em formato de pastilha, que foram fraturadas na prensa Tempopress 2 da marca Struers com o acessório construído em aço VC-131 mostrado na figura (4.8.2).



Fig. 4.8.2: Acessório para fraturar amostras, para análise de fratura e superfície no MEV imagem, retirada da referência [9].

4.9. Teste Mecânico de Resistência à Compressão Axial

A medida da resistência à compressão foi realizada em duas amostras com composição (40% HA β -60% PVDF) sinterizada a 170°C, com base na norma ASTM C773 – 88 (2011). O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios universal Shimadzu AGS-X 100 kN à velocidade de 3 mm/min. As condições de contorno das amostras, foram com dimensões de 10 mm de diâmetro por 10 mm de altura, o teste foi realizado na Universidade Estadual do Centro-Oeste.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa da pesquisa será realizado um apanhado geral sobre os resultados obtidos de acordo com os procedimentos experimentais descritos anteriormente e também serão expostas as análises e discussões embasadas pela teoria envolvida na obtenção e caracterização das amostras. Os tópicos a seguir serão abordados de acordo com a ordem em que as técnicas foram apresentadas.

5.1. Difração de Raios X

O padrão de difração apresentado na figura 5.1.1, foi melhor indexado com os padrões de difração do PVDF na fase α e β . A fase α pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$, com simetria monoclinica. A fase β faz parte do grupo espacial $Cm2m$, com simetria ortorrômbica, nessa fase foram identificados uma quantidade menor de picos. De acordo com Thürmer [44] a possível justificativa para esse comportamento se deve a maior intensidade dos picos na fase α , desse modo os picos na fase β ficam superpostos. Apesar dessa dificuldade, foram identificados os picos em $2\theta = (20,6^\circ \text{ e } 36,3^\circ)$ esses picos equivalem respectivamente aos planos cristalinos (200) e (001) [36], [41] [89].

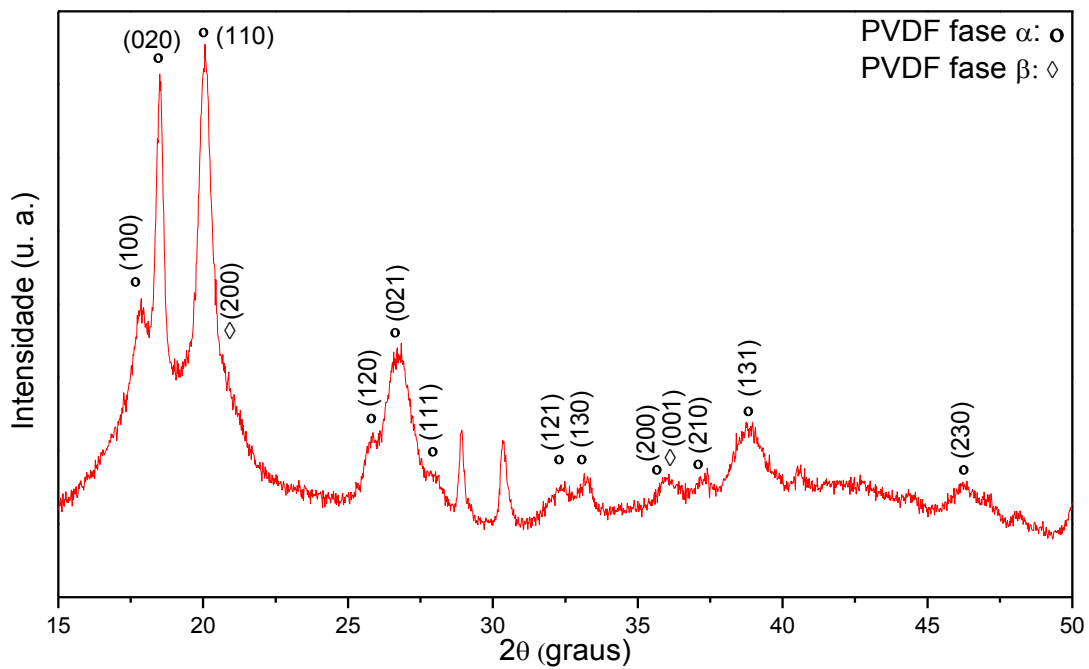


Fig. 5.1.1: Padrão de difração de raios X obtido para o composto PVDF, compactado e sinterizado a 170°C. Na parte superior da figura estão indicados os planos cristalográficos (hkl) referentes às fases cristalinas identificadas.

O difratograma de raios X da amostra de hidroxiapatita sinterizada a 1100°C é mostrado na figura 5.1.2, os picos identificados correspondem respectivamente as cerâmicas de fosfato de cálcio: HAp e β -TCP. A HAp com fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, possui estrutura de simetria Hexagonal do grupo espacial $P6_3/m$. A β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), tem simetria romboédrica do grupo espacial $R3c$. Em ambas as fases, os padrões de difração e os respectivos índices de Miller estão indicados no difratograma 5.1.2.

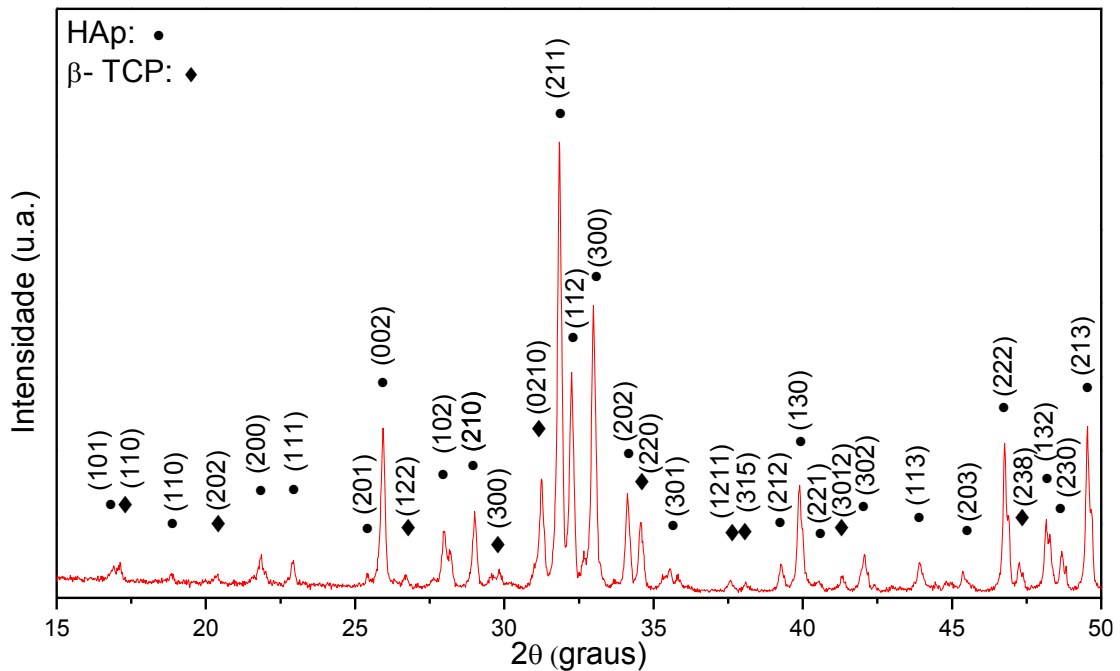


Fig. 5.1.2: Difratoograma de raios X do precursor HAp, compactada e sinterizada 1100°C. Acima dos picos identificados, são destacados os respectivos índices de Miller (hkl).

A fase β -TCP ocorreu, pois os peixes utilizados para produzirem a HAp tinham tamanho de 30 à 40 cm de comprimento, uma vez que, peixes maiores produzem somente a fase de hidroxiapatita [7], [9]. Desse modo, a hidroxiapatita utilizada na pesquisa pode ser classificada como uma cerâmica bifásica e será nomeada de (Ha β), segundo Ribeiro [7] essa é uma grande vantagem, pois quando são imersas em meio fisiológico elas são mais reativas. Isto é, a apatita contendo a fase β -TCP assemelha-se mais a hidroxiapatita mineral encontrada em ossos humanos, é mais reabsorvível, por esse motivo as cerâmicas bifásicas apresentam um desempenho melhor do que a HAp com relação a formação de ossos.

Após ter analisado os difratogramas de ambos os precursores, torna-se necessário analisar os resultados dos difratogramas dos compósitos sinterizados a 170° C e 190°C, em diferentes concentrações de HA β . A intensidade dos picos de difração de raios X foi normalizada e com o intuito de facilitar a compreensão dos dados, foram inseridos em ambos os difratogramas o padrão de difração dos precursores.

No difratograma da figura 5.1.3 são apresentadas as difrações de raios X dos compósitos sinterizados a 170°C, em todas as amostras os padrões de difração foram melhores indexados com a HAp e o β -TCP. Outro aspecto importante a se destacar é que não foram

detectados picos referentes ao precursor PVDF, o que é possível notar é que há uma pequena elevação entre o intervalo de $2\theta = (15^\circ \text{ à } 25^\circ)$, essa alteração no difratograma dos compósitos de (20% HA β -80% PVDF), (60% HA β -40% PVDF) e maior no composto com (40% HA β -60% PVDF) pode ter ocorrido devido a presença de fases cristalinas do precursor PVDF, assim como observado por Rosso [36].

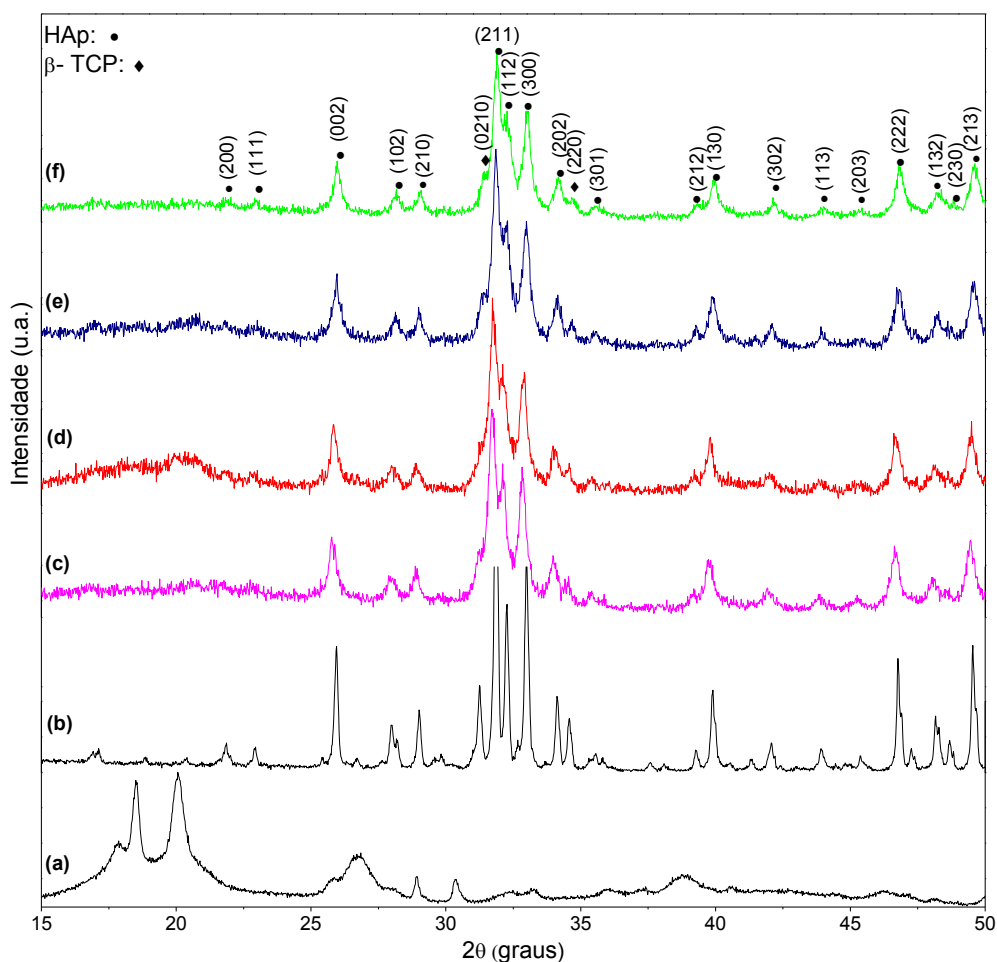


Fig. 5.1.3: Difratograma de raios X dos compósitos (PVDF-HA β) na forma de pastilha sinterizado a 170°C. (a) Precursor PVDF, 170°C (b) Precursor HA β , 1100°C (c) 20% HA β -80% PVDF (d) 40% HA β -60% PVDF (e) 60% HA β -40% PVDF (f) 80% HA β -20% PVDF.

Assim como no difratograma dos compostos sinterizados a 170°C, as amostras com concentração de 20, 40, 60 e 80% de HA β sinterizadas a 190°C também obtiveram o padrão de difração referentes as fases cristalinas HAp e a β -TCP. Além de apresentar essas duas fases cristalinas o composto com (40% HA β -60% PVDF) também apresentou dois picos referentes ao PVDF na fase α .

Também é possível observar no difratograma 5.1.4, outro ponto semelhante ao difratograma anterior, refere-se a pequena elevação nos difratogramas das amostras de (20% HA β -80% PVDF) e (60% HA β -40% PVDF) entre os ângulos de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta= 25^\circ$, essa elevação pode estar relacionada a existência de fases do PVDF, devido o fator de espalhamento do polímero ser menor que da HAp.

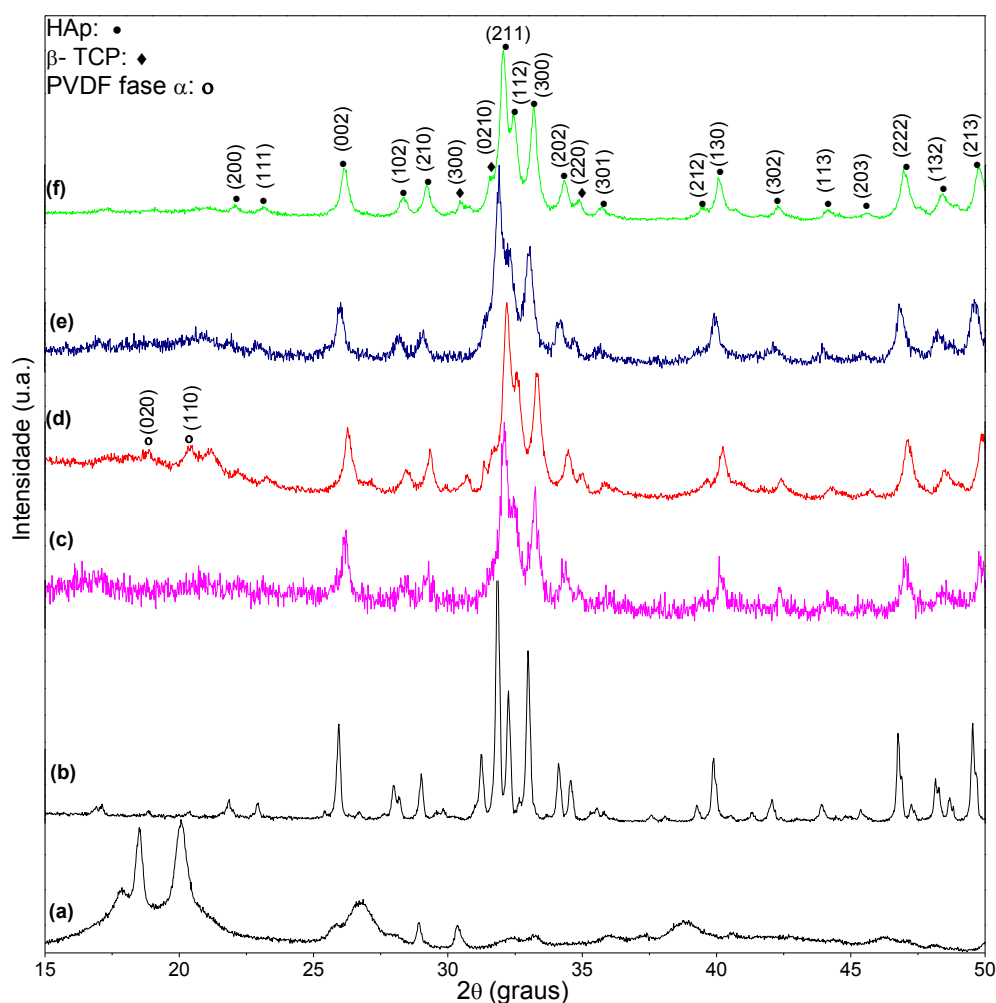


Fig. 5.1.4: Difratograma de raios X dos compósitos (PVDF-HA β) na forma de pastilha sinterizado a 190°C. (a) Precursor PVDF, 170°C (b) Precursor HA β , 1100°C (c) 20% HA β -80% PVDF (d) 40% HA β -60% PVDF (e) 60% HA β -40% PVDF (f) 80% HA β -20% PVDF.

Nos difratogramas das figuras 5.1.3 e 5.1.4 dos compósitos de (20% HA β -80% PVDF), (60% HA β -40% PVDF) e (80% HA β -20% PVDF) tiveram comportamentos similares, referentes a identificação das fases cristalinas HAp e a β -TCP. Os compostos com composição de (40% HA β -60% PVDF) sinterizados a 170 e 190°C apresentaram comportamentos parecidos, visto que a 170° esse composto foi o que apresentou maior alteração no intervalo

entre os ângulos de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta= 25^\circ$ com relação as amostras sinterizadas na mesma temperatura. O composto de (40% HA β -60% PVDF) sinterizado a 190°C , foi o único que apresentou picos referentes ao precursor PVDF no intervalo de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta= 25^\circ$. Uma possível justificativa para tal semelhança talvez seja devido a pequena diferença de temperatura de sinterização, ou também pelo fato de terem sido utilizadas composições com as mesmas concentrações de HAp.

Apesar de terem sido observados nos difratogramas fases cristalinas referentes as cerâmicas de fosfato de cálcio e referentes ao PVDF, esse fato não descartou a hipótese de outras fases do polímero no intervalo de 2θ superior a 25° . Uma vez que os picos das cerâmicas são mais intensos e essa característica poderia justificar uma possível sobreposição de fases, dificultando assim a identificação de picos referentes ao polifluoreto de vinilideno.

5.2. *Microdureza Vickers*

Os resultados de microdureza Vickers em (GPa) das amostras de PVDF, HA β e dos compostos formados por (PVDF-HA β) na proporção de 20%, 40%, 60% e 80% a temperatura de 170°C e 190°C são apresentados na figura (5.2.1). Observa-se que a H_v dos compostos de 20%, 60% e 80% de HA β aumentou com o aumento da quantidade de hidroxiapatita. De acordo com Nascimento [20] isso poderia ser justificado pois além da pressão de compactação, outro fator que influencia de modo significativo nos resultados de microdureza está relacionado a composição das amostras. Neste contexto a hidroxiapatita serviu como reforço para a matriz de polifluoreto de vinilideno.

Com relação ao PVDF é interessante ressaltar que a H_v obtida na pesquisa foi de 0,21 GPa, esse valor é superior ao encontrado por Jawhari e colaboradores [90] que apresentaram uma microdureza de 0,164 GPa para o PVDF. Essa pequena discrepância nos valores pode estar relacionada a forma de compactação das amostras, de acordo com os autores, as amostras foram prensadas a 210°C , enquanto que as amostras confeccionadas neste trabalho foram prensadas a temperatura ambiente. No entanto, apesar de apresentar um valor relativamente maior, está dentro do previsto, segundo Michler e Baltá-Calleja [91] os quais destacam que a microdureza Vickers dos polímeros sintéticos devem estar entre o intervalo de 0,05 a 0,3 GPa.

Ao comparar o valor da H_v da HA β com a microdureza apresentada por Weinand [13], ambas as amostras de hidroxiapatita foram sinterizadas a 1100°C, foi possível notar que a amostra confeccionada neste trabalho apresentou H_v ligeiramente menor. A justificativa para essa diferença poderia estar relacionada com a pressão de compactação utilizada, pois aqui foi utilizada a pressão de 294 MPa enquanto o autor supracitado utilizou 350 MPa. Outros aspectos que também podem influenciar de modo significativo é a força aplicada e a morfologia das partículas da hidroxiapatita.

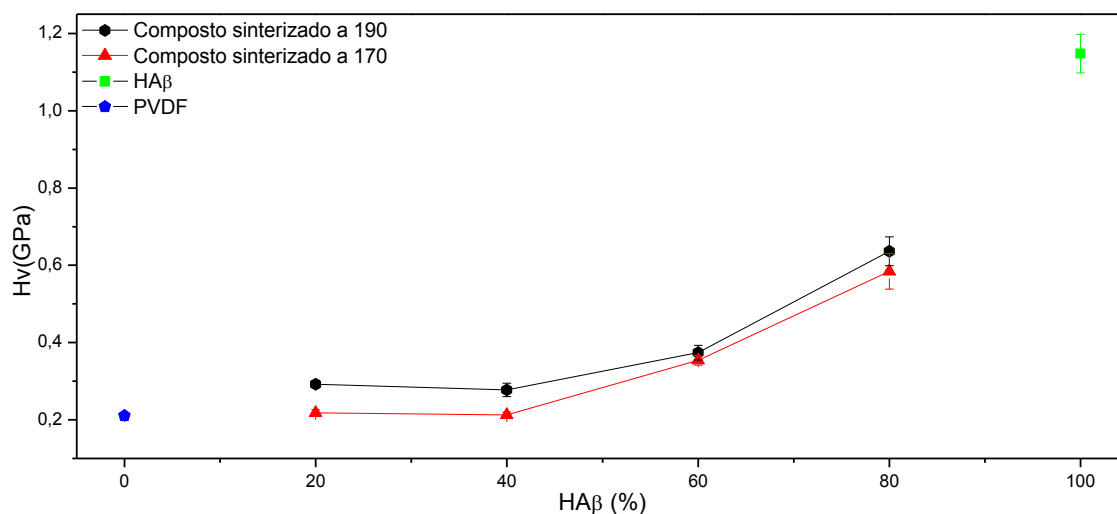


Fig. 5.2.1: Gráfico da microdureza Vickers dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β .

Outro comportamento a se destacar na figura 5.2.1 é a variação da H_v dos compósitos em função das temperaturas de sinterização. Com intuito de padronizar a análise, foi utilizada a H_v do precursor PVDF sinterizado a 170°C como base para calcular a variação percentual da microdureza Vickers ($VH_v(\%)$) dos compostos, de acordo com a seguinte equação

$$VH_v(\%) = \frac{\{[(H_v)Composto] - [(H_v)PVDF]\} * 100}{[(H_v)PVDF]} \quad \text{eq. (5.2.1)}$$

$$VH_v(\%) = \frac{\{[(H_v)Composto] - [0,21]\} * 100}{[0,21]} \quad \text{eq. (5.2.2)}$$

Assim substituindo os valores da H_v dos compostos de 20, 40, 60 e 80% de HA β sinterizados a 170 e 190°C, em $(H_v)Composto$ da equação 5.2.2. Foi possível obter os resultados destacados na tabela 5.2.1 que mostra que houve em todos os casos um aumento na variação da H_v , sendo mais significativo para os compósitos sinterizados a 190°C.

Tab. 5.2.1: Variação percentual da microdureza Vickers ($VH_v(\%)$) dos compostos sinterizados a 170 e 190°C na proporção de 20, 40, 60 e 80% de HA β , com relação a H_v do PVDF.

Compostos (%)HAβ	Compostos 170°C $VH_v(\%)$	Compostos 190°C $VH_v(\%)$
20%	3, 9 %	39, 2 %
40%	1, 3 %	32, 1 %
60%	68, 6 %	78, 1 %
80%	178, 3 %	203, 1 %

Esses dados são interessantes, pois de acordo com Flores e colaboradores [92], a microdureza dos polímeros tende a reduzir conforme aumenta a temperatura, e como mostrado na tabela acima isso não ocorreu. A justificativa para tal comportamento pode estar relacionado ao fato de que a adição da HA β a matriz PVDF serviu para aumentar a dureza do composto de acordo com o aumento da temperatura.

5.3. *Técnica de Excitação por Impulso*

A seguir serão apresentados os resultados do módulo de Young (E), módulo de cisalhamento (G) e coeficiente de Poisson (μ), obtidos pela técnica de excitação por impulso (método dinâmico), de acordo com a norma ASTM E 1876-09 [78].

Os resultados do módulo de Young das amostras de PVDF e HA β e dos compostos formados por (PVDF-HA β) na proporção de 20%, 40%, 60% e 80% de HA β a temperatura de 170°C e 190°C são apresentados na figura (5.3.1). Observa-se que, o módulo de Young dos compósitos, aumentou com o aumento de hidroxiapatita na composição das amostras. Também pode-se notar que o aumento da temperatura de sinterização, influenciou de maneira significativa nos resultados do módulo de Young, visto que, os compósitos sinterizados a 190°C apresentaram E maior, quando comparado aos compósitos com a mesma porcentagem de HA β , sinterizados a 170°C. Acredita-se que a hidroxiapatita serviu como reforço para a matriz de polifluoreto de vinilideno, pois segundo Canevarolo [93] com o aumento da temperatura de sinterização E do PVDF tende a diminuir.

Com relação ao precursor PVDF, é interessante ressaltar que o módulo de Young mostrado na figura (5.3.1) foi de 1,22 GPa. Esse valor é inferior ao módulo de Young obtido pelo método quase-estático na pesquisa de Gomes [45], que foi de 1,38 GPa. Uma possível justificativa para a diferença dos módulos de Young, mesmo que obtidos por técnicas diferentes, estaria na etapa de sinterização, pois o autor resalta que a amostra do polímero foi

prensada a quente a 220°C. De acordo com Schwartz M. (2002) e Mark, H. C. (2007) *apud* Hashimoto (2013) [37], o módulo de Young do PVDF está dentro do limite esperado, visto que, para o módulo elástico medido em flexão o resultado pode variar de 1,1 à 2,5 GPa, para tração e compressão o resultado pode variar de 1 a 2,3 GPa.

Também na figura 5.3.1 é possível observar que o módulo de Young mais elevado dentre as amostras corresponde a HA β , sendo de 27,05 GPa. Apesar desse destaque, é importante ressaltar que em média o módulo de Young para a hidroxiapatita varia de 40 à 120 GPa [7], [94]. O valor obtido nessa pesquisa está bem a baixo da média de acordo com as referências supracitadas, uma possível justificativa para tamanha discrepância, poderia estar relacionada a variação na produção e sinterização da hidroxiapatita, que segundo Nascimento [20] podem interferir no comportamento e nas propriedades do material.

Ainda ao analisar o gráfico na figura 5.3.1, pode-se notar que os módulos de Young dos compósitos sinterizados a 170 e 190°C variaram de 3,87 à 15,99 GPa. Esses resultados são bastante otimistas ao comparar com os módulos de Young do osso humano, que pode variar de 3 à 30 GPa dependendo da parte do corpo [53], [95].

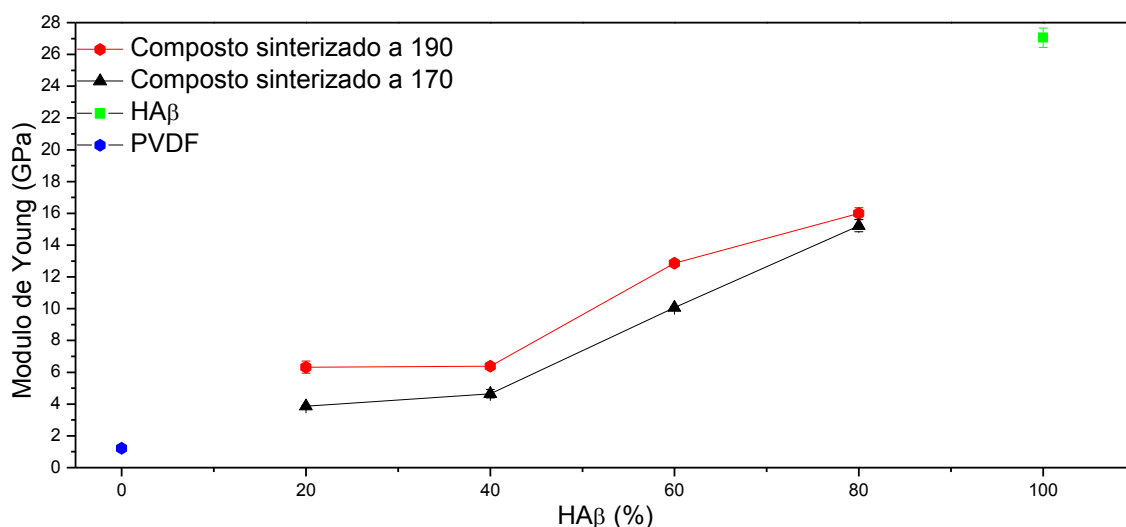


Fig. 5.3.1: Gráfico do módulo de Young (GPa) dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β .

É interessante ressaltar que o módulo de Young dos compostos sinterizados a 170 e 190°C são mais próximos ao módulo de Young do osso humano, quando comparado também a de outros biomateriais como ligas de titânio que é de aproximadamente 110 GPa [52], [97].

Na figura 5.3.2 são apresentados os módulos de cisalhamento dos precursores PVDF, HA β e dos compósitos sinterizados a 170°C e 190°C, nas concentrações de 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita. Pode-se notar no gráfico, que os compósitos sinterizados a 190°C apresentaram G superior aos compósitos sinterizados a 170°C. O comportamento ocorrido nesse gráfico é semelhante ao ocorrido no gráfico do módulo de Young na figura 5.3.1, para todas as amostras.

Ainda na figura 5.3.2 pode-se observar que o módulo de cisalhamento referente ao PVDF, é de 0,55 GPa, valor muito pequeno ao comparar com G da HA β que foi de 11,35 GPa. Apesar da grande diferença entre os módulos de cisalhamento dos precursores, esses valores são bem menores do que o valor obtido para a liga de titânio Ti-6Al-4V, que foi de 41 GPa. Essa liga é utilizada em material de implante para a região do quadril, ela apresenta biocompatibilidade segundo as pesquisas de Baptista e Morilla [96]. Porém de acordo com estudos relatados por Turner, Wang e Burr [97] os módulos de cisalhamento do osso cortical humano pode variar de 0,0516 à 0,0653 GPa, esses valores são mais próximos aos módulos de cisalhamento dos precursores e dos compósitos obtidos nessa pesquisa, do que o constatado para a liga de titânio Ti-6Al-4V, o que indica ser um resultado positivo.

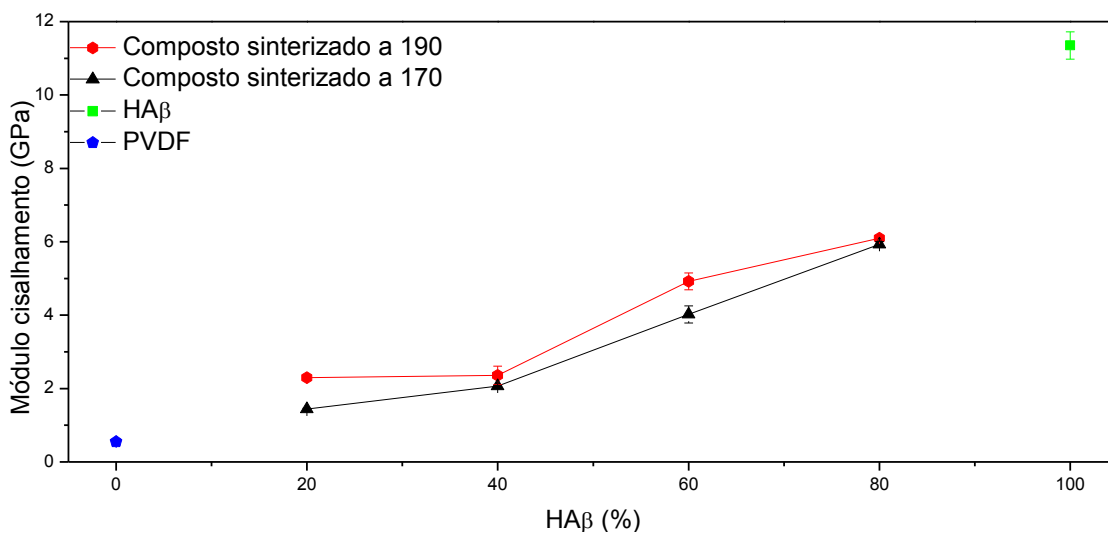


Fig. 5.3.2: Gráfico do módulo de cisalhamento (GPa) dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β .

Na figura 5.3.3 é destacado o gráfico referente ao coeficiente de Poisson das amostras precursoras, e compostas. Pode-se observar que as amostras sinterizadas a 190°C tiveram os μ superiores aos das amostras sinterizadas a 170°C, com exceção das amostras com composição de 80% de HA β , em que ambas apresentaram a mesma razão de Poisson de 0,32.

De posse dos resultados de coeficiente de Poisson, é interessante ressaltar que essa razão é adimensional, e que é definida por medir a deformação transversal em relação a pressão longitudinal, de um material homogêneo e isotrópico. Ou seja, a relação é estabelecida entre as deformações ortogonais em que, o resultado positivo de μ significa que quando o material for contraído transversalmente ele irá se alongar longitudinalmente [98].

Observando o gráfico da figura 5.3.3 observa-se que os valores de Poisson dos compósitos variam de 0,12 a 0,41, esse valor está compreendido no intervalo da razão de Poisson do osso humano cortical e trabecular que pode variar de 0,01 a 0,5 segundo o trabalho de Bento [99].

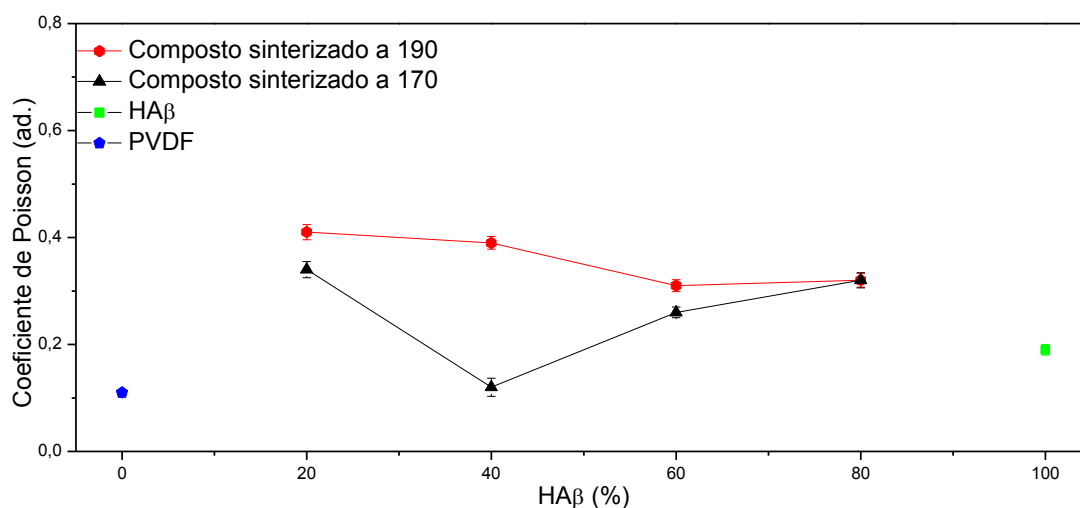


Fig. 5.3.3: Gráfico do coeficiente de Poisson dos precursores PVDF, HA β e dos compostos sinterizados a 170 e 190°C em função da porcentagem de HA β .

A importância da aproximação dos resultados do E , G e μ com do osso humano é um fator relevante, pois caso contrário pode ocorrer o fenômeno “tensão blindagem” em implantes ósseos. Esse fenômeno ocorre quando o módulo elástico do material implantado é muito maior do que o do osso, então as tensões atuantes nos ossos são menores do que as atuantes nas próteses, dessa forma podendo ocorrer a redução da densidade óssea. Isso acontece, pois se a tensão no tecido ósseo diminui, também ocorrerá a redução no estímulo para remodelação contínua que é necessária para manter a massa óssea, podendo assim ocorrer o afrouxamento da prótese necessitando deste modo de várias cirurgias para revisão [53], [54], [55].

5.4. Medida de Densidade Porosidade

A densidade e a porosidade aberta das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas foram medidas pelo método de penetração e imersão de líquido baseado no princípio de Arquimedes, como descrito anteriormente. As medidas de densidade e porosidade foram realizadas nas amostras antes de serem imersas em SBF. Na figura 5.4.1 é apresentada a densidade dos precursores e o efeito do aumento da porcentagem de hidroxiapatita na densidade dos compósitos, em ambas as temperaturas de sinterização (170°C e 190°C) em comparação com a densidade teórica. Observando o gráfico nota-se que o PVDF obteve a densidade medida de 1,69 g/cm³ valor muito próximo a densidade teórica de 1,79 g/cm³. A pequena diferença entre os valores de densidade do PVDF pode estar relacionada ao processo de produção da amostra. Por outro lado a HA β obteve densidade medida de 2,36 g/cm³, esse valor foi um pouco diferente da densidade teórica da HAp sintética que é de 3,156 g/cm³. Porém o valor medido foi bem próxima a densidade medida da HAp sinterizada a 1100°C, obtida também de ossos de peixes na pesquisa de Weinand [13] a qual foi de aproximadamente 2,52 g/cm³. Acredita-se que uma possível razão da diferença nas densidades pode estar relacionada a pressão de compactação, pois nessa pesquisa a hidroxiapatita foi compactada com 294 MPa enquanto que o autor supracitado compactou 350 MPa.

Ainda na figura 5.4.1 é possível observar que não houve uma significativa variação da densidade dos compósitos com relação a variação da temperatura de 170°C para 190°C. Em ambos os casos o comportamento do gráfico foi similar, isso talvez se justifique devido a pequena diferença de temperatura de 20°C.

Ao comparar a densidade medida dos compósitos com a densidade teórica calculada, observa-se que os gráficos apresentam comportamentos semelhantes para os compósitos de 20, 40 e 60% de HA β na composição, apesar da diferença entre os valores das densidades (medida e teórica) ambos apresentam comportamento crescente, a densidade aumenta com o aumento da porcentagem de HA β . Sendo que para as amostras sinterizadas a 170°C, houve um aumento de 10% na densidade quando comparado a amostra de 40% em relação a de 20% de HA β e ao comparar a amostra de 60% com a de 40% houve um aumento de 4% na densidade. O mesmo comportamento aconteceu com as amostras sinterizadas a 190°C, em que houve um aumento de 9% na densidade quando comparado os compósitos de 40% com

o de 20% de HA β na composição e houve um aumento de 2% na densidade quando comparado os compósitos de 60% e 40% de hidroxiapatita na composição.

Entretanto a amostra com concentração de 80% de HA β apresenta comportamento diferente das demais amostras, nesta a densidade reduz e a diferença entre o valor das densidades (teórica e medida) aumentam ainda mais. Uma possível justificativa para o ocorrido com esses compósitos se deve ao fato da maior porcentagem ser de hidroxiapatita e também pelo fato do composto ter sido sinterizado a temperaturas baixas, devido ao ponto de fusão do precursor PVDF. Assim, como ambas as temperaturas de sinterização eram baixas pode ter ocorrido a falta de sinterabilidade na hidroxiapatita contida no compósito e com isso houve uma redução na densidade da amostra com 80% de HA β .

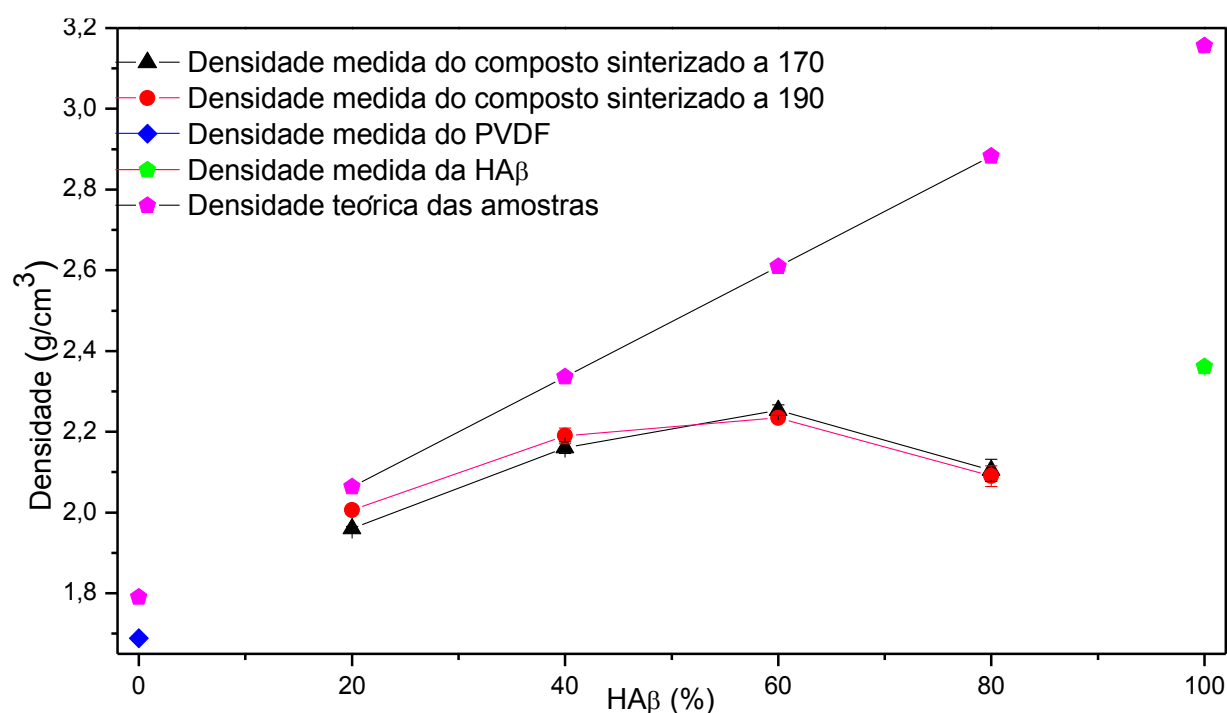


Fig. 5.4.1: Gráfico da densidade medida e da densidade teórica dos precursores PVDF e HA β e dos compósitos com 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita na composição, sinterizados a 170°C e 190°C.

Na figura 5.4.2 é apresentado o gráfico da porosidade aberta das amostras sinterizadas. Neste é possível observar que o PVDF apresentou aproximadamente 3% de porosidade, infelizmente para título de comparação não foram encontrados na literatura valores referentes à porosidade deste polímero. Os trabalhos encontrados que abordaram a porosidade do PVDF, em geral utilizaram da técnica de MEV e FTIR para analisar a porosidade da amostra. A análise em FTIR é possível devido as cavidades entre as esferulites produzirem interfaces sólido/ar que refletem e refratam a radiação infravermelha na faixa de 2000 a 3300 cm^{-1} .

Macroscopicamente a amostra porosa apresenta aspecto translucido esbranquiçado e se forem mais espessas, a amostra pode apresentar aspecto opaco e leitoso [100]. Entretanto acredita-se que 3% de porosidade neste polímero seja um valor relativamente pequeno, com base no argumento de Magalhães [101], que afirma que quanto maior a temperatura menor é a porosidade de materiais poliméricos. Deste modo como a amostra foi sinterizada a 170°C, acredita-se que seja pouco porosa. A hidroxiapatita, o outro precursor analisado apresentou porosidade de aproximadamente 23,5%, esse resultado é muito próximo ao valor da porosidade da HAp sinterizada a 1100°C apresentada por Weinand [13] que foi de aproximadamente 20%.

Ao analisar a influência da temperatura de sinterização na porosidade dos compósitos, pode-se notar que não houve variação significativa na porosidade quando compara-se os compósitos sinterizados a 170°C e 190°C. Outro aspecto a ressaltar é que tanto para as amostras sinterizadas a 170°C como para as sinterizadas a 190°C houve um aumento crescente na porosidade, ao comparar um compósito com o outro no gráfico.

Ao analisar a porosidade das amostras no gráfico da figura 5.4.2 é interessante destacar o comportamento da porosidade dos compósitos com relação a porosidade do precursor PVDF. Nota-se que a porosidade do PVDF é maior que dos compósitos com concentração de HA β de 20, 40 e 60% sinterizados em ambas as temperaturas. Provavelmente esse comportamento ocorreu devido a dinâmica de densificação do PVDF ser melhor que da hidroxiapatita. Com a sinterização dos compósitos, o PVDF envolveu os grãos de hidroxiapatita fazendo com que ocorresse uma redução na porosidade dos compósitos descritos acima, com relação a porosidade do PVDF puro. Aspecto semelhante foi apresentado na pesquisa de Cardoso, Campos e Alves [102], apesar de ter utilizado método de preparação diferente. Nesta o autor afirma por meio de análises de MEV que o PVDF (preparado com solvente) incorporou a cerâmica carbonato de cálcio (CaCO₃).

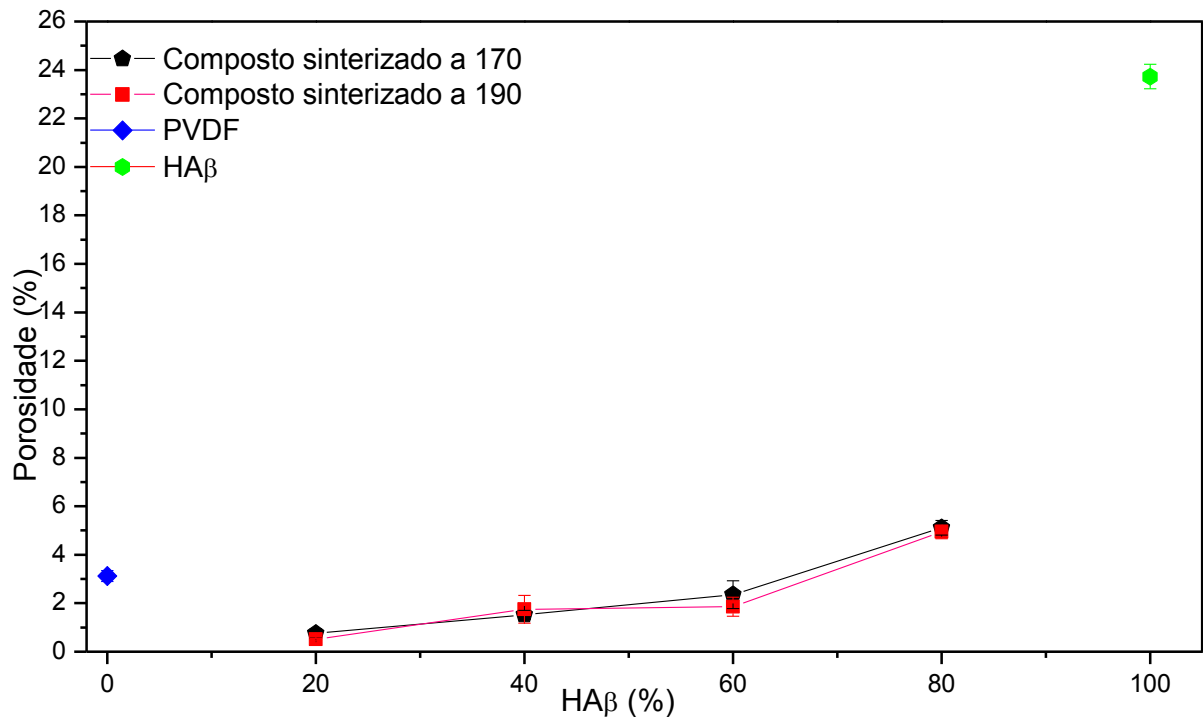


Fig. 5.4.2: Gráfico da porosidade aberta dos compósitos sinterizados a 170°C e 190°C e dos precursores PVDF e HAβ.

Conhecer a densidade e a porosidade de materiais biocompósitos é extremamente importante, visto que quanto maior forem as semelhanças químicas, físicas e estruturais entre a prótese e o tecido ósseo, menor é a chance de ocorrência de futuros problemas com o implante. De acordo com Boschi *apud* Ribeiro [7] a densidade do osso cortical varia de 1,6 - 2,1 g/cm³, com base nessa informação é importante ressaltar que de um modo geral todos os compósitos apresentaram densidade com valores próximos a densidade do osso cortical. Porém as amostras com composição de 40% e 80% de HAβ sinterizadas em ambas as temperaturas foram as que se aproximaram mais, com densidade aproximada de 2,1 g/cm³. Com relação a porosidade do tecido ósseo, não foram encontrados valores para serem comparados com os dados obtidos nessa pesquisa.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X em Energia Dispersiva (EDS), das amostras que foram sinterizadas e imersas em SBF por 7 dias. Todas as amostras foram cobertas por um filme fino de Au (ouro), e isso justifica a presença de picos referentes ao elemento Au em todos os espectros.

Na figura 5.5.1 são apresentadas as micrografias dos precursores PVDF e HA β , e os respectivos espectros de EDS. Nos itens (a), (b) e (c) são apresentadas diferentes perspectivas da superfície da fratura do PVDF. Na figura 5.5.1 (a) é destacada a região central da superfície da fratura da amostra, com magnificação de 25000x. Nesta figura é possível notar que a morfologia apresenta aspecto rugoso, assim como foi observado na pesquisa de Simões [11]. A semelhança na morfologia do PVDF, apresentadas em ambas as pesquisas talvez se deva ao fato das amostras terem sido produzidas sem a adição de solventes.

Na figura 5.5.1 (b), com a magnificação da imagem de apenas 5000x, nota-se a existência de uma camada espessa na superfície do PVDF. Essa camada pode ser resultante de alguma etapa do processo de produção ou preparação da amostra para imersão em SBF, visto que o PVDF apresenta biocompatibilidade em meio fisiológico, possua ele a fase piezelétrica ou não, segundo Callegari e colaboradores [103]. Para formar uma camada de apatita sobre um material, o mesmo deve ser bioativo, o que não acontece com este polímero de acordo com o conhecimento de pesquisas realizadas até o momento. Na figura 5.5.1 (c) é destacada a região da camada em que foi realizada a espectroscopia na superfície da amostra, e em (d) são evidenciados os elementos F, C, O e Ca os quais foram detectados no espectro, o elemento flúor refere-se somente ao PVDF, os outros elementos identificados no polímero pode ter ocorrido devido a imersão em SBF, que pode ser considerado uma sopa de íons e pode ter corrido deposição de cálcio na superfície do polímero.

Ainda na figura 5.5.1 são apresentadas em (e), (f) e (g) as imagens da técnica de MEV referentes ao outro precursor pesquisado nesse trabalho, a HA β . Na micrografia (e) é possível notar que a hidroxiapatita sinterizada a 1100°C apresentou alta quantidade de poros, os quais foram preenchidos parcialmente pela formação de apatita. A morfologia encontrada nesta amostra é semelhante a encontrada na amostra de HAp sinterizada na mesma temperatura do trabalho apresentado por Weinand [13]. Outro aspecto relevante ao trabalho, observado referente a morfologia da amostra, é que ocorreu fratura intergranular (fratura no decorrer do contorno de grão) [104], caracterizando o material como frágil. Na figura 5.5.1 (f) é destacado outra perspectiva da seção transversal da fratura na qual, é possível observar tanto a região fraturada como a camada formada na superfície da amostra. Nota-se que não é uma camada espessa e acredita-se que isso tenha ocorrido devido a existência de poros, fazendo com que ocorra a formação de apatita não somente na superfície mais também nos poros no interior da amostra. A existência dos poros é algo desejável em meio ortopédico, pois a porosidade é

responsável pelo fornecimento de nutrientes, que podem migrar mais fácil por meio dos mesmos [7] (interconexão de poros). Na micrografia apresentada na figura 5.5.1 (g) é destacada a região da superfície da amostra a qual foi obtida o EDS, e na figura 5.5.1 (h) os elementos identificados C, O, Ca e P indicam que a possível camada formada pode ser tanto apatita como hidroxiapatita.

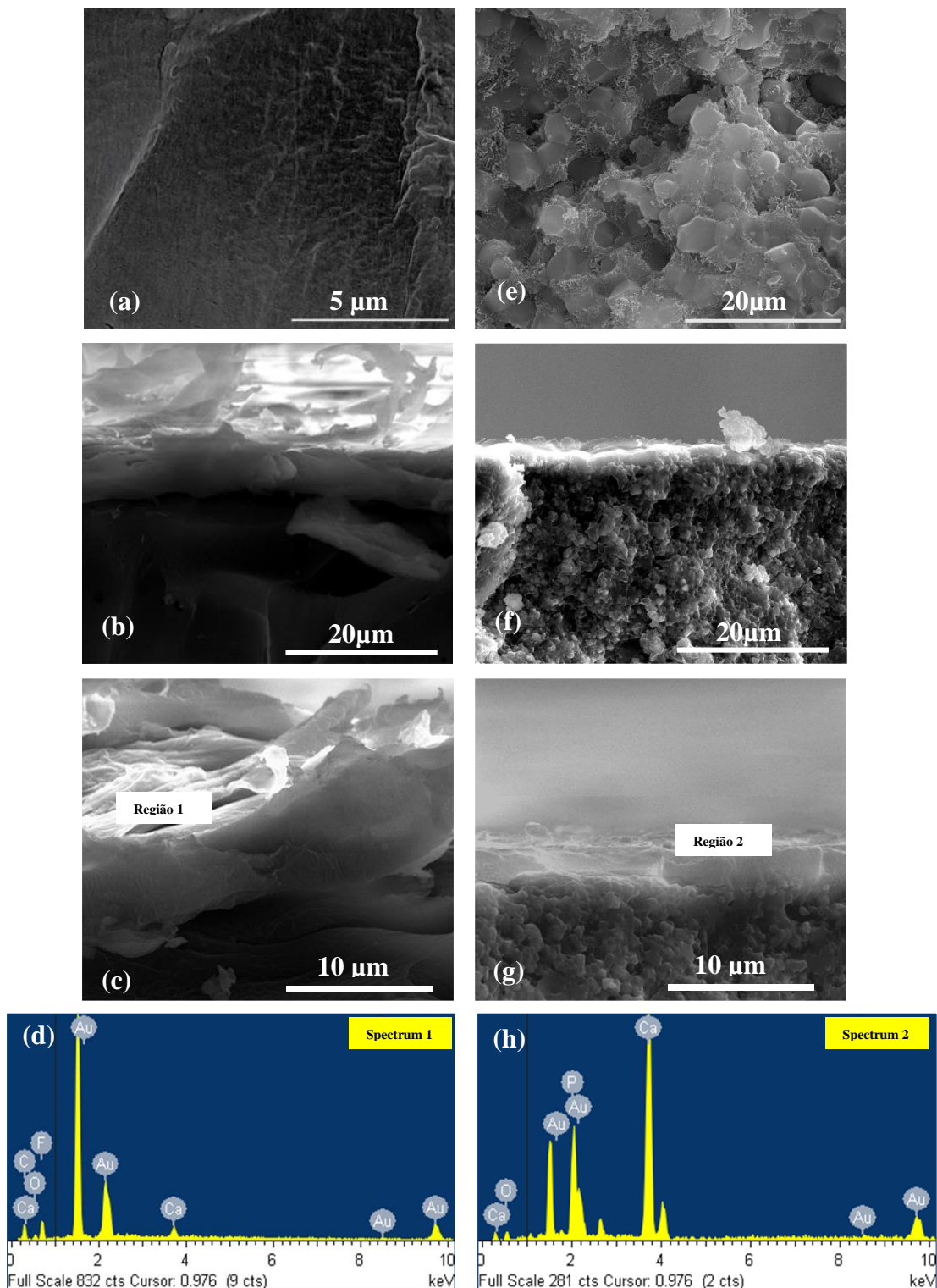


Fig. 5.5.1: Imagens obtidas por MEV dos precursores PVDF e HA β . (a) Superfície rugosa do PVDF na seção transversal da fratura. (b) Destaque para possível camada formada no PVDF. (c) Imagem com a região selecionada para a análise do EDS na amostra de PVDF. (d) Espectro de EDS realizado na camada do PVDF. (e) Imagem da HA β na região central da amostra, onde ocorreu a fratura. (f) Perspectiva da região fraturada e da camada formada na superfície da HA β . (g) Imagem indicando a região da camada que foi realizado o EDS na HA β . (h) Espectro de EDS com os elementos constituintes da camada formada na HA β . As amostras foram imersas 7 dias em SBF.

Na figura 5.5.2 têm-se os resultados da técnica de MEV realizadas na região fraturada dos compostos sinterizados a 170°C em duas perspectivas diferentes. A primeira perspectiva tem por objetivo identificar uma possível camada formada na superfície do substrato, as figuras 5.5.2 (a), (c), (e) e (g) correspondem respectivamente aos compósitos com 20%, 40%, 60% e 80% de HA β em suas composições. Observando essas micrografias pode-se notar que o compósito com (40% de HA β -60%PVDF), micrografia (c), obteve uma camada bastante espessa e fácil de ser identificada ao contrário dos outros compostos que existe uma dificuldade de identificar a nucleação de uma camada na superfície do substrato como é possível observar nas micrografias (a), (e) e (g). Com relação a existência dos poros, nota-se que não houve uma variação significativa conforme o aumento da porcentagem de HA β na composição dos compósitos.

Ainda na figura 5.5.2 é possível observar outra perspectiva, agora com destaque para a região central da superfície fraturada. As micrografias dos compostos com 20, 40, 60 e 80% de HA β , são representados respectivamente por (b), (d), (f) e (h). Na figura 5.5.2 (b) é possível notar que a amostra apresenta morfologia irregular, com existência de grãos aglomerados e também alguns grãos arredondados. Na micrografia (d) a morfologia da amostra é predominantemente arredondada, ao passo que nas micrografias (f) e (h) é possível identificar morfologia com aspectos arredondados, porém discretos. Ao comparar a morfologia das amostras sinterizadas a 170°C, pode-se concluir que assim como na análise realizada anteriormente, nesta, a amostra com composição de (60% PVDF-40% HA β) destacou-se perante as demais, evidenciando que a morfologia da amostra pode estar relacionada de modo direto com a formação da camada de apatita.

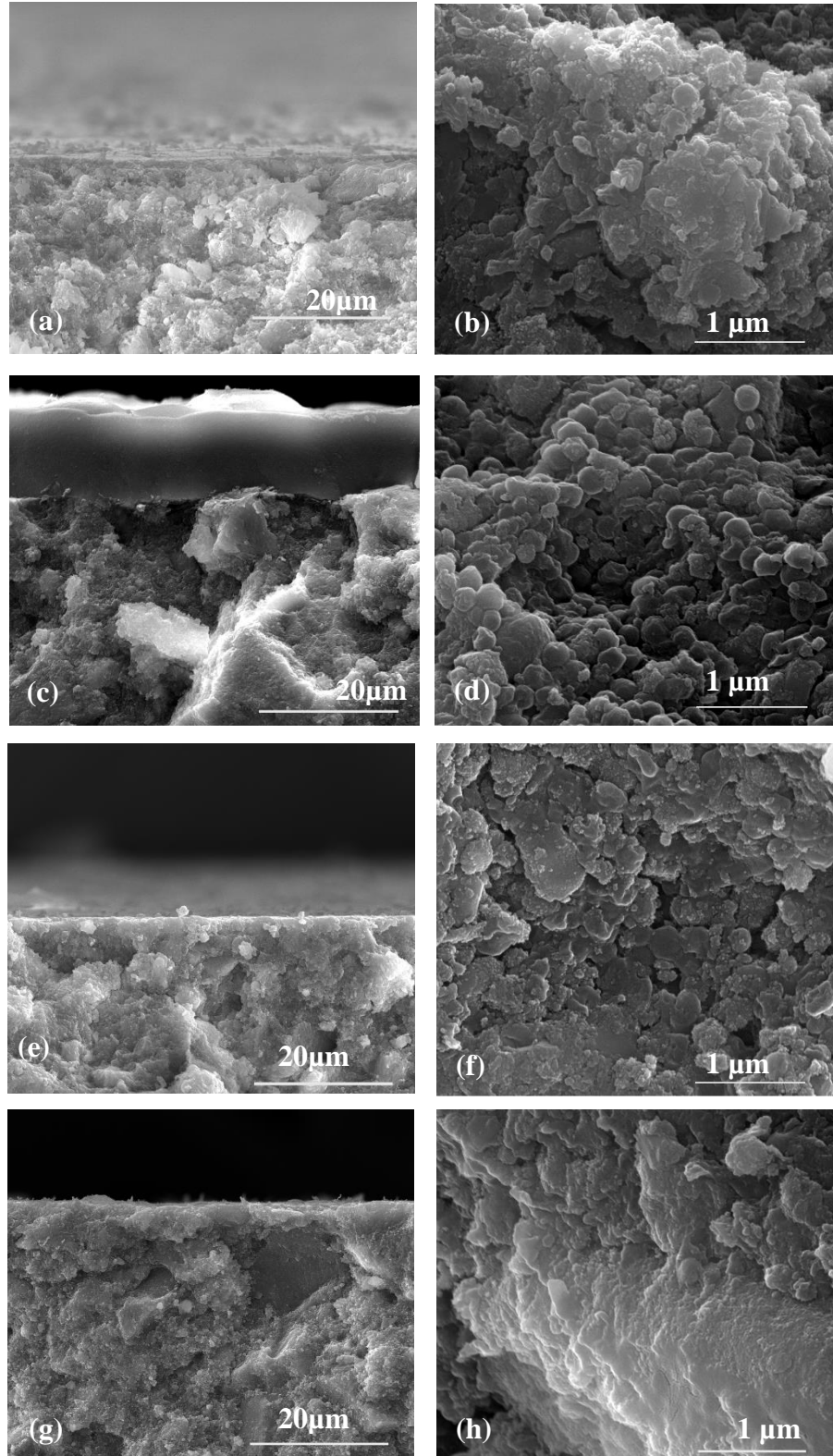


Fig. 5.5.2: Imagens obtidas por MEV dos compostos de (PVDF-HA β) sinterizados a 170°C com diferentes concentrações. (a) e (b) imagens do composto (80%PVDF-20% HA β) na região fraturada e da camada formada na superfície. (c) e (d) MEV realizado em diferentes regiões da fratura do compósito (60% PVDF-40% HA β). (e) e (f) micrografias do composto (40% PVDF-60% HA β) na seção transversal na fratura. (g) e (h) microfotografia do composto (20%PVDF-80% HA β) da região fraturada em diferentes perspectivas. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.

Na figura 5.5.3 são expostos os resultados das análises de MEV, das amostras com 20%, 40%, 60% e 80% de HA β que foram sinterizadas a 190°C. Em (a), (c), (e) e (g), são mostradas uma perspectiva da seção transversal da região fraturada. Observa-se nas figuras (c) e (e), que aparentemente existe a formação de uma camada estreita, ao contrário das micrografias (a) e (g) que não é possível observar a nucleação de uma camada na superfície do substrato. Com relação a existência de poros, nota-se que nos compósitos sinterizados a 190°C a pouca variação na quantidade de poros de acordo com o aumento na porcentagem de hidroxiapatita dos compostos.

Ainda na figura 5.5.3 são apresentadas outras perspectivas da região fraturada das amostras, em que é possível observar sua morfologia com magnificação de 79.000x. Na micrografia (b) nota-se que existem aglomerados com poucos grãos pontiagudos. Na figura 5.5.3 (d) percebe-se que é predominante a existência de grãos pontiagudos, ao passo que em (f) e (h) a morfologia volta a apresentar irregularidade quanto ao formato dos grãos, com poucos grãos na forma pontiaguda.

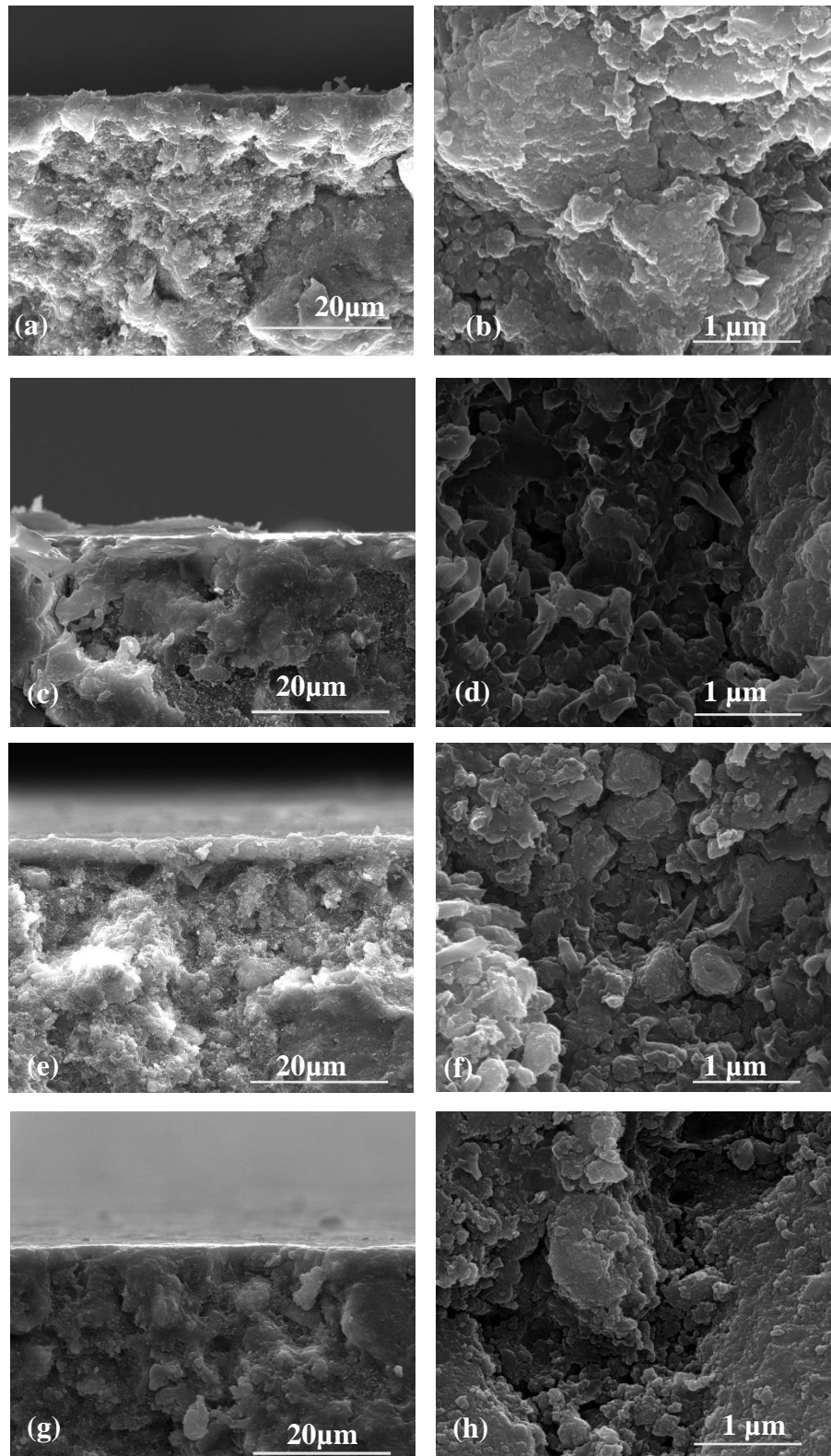


Fig. 5.5.3: Imagens obtidas por MEV dos compostos de (PVDF-HA β) sinterizados a 190°C. (a) e (b) imagens do composto (80%PVDF-20% HA β) na região fraturada. (c) e (d) MEV realizado em diferentes regiões da fratura na amostra (60% PVDF-40% HA β). (e) e (f) micrografias do composto (40% PVDF-60% HA β) na seção transversal na fratura. (g) e (h) micrografia do composto (20%PVDF-80% HA β) da região fraturada em diferentes perspectivas. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.

Após analisar os resultados de MEV das amostras sinterizadas a 170°C e 190°C, que foram imersas em SBF por sete dias. Torna-se necessário analisar os resultados obtidos da técnica de EDS das respectivas amostras. Essas análises foram realizadas com o intuito de verificar quais foram os elementos encontrados nas regiões selecionadas nas possíveis camadas formadas no substrato das amostras.

Na figura 5.5.4 são destacadas nas micrografias (a), (c), (e) e (g) a região na possível camada formada na superfície das amostras sinterizadas a 170°C, com as respectivas composições de 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita, em que foram colhidos os respectivos EDS, (b), (d), (f) e (g). Apesar de ser apresentado apenas um resultado de EDS referente a cada composição, foram realizadas três análises em regiões diferentes em cada amostra.

Ainda na figura 5.5.4 é possível notar que os espectros (b), (f) e (h) referentes aos compósitos com 20, 60 e 80% de hidroxiapatita apresentaram os elementos C, O, Ca, P e F. A presença desses elementos justifica a dificuldade encontrada anteriormente para identificar possíveis camadas na superfície dos compósitos com 20, 60 e 80% de HA β (figura 5.5.2 (a), (e) e (g)), pois o elemento F é referente ao precursor PVDF, assim acredita-se que esse resultado pode indicar uma possível formação de apatita, ainda em estado inicial, ou ainda que não houve nucleação de apatita e a região de análise identificou os elementos dos compósitos. Por outro lado, na micrografia (c) é possível observar a região em que foi realizado o EDS no compósito (60%PVDF-40%HA β), cujo o resultado mostrado no espectro (d), revela que os elementos identificados foram C, O, Ca e P. A presença desses elementos e a ausência de F confirmam a formação da camada de apatita sobre o substrato.

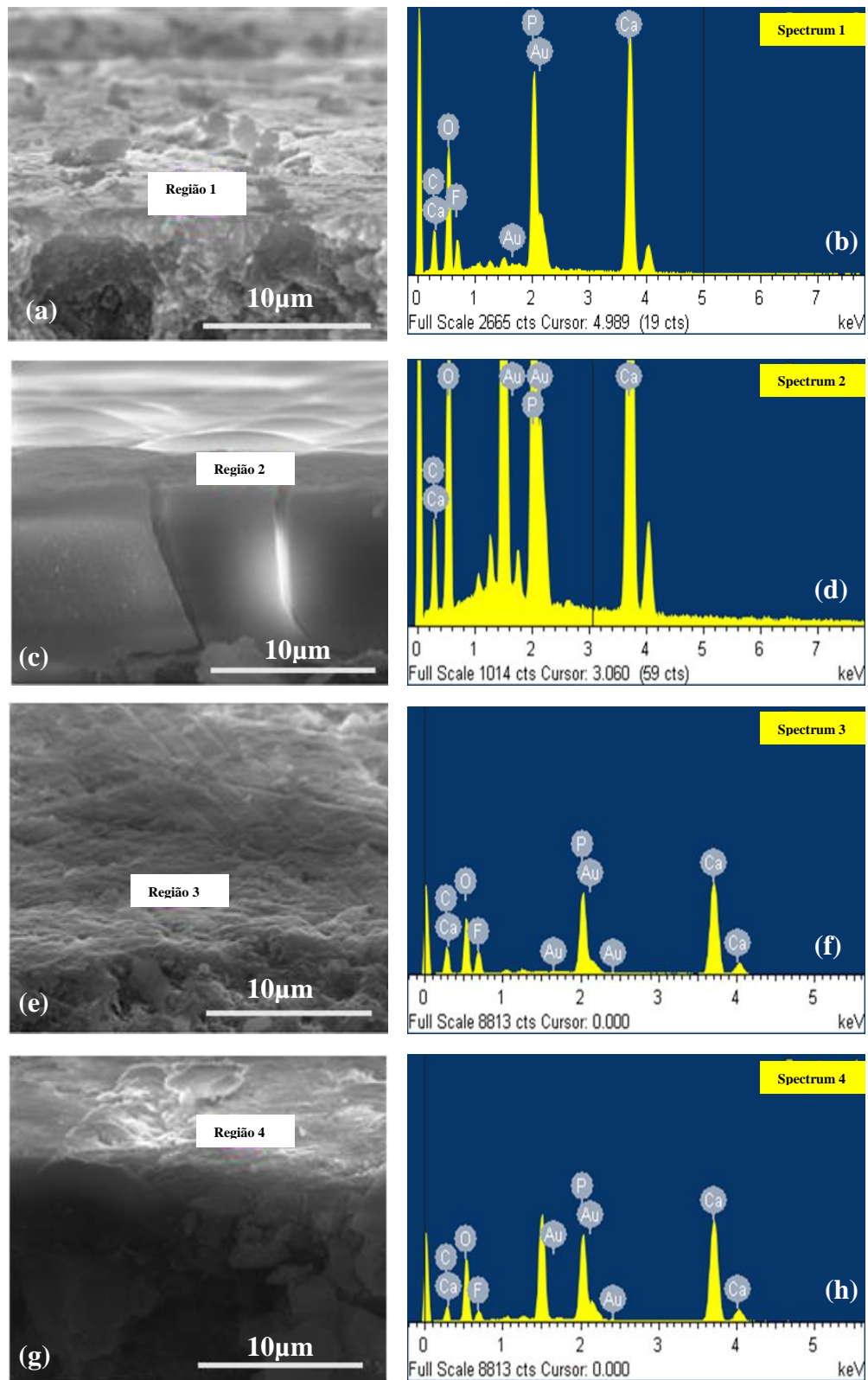


Fig. 5.5.4: (a), (c), (e) e (g) são as micrografias dos respectivos compostos com 20, 40, 60 e 80% de HA β , sinterizados a 170°C. (b), (d), (f) e (h) espectros de EDS referentes as amostras mencionadas, medidos na possível camada formada dentro da região destacada. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.

Na figura 5.5.5 são mostradas as micrografias (a), (c), (e) e (g) realizadas nas possíveis camadas formadas na superfície dos compósitos e os EDS (b), (d), (f) e (h) medidos dentro das regiões destacadas, realizadas nas respectivas amostras (80% PVDF-20% HA β), (60% PVDF-40% HA β), (40% PVDF-60% HA β) e (20% PVDF- 80% HA β) que foram sinterizadas a 190°C.

É possível notar na figura 5.5.5 que (a), (c) e (g) com 20, 40 e 80% de HA β na composição apresentaram picos referentes aos elementos C, O, Ca, P e F e que apesar da micrografia (e) das figuras (5.5.3 e 5.5.5) apresentarem uma aparente camada formada sobre a superfície do substrato, foram identificados picos referentes aos elementos C, O, Ca, P e F. Esses dados revelam que pode ter ocorrido a formação de uma camada de apatita, ainda em estágio inicial ou que apesar da aparente camada fina formada no composto com 60% de HA β na composição, seja somente a superfície da amostra que apresentou este aspecto devido ao processo de fratura.

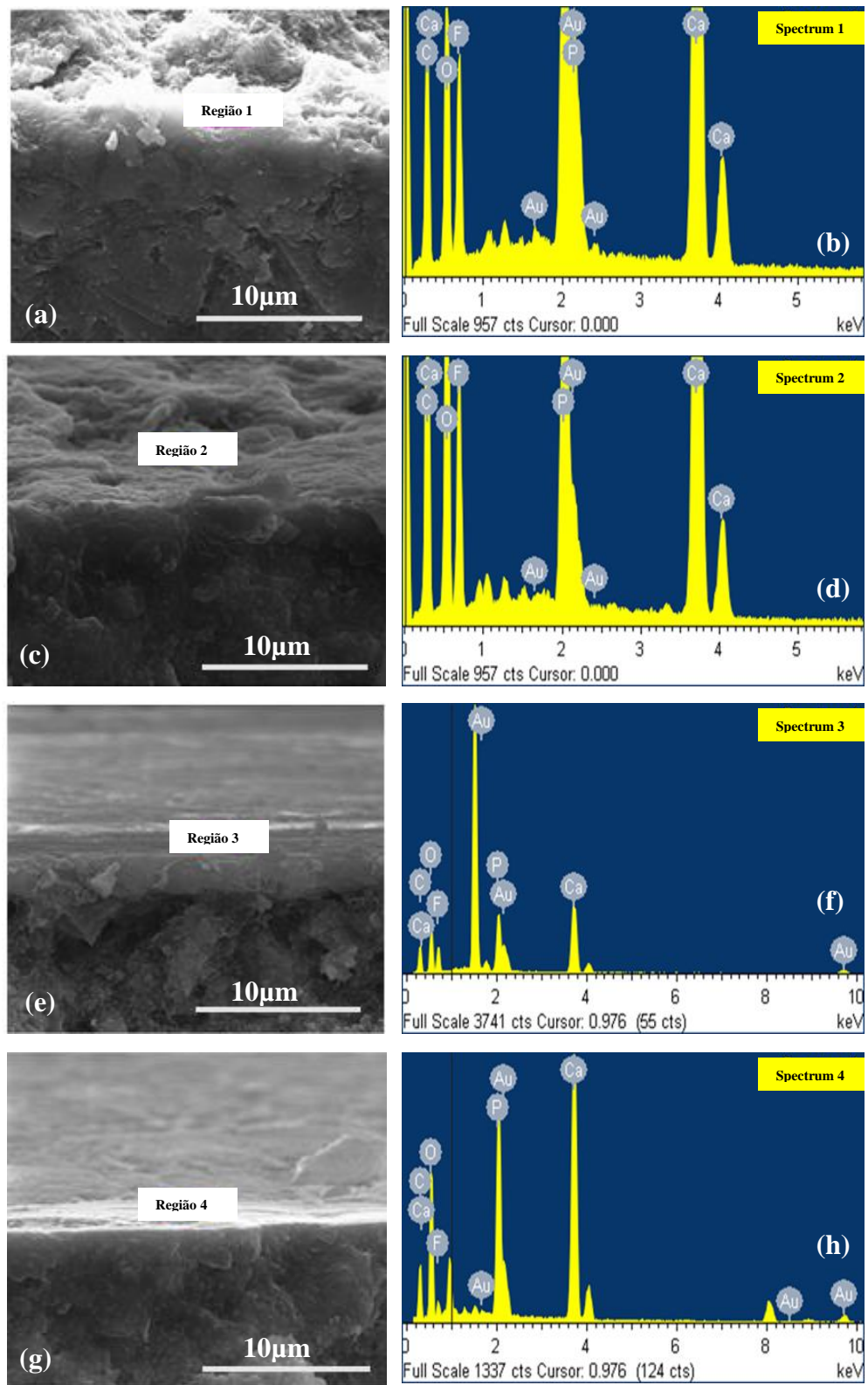


Fig. 5.5.5: (a), (c), (e) e (g) micrografias das possíveis camadas formadas e (b), (d), (f) e (h) espectros medidos dentro das regiões selecionadas, referentes as amostras com 20, 40, 60 e 80% de HA β em sua composição, sinterizadas a 190°C. As amostras foram imersas 7 dias em SBF.

Após analisar os resultados de MEV e EDS dos precursores e dos compósitos sinterizados a 170 e 190°C em variadas concentrações de HA β , imersos 7 dias em SBF, pode-se concluir que o compósito (60%PVDF-40%HA β) é bioativo e que apresenta grande potencial para enxerto ósseo. Acredita-se que a formação da camada de apatita tão espessa nessa amostra, está relacionada primeiramente a morfologia que a mesma apresentou (somente grãos arredondados), diferentemente das demais amostras sinterizadas em ambas as temperaturas. Em segundo lugar pode ser associado aos resultados dos difratogramas 5.5.3 e 5.5.4 dos compósitos apresentados anteriormente, visto que as amostras com 40% de HA β , foram as que apresentaram aspectos diferenciados com relação as demais amostras sinterizadas em ambas as temperaturas. Com relação as demais amostras que apresentaram um pico referente ao elemento flúor no espectro de EDS realizado na superfície, acredita-se que um tempo maior de imersão em SBF e talvez um volume maior de solução por amostra seria decisivo para verificar se realmente são bioativas ou não.

5.6. *Ensaio Mecânico de Resistência à Compressão Axial*

As propriedades mecânicas estão relacionadas as habilidades que cada material possui de resistir a forças mecânicas aplicadas. Nessa pesquisa foram realizadas várias análises, com o intuito de melhor caracterizar os compósitos de PVDF-HA β . Dentre essas análises destaca-se o teste de imersão em SBF, em que foi analisado a bioatividade de todas as amostras sinterizadas em ambas as temperaturas. Após as análises de MEV e EDS, foi constatado que o compósito sinterizado a 170°C com composição de (40%HA β -60%PVDF) é bioativo com a formação de uma camada de apatita significativa. Deste modo, o teste de compressão axial foi realizado somente na amostra bioativa, com o intuito de fazer uma análise mais completa do biocompósito.

As duas amostras com composição de 40% de HA β obtiveram a resistência a compressão de 80,85 (GPa), esse valor foi superior ao valor encontrado no trabalho de Ascenzi e Bonucci [105] em que a compressão axial do osso humano (fêmur) variou de 90,6 à 116 (MPa). A diferença entre o resultado obtido nessa análise e o resultado divulgado pelos autores supracitados, mostra que é preciso mais estudos para melhorar o compósito e assim obter valores de compressão axial mais próximas do osso humano.

De modo geral, os resultados de DRX mostraram que o compósito é constituído de uma cerâmica bifásica (Ha β) sendo de HAp com β -TCP, que é considerada mais reativa em meio biológico. Além disso foram observados nos difratograma aspectos que ressaltam a existência do outro precursor PVDF, que apresentou fase α e fase β (responsável pela piezeletricidade) na análise do difratograma do polímero. Os resultados da técnica de excitação por impulso apontaram que o compósito possui módulo de Young e razão de Poisson iguais a do osso humano e o módulo de cisalhamento apresentou resultado superior ao módulo de cisalhamento do osso humano, porém esse valor é próximo se comparado com G de outros biomateriais. As medidas de densidade mostraram que a densidade do compósito é igual a densidade do osso cortical. De posse de todos os resultados analisados, pode-se concluir que o compósito com 40% de Ha β sinterizado a 170°C possui um grande potencial para implante ósseo apesar do resultado de compressão axial ter sido desfavorável, Esse resultado apenas reforça a necessidade de mais pesquisas.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas nas amostras de PVDF e HA β e nos compósitos (PVDF-HA β) com 20, 40, 60 e 80% de hidroxiapatita na composição sinterizados a 170°C e a 190°C foi possível chegar a algumas conclusões sobre as caracterizações físicas das amostras, que serão apresentadas a seguir.

Com relação a análise de difração de raios X foram observados comportamentos similares nos difratogramas dos compósitos sinterizados em ambas as temperaturas. Possivelmente isso está relacionado a pequena diferença de temperatura entre eles e ao fato das concentrações de hidroxiapatita nos compostos serem as mesmas. Foi observado uma pequena elevação de background nos difratogramas das amostras com 20, 40 e 60% de HA β no intervalo de $2\theta=15^\circ$ à 25° , com destaque para o compósito com 40% de HA β sinterizado a 170°C em que a elevação foi maior. A elevação pode estar relacionada a presença de fases cristalinas do PVDF, com o fator de espalhamento menor que da HA β , justificando assim terem sido identificados em ambos os difratogramas somente as fases cristalinas HAp e β -TCP. Para o composto de 40% de Ha β sinterizado a 190°C foi possível identificar picos referentes as cerâmicas de fosfato de cálcio e também dois picos referentes ao PVDF na fase α , esse fato não descarta a existência da fase β do PVDF no composto.

Os resultados da técnica de microdureza Vickers mostraram que com o aumento de temperatura houve um aumento na microdureza dos compósitos. Esse comportamento ocorreu pois a HA β serviu como reforço para a matriz PVDF, visto que de acordo com a literatura a dureza do PVDF tende a diminuir com o aumento de temperatura.

De acordo com os resultados da técnica de excitação por impulso pode-se concluir que os módulos de Young dos compósitos sinterizados a 170 e 190°C variaram de 3,87 à 15,99 GPa, esses resultados são bastante otimistas ao comparar com os módulos de Young do osso humano (variam de 3 à 30 GPa) [53], [95]. Os módulos de cisalhamento dos compósitos variaram de 1,44 à 6,1 GPa. Estes valores são superiores aos módulos de cisalhamento do osso humano que pode variar de 0,0516 à 0,0653 GPa, de acordo com Turner, Wang e Burr [97]. Porém os módulos de cisalhamento dos compósitos são mais próximos aos do osso do que o

modulo de cisalhamento da liga de titânio comercialmente utilizada em implantes de quadril, Ti-6Al-4V que é de 41 GPa [96]. Este fator é preponderante para aplicações, pois quanto mais próximas forem a características das próteses às do tecido ósseo, menores serão os problemas com implantes. A razão de Poisson dos compósitos variou de 0,12 a 0,41. Esse valor está compreendido no intervalo da razão de Poisson do osso humano cortical e trabecular que pode variar de 0,01 a 0,5 segundo o trabalho de Bento [99].

As medidas de densidade realizadas nos compósitos sinterizados, mostraram que, de um modo geral, todos os compósitos apresentaram densidades com valores próximos a densidade do osso cortical (varia de 1,6 - 2,1 g/cm³ segundo Boschi *apud* Ribeiro [7]). Porém as amostras com 40% e 80% de HAβ foram as que mais se aproximaram da densidade do osso. Entretanto, observa-se que os compósitos sinterizados em ambas as temperaturas tiveram os resultados da densidade e da porosidade semelhantes.

As análises de MEV e EDS foram realizadas nas amostras imersas em SBF por 7 dias. Em ambas, foi detectada a formação de uma espessa camada de apatita na superfície do compósito com (40% HAβ-60%PVDF), sinterizado a 170°C. A nucleação dessa camada pode estar relacionada à morfologia e a porosidade da amostra.

O resultado da técnica de compressão axial mostrou que o compósito bioativo (40% HAβ-60%PVDF) sinterizado a 170°C obteve a resistência a compressão de 80,85 (GPa), esse valor foi superior ao valor da compressão axial do osso humano encontrado no trabalho de Ascenzi e Bonucci [105] que para o fêmur variou de 90,6 -116 (MPa). A diferença desses resultados ressalta a necessidade de mais estudos do compósito.

Em linhas gerais pode-se afirmar que o compósito bioativo que pôde ser produzido sem a adição de solventes e que apresenta propriedades mecânicas próximas as dos tecidos ósseos e mesmo com a exceção do teste de compressão axial, pode ser considerado um potencial biocompósito para ser utilizado como implante, visto os vários resultados favoráveis apresentados nessa pesquisa.

6.1. *Perspectivas*

Após ter realizado medidas de densidade nas amostras que não foram imersas em SBF, pretende-se medir a densidade das amostras após terem sido imersas no fluido corpóreo simulado, mesmo para as amostras que não apresentaram bioatividade. O intuito dessa análise

é compreender melhor o comportamento dos compósitos após o teste de bioatividade e fazer uma análise mais completa da pesquisa.

Realizar análises de FTIR nas amostras antes de serem imersas em SBF e após a imersão, com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nos compósitos. A partir de então, procurar entender as trocas iônicas que ocorrem entre o material composto e o fluido corpóreo simulado.

Frente aos resultados positivos obtidos nessa pesquisa sobre o compósito bioativo (40%HA β -60%PVDF) sinterizado a 170°C, pretende-se dar continuidade a pesquisa de forma a analisar a sua superfície por meio de estudos “*in vitro*”, empregando o fluido corpóreo simulado sob a influência de campos magnéticos e/ou elétricos e desenvolver um método fisioterapêutico usando campos magnéticos e/ou elétricos para catalisar a bioatividade do biocompósito. A partir de então caso obtenha resultados positivos, realizar estudos aplicando campo elétrico e/ou magnético na amostra “*in vivo*”.

Produzir um composto ternário com (HA β -PVDF), multifuncional com matriz bioativa e propriedades específicas (biocompatível, magnético, ferroelétrico, piezoelétrico, polimérico, etc.) para serem empregados no desenvolvimento de novos processos fisioterapêuticos ortopédicos;

Almeja-se também analisar a bioatividade dos compósitos de (HA β -PVDF) em variadas concentrações, dissolvidos em propanona. O intuito dessa pesquisa é verificar se o uso de solvente na produção do composto pode interferir na bioatividade das amostras. O interesse em desenvolver essa linha de pesquisa, se deve a grande quantidade de trabalhos que foram e estão sendo desenvolvidos, sobre utilização de solventes na produção de compósitos formados da junção de polímeros e cerâmicas. Na maioria dos trabalhos esse método é utilizado, afim de homogeneizar os compósitos e otimizar os resultados com relação as propriedades físicas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Ramazanoglu e O. Yoshiki, *Osseointegration and bioscience of implant surfaces - current concepts at bone-implant interface*. Rijeka- Croatia, 2011.
- [2] A. L. Andrade e R. Z. Domingues, “Cerâmicas bioativas- estado da arte”, *Quím. Nov.*, vol. 29, nº 1, p. 100–104, 2006.
- [3] W. et al Bonfield, “Hydroxyapatite reinforced polyethylene – a mechanically compatible implant material for bone replacement”, *Biomaterials*, p. 185–186, 1981.
- [4] B. G. Fernandes, “Bioativação superficial do PEUAPM com hidroxiapatita”, UFRGS, 2009.
- [5] A. L. Paschoal, “Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezoelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa de osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo.”, EESC/USP, 2003.
- [6] F. M. Fonseca, “Biocerâmicas porosas bifásicas e trifásicas à base de hidroxiapatita produzidas por gelcasting”, Instituto Militar de Engenharia, 2007.
- [7] C. Ribeiro, “Processamento e caracterização de cerâmicas à base de hidroxiapatita e fosfato-tricálcico”, IPEN, 2003.
- [8] E. J. Behrens e A. W. Silva, “O uso de materiais bioativos na recuperação de atletas lesionados”, vol. 1, p. 310–320, 2012.
- [9] T. G. M. Bonadio, “Estudos dos Compósitos TiO₂-Hidroxiapatita e Nb₂O₅-Hidroxiapatita: Comportamento Físico- mecânico, Estrutural e de Bioatividade”, Universidade Estadual de Maringá (UEM), 2011.
- [10] W. D. J. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2002.
- [11] R. D. Simões, “Estudo das propriedades físicas de blendas de PVDF/látex visando aplicação como biomaterial”, UNESP, 2005.

- [12] P. E. S. Junior e R. L. Oréfice, “Compósitos bioativos obtidos a partir da inserção de vidro bioativo em matriz de poli(metacrilato de metila)”, *Polímeros*, vol. 11, nº 3, p. 109–115, 2001.
- [13] W. R. Weinand, “Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e a sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis”, UEM, 2009.
- [14] A. P. V. Pereira, W. L. Vasconcelos, e R. L. Oréfice, “Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos”, *Polímeros*, vol. 9, nº 4, p. 104–109, 1999.
- [15] J. Manfroi, “Estudo da biocompatibilidade de vidros do sistema Fe₂O₃-MgO-SiO₂ preparados pelo método sol-gel contendo nanopartículas superparamagnéticas para o tratamento de câncer ósseo por hipertemia magnética”, UFSC, 2007.
- [16] D. F. Williams, *Definitions in biomaterials, Proceedings of a consensus Conference of the European Society for Biomaterial*. Chester, England, 1986.
- [17] L. H. Van Vlack, *Princípios de ciências dos materiais*, 13^a ed. São Paulo, 2000.
- [18] J. R. Jones, P. D. Lee, e L. L. Hench, “Hierarchical porous materials for tissue engineering”, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, nº 1838, p. 263–281, 2006.
- [19] W. Cao e L. L. Hench, “Bioactive materials”, *Ceram. Int.*, vol. 22, nº 6, p. 493–507, 1996.
- [20] W. J. do Nascimento, “Preparação e caracterização físico-mecânica, microestrutural e térmica de compósitos à base de nióbio e hidroxiapatita”, UEM, 2009.
- [21] A. Guastaldi e A. Aparecida, “Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos”, *Quim. Nov.*, vol. 33, nº 6, p. 1352–1358, 2010.
- [22] J. M. Fernandes, “Síntese e caracterização de cimento de α -fosfato tricálcico reforçado com hidrogel de Alginato de Sódio e PVA para aplicação médico-odontológica”, UFRGS, 2013.

- [23] A. G. de S. Galdino, “Produção e caracterização de arcabouços porosos de compósitos Hidroxiapatita-Titânia (HA-TiO₂) para uso em engenharia tecidual óssea”, UNICAMP, 2011.
- [24] G. J. de O. Vaz, “Propriedades de biocerâmicas porosas de fosfato de cálcio obtidas com matérias-primas de origem orgânica e sintética”, UFOP, 2007.
- [25] M. de C. Valente, “Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial”, IPEN, 1999.
- [26] L. L. Hench e J. Wilson, *Clinical performance of skeletal prostheses*. Florida, 1996.
- [27] T. S. de Araujo, “Produção de hidroxiapatita pura e dopada para aplicação em biosensores”, Universidade Federal de Sergipe, 2006.
- [28] T. M. Coelho, E. S. Nogueira, a. Steimacher, a. N. Medina, W. R. Weinand, W. M. Lima, M. L. Baesso, e a. C. Bento, “Characterization of natural nanostructured hydroxyapatite obtained from the bones of Brazilian river fish”, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, nº 9, 2006.
- [29] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, e A. Hoshikawa, “Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate Ca₃(PO₄)₂ by neutron powder diffraction”, *J. Solid State Chem.*, vol. 175, nº 2, p. 272–277, 2003.
- [30] P. L. Rodrigues, F. dos S. de Almeida, V. Guido, e E. de Souza, “Obtenção e caracterização física do compósito B-TCP/Al₂O₃”, *XIV Encontro Lat. Am. Iniciação Científica e X Encontro Lat. Am. Pós-Graduação*, p. 1–4, 1994.
- [31] C. S. Delfino, C. Ribeiro, G. F. Vieira, a. H. a. Bressiani, e M. L. Turbino, “Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita - HAp e fosfato tricálcico -B-TCP)”, *Cerâmica*, vol. 56, p. 381–388, 2010.
- [32] J. D. dos S. Pereira, “Desenvolvimento de biomateriais a partir de blendas poliméricas a base de amido”, Unesp- Júlio de Mesquita Filho, 2012.
- [33] V. Gonzalez, M. F. da Costa, e I. P. Pasqualino, “Influência da temperatura no comportamento mecânico do polifluoreto de vinilideno”, *An. do 10º Congr. Bras. Polímeros*, 2009.

- [34] H. P. Xu e Z. M. Dang, “Electrical property and microstructure analysis of poly(vinylidene fluoride)-based composites with different conducting fillers”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 438, n° 4–6, p. 196–202, 2007.
- [35] R. Gregorio, M. R. Chaud, W. Nunes Dos Santos, e J. B. Baldo, “Miscibility and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly[(vinylidene fluoride)-ran-trifluoroethylene] blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, n° 7, p. 1362–1369, 2002.
- [36] J. M. Rosso, “Síntese e caracterização de compósitos Poli (fluoreto de vinilideno)/Ba0,3Na0,7Ti0,3Nb0,7O3”, UEM, 2013.
- [37] D. S. Hashimoto, “Dependência da fluência e recuperação do Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) com a tensão e taxa de deformação”, UFRJ, 2013.
- [38] G. Laroche, Y. Marois, R. Guidoin, M. W. King, L. Martin, T. How, e Y. Douville, “Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture.”, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, n° 12, p. 1525–36, 1995.
- [39] J. de S. Nogueira, “Cargas espaciais e efeito de água dissociada em filmes de poli(fluoreto de vinilideno)”, IFQSC, 1991.
- [40] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, e H. Tadokoro, “Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride)”, *Polym. J.*, vol. 3, n° 5, p. 600–610, 1972.
- [41] A. B. da Silva, “Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do poli(fluoreto de vinilideno)”, UFSCar, 2009.
- [42] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, e S. Lanceros-Mendez, “Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, p. 2226–2229, 2006.
- [43] S. Satapathy, P. K. Gupta, S. Pawar, e K. B. R. Varma, “Crystallization of Beta-phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition”, p. 18, 2008.
- [44] M. B. Thurmer, “Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração”, Universidade de Caxias do Sul, 2010.

- [45] J. R. C. Gomes, “Determinação da Curva Elastoplástica de PVDF pelo modelo de Tvergaard”, UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.
- [46] G. Laroche, Y. Marois, E. Schwarz, R. Guidoin, M. W. King, E. Piiris, e Y. Douville, “Polyvinylidene fluoride monofilament sutures: can they be used safely for long-term anastomoses in the thoracic aorta?”, *Artificial Organs*, vol. 19, nº 11, p. 1190–1199, 1995.
- [47] A. P. R. Lirani e M. Lazaretti-Castro, “Evidências da ação de agentes físicos sobre o metabolismo do tecido ósseo e seus potenciais usos clínicos”, *Arq. Bras. Endocrinol. Metabol.*, vol. 49, nº 6, p. 891–896, 2005.
- [48] Z. Hou, D. Fu, e Q. H. Qin, “An exponential law for stretching-relaxation properties of bone piezovoltages”, *Int. J. Solids Struct.*, vol. 48, nº 3–4, p. 603–610, 2011.
- [49] T. G. Netto e R. L. Zimmerman, “Effect of water on piezoelectricity in bone and collagen.”, *Biophys. J.*, vol. 15, nº 6, p. 573–576, 1975.
- [50] W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*. New York – USA, 1950.
- [51] V. F. Freitas, “O Composto BiFeO₃-PbTiO₃ Dopado com La: Relações propriedade/estrutura”, UEM, 2011.
- [52] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, e K. W. Leong, “Biomedical applications of polymer-composite materials: a review”, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, nº 9, p. 1189–1224, 2001.
- [53] B. T. Rego, “Avaliação do comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA sob curta e longa duração para aplicação como biomaterial”, UFSCar, 2012.
- [54] A. Í. S. Antonialli, “Efeito da geometria e da rigidez do projeto da prótese de quadril no estímulo ao remodelamento ósseo”, UFSCar, 2013.
- [55] P. Majumdar, S. B. Singh, e M. Chakraborty, “Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 489, nº 1–2, p. 419–425, 2008.

- [56] J. A. Almeida e A. Ferreira, *Elementos de anatomia e fisiologia humanas.*, Nacional. São Paulo, 1983.
- [57] J. F. Loutit e N. W. Nisbet, “The origin of osteoclasts.”, *Immunobiology*, vol. 161, nº 3–4, p. 193–203, 1982.
- [58] R. S. de Almeida, “Formulação e caracterização de biocompósitos a partir de nano-hidroxiapatita”, UENF, 2006.
- [59] L. L. dos Santos, “Estudo do efeito da moagem de alta energia sobre a sinterização do carbeto de boro”, UFRJ/Escola Politécnica, 2013.
- [60] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, nº 1, p. 1–184, 2001.
- [61] V. F. Freitas, “Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de cerâmicas de $(1-x) \text{BiFeO}_3 - (x) \text{PbTiO}_3$ ”, UEM, 2009.
- [62] F. I. G. de Brito, K. F. Medeiros, e J. M. Lourenço, “Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó”, *Holos*, vol. 3, p. 204–211, 2007.
- [63] Á. M. Turatti, “Sinterização de carbeto de boro com alta resistência ao desgaste”, UFRGS, 2009.
- [64] J. L. Johnson, *Sintering of advanced materials: fundamentals and processes*. 2010.
- [65] C. E. Teixeira, “Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais”, UFMG, 2014.
- [66] C. S. Novais, “Caracterização estrutural por difração de raios X e estudo de atividade citotóxica de complexos de platina”, UFU, 2009.
- [67] C. C. et al Silva, “Aplicação da difração de raio-X para inspeções de campo – avaliação de tensões residuais em tubulações”, *4º PDPETRO*, p. 1–10, 2007.
- [68] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades*. São Paulo, 1997.

- [69] C. L. G. de Amorim, “Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X”, UFRJ, 2007.
- [70] A. M. da S. Dias, “Análise numérica do processo de fratura no ensaio de indentação Vickers em uma liga de carboneto de tungstênio com cobalto”, UFMG, 2004.
- [71] H. J. F. Diógenes, “Análise tipológica de elementos e sistemas construtivos pré-moldados de concreto do ponto de vista de sensibilidade a vibrações em serviço”, EESC-USP, 2010.
- [72] L. C. Cossolino e A. H. A. Pereira, “Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização”, *ITC-ME/ATCP*, p. 28, 2010.
- [73] A. H. A. et al Pereira, “Desenvolvimento de um equipamento para a caracterização não-destrutiva dos módulos elásticos de materiais cerâmicos”, *Cerâmica*, vol. 56, nº 338, p. 118–122, 2010.
- [74] E. D. Zanotto e A. R. M. Júnior, “Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução”, *Cerâmica*, vol. 37, nº 247, p. 7–16, 1991.
- [75] A. E. M. Paiva, “Desenvolvimento de um equipamento para avaliar propriedades elásticas de cerâmicas refratárias a altas temperaturas pelo método de ressonância de barras”, UFSCar, 2002.
- [76] L. N. C. Filho, “Efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas e térmicas de uma liga NiTi pseudoelástica”, ENM-UnB, 2013.
- [77] P. C. Lima, “Obtenção e determinação da capacidade de amortecimento da liga Cu-14Al-4Ni pelo método de excitação por impulso”, FGA-UNB, 2013.
- [78] ASTM International, “E1876-09 - Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration”, *B. Stand.*, vol. i, p. 1–16, 2012.
- [79] W. E. Tefft e S. Spinner, “Torsional resonance vibrations of uniform bars of square cross section”, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 65A, nº 3, p. 167, 1961.

- [80] R. A. N. Ferreira, “Modelo para o comportamento de microesferas combustíveis de tório e urânio na peletização”, UNICAMP, 2000.
- [81] S. de J. Matos, “Síntese de cerâmicas porosas de Al₂O₃ e sua aplicação como microcavidades ópticas”, UFSE, 2013.
- [82] R. L. B. Freitas, “Fabricação, caracterização e aplicações do compósito PZT/PVDF”, Unesp, 2012.
- [83] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, 2^a ed. New York, 1998.
- [84] D. A. Skoog, F. J. Holler, e S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6^a ed. Belmont, 2002.
- [85] E. C. Valadares, “Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento”, *Rev. Bras. Ensino Física - Mater. e Métodos*, vol. 14, p. 63–71, 1992.
- [86] V. S. Gomide, “Desenvolvimento e caracterização mecânica de compostos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos.” 2005.
- [87] J. L. A. Albaro, “A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial, parte V: descrição da etapa de prensagem”, *Cerâmica Ind.*, vol. 6, n^o 3, p. 26–32, 2001.
- [88] T. Kokubo e H. Takadama, “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, vol. 27, n^o 15, p. 2907–2915, 2006.
- [89] D. M. et al Esterly, “Phase transformation to β -poly (vinylidene fluoride) by milling”, *Polym. Sci.*, vol. 2, p. 92–97, 2004.
- [90] T. Jawhari, J. C. Merino, J. C. Rodriguez-Cabello, e J. M. Pastor, “Raman mapping of the microdeformed zone produced by Vickers and Knoop microindentation techniques in poly(vinylidene fluoride)”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 34, n^o 8, p. 1613–1619, 1993.
- [91] G. H. Michler e F. J. Baltá-Calleja, *Nano- and micromechanics of polymers: structure modification and improvement of properties*. Munich, 2012.

- [92] A. Flores, F. Ania, e F. J. Baltá- Calleja, “From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study”, *Polymer (Guildf)*., vol. 50, nº 3, p. 729–746, 2009.
- [93] J. Canevarolo, *Ciência dos polímeros*, 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2001.
- [94] R. F. Bonan, P. R. F. Bonan, A. U. D. Batista, J. E. Oliveira, R. R. Menezes, E. S. Medeiros, C. Branco, J. Pessoa, C. Branco, J. Pessoa, U. Federal, D. C. Grande, e C. Grande, “Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita”, *Cerâmica*, vol. 60, p. 402–410, 2014.
- [95] M. S. Abu Bakar, P. Chenag, e K. a. Khor, “Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite-polyetheretherketone biocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, nº 3–4, p. 421–425, 2003.
- [96] R. Baptista e J. C. Morilla, “Utilização das ligas de Titânio para implantes de substituição total de quadril”, *Unisantia Sci. Technol.*, p. 36–39, 2013.
- [97] C. H. Turner, T. Wang, e D. B. Burr, “Shear strength and fatigue properties of human cortical bone determined from pure shear tests”, *Calcif. Tissue Int.*, vol. 69, nº 6, p. 373–378, 2001.
- [98] H. J. F. Diógenes, L. C. Cossolino, a H. a Pereira, M. K. E. L. Debs, e a L. H. C. Debs, “Determination of modulus of elasticity of concrete from the acoustic response”, *Rev. Ibracon Estruturas e Mater.*, vol. 4, nº 5, p. 792–813, 2011.
- [99] D. A. Bento, “Análise de resistência mecânica em implantes de osso - um enfoque numérico e experimental”, UFSC, 2003.
- [100] V. J. G. da S. Sencadas, “Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)”, Universidade do Minho, 2005.
- [101] R. M. S. Magalhães, “Desenvolvimento de Poli(fluoreto de vinilideno) poroso na fase beta para aplicações Biomédicas”, Univerdade do Minho, 2009.
- [102] C. X. Cardoso, J. S. C. Campos, e N. Alves, “Novos compósitos PVDF/CaO3-caracterização estrutural”, *Congr. Bras. Eng. e Ciências dos Mater.*, nº 14, p. 19401–19408, 2000.

- [103] B. et al Callegari, “Análise da interface formada entre o polifluoreto de vinilideno (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo de ratos”, *Acta Ortop. Bras.*, vol. 12, nº 3, p. 160–166, 2004.
- [104] F. Barbe, L. Decker, D. Jeulin, e G. Cailletaud, “Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 1: F.E. model”, *Int. J. Plast.*, vol. 17, nº 4, p. 513–536, 2001.
- [105] A. Ascenzi e E. Bonucci, “The Tensile Properties of Single Osteons”, *Anat. Rec.*, vol. 158, nº 4, p. 375–386, 1967.
- [106] P. ATKINS, *Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre, 2001.