

ROSSANO GIMENES

Síntese e Caracterização de Compósitos Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/Titanato de Bário para uso em Regeneração Tecidual Guiada.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de Concentração: Físico Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Ap. Zaghete

ARARAQUARA
2005

dedicatória

*A pequenina iluminada Íris, e a sua mãe, Milady por me acompanhar
e me ajudar tanto e em tudo*

dedicatória

*Pipas de plástico de cortina, saquinhos de algodão com arroz
e caminhãozinho com direção...estes seriam os primeiros sinais
de que onde vou e porque vou existe um significado:*

Mãe e Pai

agradecimentos

A professora Zaghete

Entrei por uma porta tremulo e sai dela com a certeza de que me acharia louco. Fazia calor e sublimava a coerência...mas você, como um oleiro que vislumbra um pedaço de argila iniciou uma empreitada...sem querer, ou pelo instinto materno aguçado, calibrou as mãos sobre a criação. A criação, perplexa, tentou entender o rumo daquela prosa, e de tantas outras que se sucederam. Sacolejou, entornou, endireitou e ficou meio torto, mas não muito.

A criatura inanimada diante de tanto conhecimento passou a admirar o criador, vê-lo moldando tantos outros vasos. A você, tenho que agradecer não só por nutrir minhas idéias mas pelo apoio incondicional durante todos estes anos de convivência. Agradecer por ensinar me a pensar, a aspirar sonhos e fazê-los reais, agradecer por ter sido mais que uma professora, amiga e tudo isso misturado numa dose recalçada.

A Milady pelo carinho e por sempre me ajudar nos momentos mais turbulentos.

Aos meus Pais, Euclides e Neuza por ter me apoiado em todos os sentidos sempre.

A Luciane O. Coelho, a qual devo muito, mas muito mesmo, pela sua ajuda imensurável no desenvolvimento da parte experimental.

Ao Márcio Bertolini por me agüentar ao lado durante esses 4 anos.

Ao Prof. Dr. Adalberto Luis Rosa, por abrir as portas e tornar possível a análise da biocompatibilidade dos compósitos, na FOPR - USP.

Ao pesquisador Dr. Márcio Mateus Beloti, pela realização dos testes in vitro e por sua solicite em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto por disponibilizar o laboratório de medidas elétricas do Grupo de Polímeros da FEIS – UNESP. Professor, alguns minutos de conversar contigo me renderam mais que 3 anos de leitura. Sua colaboração foi definitiva para a caracterização piezoelétrica dos compósitos.

Ao Aluno Marco (FEIS) por me ensinar e ajudar na operação das fontes de tensão e equipamentos de medida do d31 e d33.

A minha irmã e a meu cunhado pela companhia agradável nas viagens para Ribeirão Preto. Também agradeço a eles os quilos adquiridos na Cascata e na Coxilha...foi tudo muito divertido.

Ao Giuliano (FEIS) por me fazer agradável companhia durante minha curta estadia em Ilha Solteira. Agradeço também a sua esposa, por me convidar para um churrasco tão gostoso.

Ao Airton Bertochi pelas broncas e por cada conversa instrutiva. Também por patrocinar meu curso de Liderança, muito obrigado.

A família dos Apolinários (Donizete, Sonia, Michele, Henrique, Silas e Kauani) por me incentivar sempre.

Aos funcionários do IQ que me ajudaram na rotina do laboratório e nos equipamentos de caracterização (D. Maria, Luiza, Neide, Sr. Sebastião, Irene, Ives).

Ao pessoal do LIEC que estive ao meu lado todo este tempo, em especial: Éder, Gisele, Dani, Amauri, Ronald, Elder, Delba, Wilson, Vicentão, Siqueira, Chiquinho, Graça, Mirzia, Márcio, Parga...

Ao professor Dr. Elson Longo, por sua visão de futuro, e por acreditar que podemos colher frutos ainda maiores deste trabalho.

Ao professor Dr. José Arana Varela, por lutar tanto e brigar pela manutenção do LIEC.

Ao professor Dr. Mário Cilense, por me ajudar tanto nas microscopias, vindo até de final de semana fazer MEV. Muito obrigado Mário.

Ao professor Dr. Carlos Paiva Santos pelas dicas, por ter inicialmente cedido a idéia do projeto de mestrado, e pela ajuda nos Raios X.

Aos membros da banca, os professores, Cecília A. de Carvalho Zavaglia, Neri Alves, Orivaldo Lopes da Silva, Walter Katsumi Sakamoto, pela imensa contribuição no texto final, pela cordialidade e solicitude.

A TODOS QUE COLABORARAM E POR DESCUIDO NÃO ESTÃO NESTA LISTA.

A Deus por conceder tudo de bom, e em dose recalcada....por colocar estes anjos citados em meu caminho. E por ter me reconfortado na conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi conduzido um estudo sistemático da síntese de compósitos poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/titanato de bário – P(VDF-TrFE)/BT - para uso em Regeneração Tecidual Guiada (GTR). Esta técnica osteopromotiva tem sido amplamente empregada em tratamentos do periodonto. A GTR emprega uma barreira física (membrana) para promover a formação de osso pela migração de células ósseas na região isolada. Desta forma, estas células são capazes de regenerar o defeito ósseo pela exclusão da competição com células não-osteogênicas na reabsorção do coágulo. Desta forma, membranas de compósitos polímero-cerâmica piezoelétrica podem promover osteogênese por meio de potenciais elétricos produzidos e prover proteção mecânica a região isolada. Membranas deste tipo podem ser consideradas como barreiras alternativas para GTR. Nesta direção, as propriedades estruturais e elétricas dos compósitos P(VDF-TrFE)/BT foram avaliadas, bem como, sua biocompatibilidade *in vitro*. Os compósitos foram preparados pela mistura de pós de titanato de bário e poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (VDF = 80mol%) em meio de dimetilformamida (DMF0). As membranas de compósitos foram obtidos utilizando os seguintes métodos: espalhamento de solução sobre substrato (SC), deposição em spincoating (SP) e precipitação em água seguido de prensagem a quente (WHP). Compósitos obtidos por precipitação em água apresentaram microestrutura heterogênea e superfícies adequadas. Compósitos com fração volumétrica de 0,55 apresentaram os melhores

valores de polarização remanescente e constante dielétrica relativa (33,1 μ C/cm² e 78, respectivamente). Compósitos com fração volumétrica de 0,10 e 0,50 apresentaram coeficiente piezoelétrico d_{33} igual a 15,5 e ~ 0 pC/N respectivamente. P(VDF-TrFE)/BT demonstraram melhor biocompatibilidade *in vitro* quando comparado a membranas comerciais de poli(tetrafluoretileno) expandido. Desta forma as membranas desenvolvidas neste trabalho podem ser consideradas como uma boa alternativa para uso em GTR.

Palavras Chaves: Materiais Compósitos, Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno), Titanato de Bário, Biocompatibilidade *in vitro*.

ABSTRACT

In this work, a systematic study on synthesis of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/barium titanate – P(VDF-TrFE)/BT - composites for used in Guided Tissue Regeneration (GTR) was carried out. This osteopromotive technique has been widely employed on periodontal treatment. GTR utilizes a physical barrier (membrane) to promote bone-forming cell to migrate into secluded space. Hereby, these cells are able to regenerate the osseous defect, by the exclusion of competing non-osteogenic soft tissue cells on reabsorption. The osteogenic process also can be enhanced by application of electrical energy (direct current or pulsed electromagnetic field). Thereby, membranes of polymer-ceramic piezoelectric composites can promote the osteogenesis by means of electric potentials produced and to provide mechanical protection to the secluded space. This kind of membrane can be considered an alternative barrier to GTR. In this way, the structural and electrical properties of P(VDF-TrFE)/BT composites were evaluated, as well as, their *in vitro* biocompatibility. The composites were prepared by mixing Barium Titanate powders and P(VDF-TrFE) (VDF=80mol%) on dimethylformamide medium (DMF). Composites membranes were made by following methods: solvent casting (SC), spincoating (SP), and precipitation on water followed by hot pressing (WHP). Composites obtained by WHP showed heterogeneous microstructure and adequate surfaces. The composite of ceramic fraction of 0.55 presented the best values of

remanent polarization and relative dielectric constant ($33.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 78, respectively). The piezoelectric coefficient d_{33} was 15,5 and ~ 0 pC/N for composites with volumetric fraction of 0.10 and 0.50 respectively. P(VDF-TrFE)/BT presented better *in vitro* biocompatibility when compared to commercial e-PTFE GTR barrier. Therefore, P(VDF-TrFE)/BT membrane developed could be an alternative to be used in GTR.

Keywords: Composites materials, P(VDF-TrFE), Barium titanate, and *in vitro* biocompatibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de um centro de inversão.....	6
Figura 2: Estrutura Perovskita ABO ₃ do titanato de bário.....	9
Figura 3: Estrutura Molecular do PVDF (Estruturas geradas pelo software MDL ISIS™ Draw2.5, MDL Information Systems, Inc - USA).a) conformação TTT; b) conformação TGTG; c)TTTGTT.....	12
Figura 4: Projeção nos planos ab e ac do empacotamento da fase α na cela unitária ortorrômbica de grupo espacial P2cm. Os átomos de hidrogênio propositalmente não foram representados.....	15
Figura 5: Empacotamento da fase δ numa cela unitária ortorrômbica vista pelo plano ab. A seta indica a rotação de 180° da cadeia sobre seu próprio eixo.....	16
Figura 6: Projeção no plano ab da cadeia <i>trans-planar</i> da fase β numa cela unitária ortorrômbica. Os átomos de hidrogênio não foram representados. As setas indicam o momento de dipolo normal ao eixo das cadeias.....	17
Figura 7: Projeção no plano ab do empacotamento TTTGTTTG da fase γ numa cela unitária monoclinica. Os átomos de hidrogênio não foram representados. (TAKAHASHI; TADOKORO, 1980).....	20
Figura 8: Interconversão entre as fases cristalinas do PVDF. Onde T, temperatura; P, pressão; E, Campo elétrico. (TASHIRO; TADOKORO; KOBAYASHI, 1981).....	21
Figura 9: Esquema ilustrando as transições de fases do P(VDF-TrFE), (TASHIRO, 1995).....	24
Figura 10: a) Conformação molecular trans-planar do copolímero de P(VDF-TrFE) – (LI, et al., 2003); b)Estrutura cristalina da fase LT segundo Tashiro et al., 1984.....	25
Figura 11: Estrutura molecular e cristalina da fase HT no copolímero VDF 55%-TrFE. Note o movimento rotacional da cadeia no plano ab. (Extraído de Tashiro et al., 1984).....	26
Figura 12: Estrutura cristalina da fase CL. (Extraído de Tanaka, Tashiro e Kobayashi, 1999)....	27
Figura 13: Padrões de conectividades de um solido difasico (Extraído de Newnhan, Skinner e Cross (1978)).....	31
Figura 14: Conectividade em série e em paralelo com sua respectiva orientação ao vetor de polarização.....	32
Figura 15: Desenho esquemático de um compósito 2-2 mostrando as conexões em série e em paralelo.....	36
Figura 16: Arranjos bidimensionais no plano X-Z: a) partículas grandes; b) distribuição não homogênea de partículas grandes; c) dispersão de um pó com ampla faixa de tamanho de partícula; d) pós com tamanho de partícula variado dispersos de forma heterogênea.....	39
Figura 17: Esquema das reações de Pechini.....	50
Figura 18: Esboço do Dispositivo Extensor. O substrato é colocado sobre a placa de vidro.....	54
Figura 19: DRX de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas. Picos marcados com asteriscos são referentes ao BaCO ₃	63
Figura 20: Espectro no IV de pós de BT obtidos pelo método Pechini calcinados em diferentes temperaturas.....	64
Figura 21: Micrografias de MEV do pó de BT sintetizado por Pechini e sinterizado a 1380°C durante 3 horas: a) e b) aumento de 2000X; c) aumento de 7000X.....	66
Figura 22: Micrografias por MEV de pós de BT comercial sem tratamento térmico. Aumento 20Kx.....	68
Figura 23: Micrografias por MEV de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas.....	69
Figura 24: Pó comercial não triturado sinterizado a 1200°C, com ligante (2% de IBMA).....	71
Figura 25: DRX referente a reflexões dos planos (002) e (200) de BT tratados em diferentes temperaturas.....	72
Figura 26: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para pós de BT tratados em diferentes temperaturas: (A) 1200°C; (B) 1300°C; (C) 1380°C.	73

Figura 27: Curvas de $V - t$ (diagramas t) de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas.....	75
Figura 28: MEV de pós de BaTiO ₃ calcinados a 1380°C. A) pó não desaglomerado; Peneirados: B) e C) não passaram na malha de 75µm; D) e E) passou na malha 25µm. Desaglomerados em ultra som por períodos distintos: A), C) e D) 2 minutos; B), D) e F) 6 minutos.....	77
Figura 29: DRX de filme de P(VDF-TrFE) cristalizados a 100°C durante 15 horas.....	78
Figura 30: Digratogramas de raios-X de compósitos P(VDF-TrFE)/BT em diferentes composições.....	80
Figura 31: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SC com diferentes teores em cerâmica. Micrografias da secção transversal do filme. Aumento 2kx.....	83
Figura 32: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SC. (A) e (B) $\phi = 0,15$; (C) e (D) $\phi = 0,45$; (A) e (C) superfície superior; (B) e (D) superfície em contato com o substrato.....	84
Figura 33a: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SP. Micrografias da secção transversal (espessura): (A) $\phi = 0,10$, e (B) $\phi = 0,20$	85
Figura 33b: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SP. Micrografias da secção transversal (espessura): (D) e (F); Superfície superior: (C) e (E). Compósitos com fração volumétrica de: (C) e (D) $\phi = 0,10$; (E) e (F) $\phi = 0,20$	87
Figura 34: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por WHP, em diferentes teores de cerâmica: (A) 0,15; (B) 0,30; (C) 0,40; (D) 0,45; (E) 0,55; (F) 0,60. Micrografias da secção transversal.	91
Figura 35: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por WHP, em diferentes teores de cerâmica: (A) 0,15; (B) 0,30; (C) 0,40; (D) 0,45; (E) 0,55; (F) 0,60. Micrografias da superfície do filme.....	92
Figura 36: Ilustração do comportamento de um material piezoelétrico. (Disponível em: http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html).....	97
Figura 37: Ilustração da curva Campo elétrico contra frequência (EVANS (2002) modificado)	103
Figura 38: Representação da curva de histerese ferroelétrica.....	104
Figura 39: Diagrama eletrônico do circuito Sawyer-Tower (EVANS (2002)).....	108
Figura 40: Variação da constante dielétrica com a temperatura, na frequência de 1KHz, para o copolímero e compósito P(VDF-TrFE)/BT com $\phi = 0,15$, prensados a 180°C/5min e resfriados rapidamente.....	110
Figura 41: Diagrama de fases para amostras de P(VDF-TrFE). (TASHIRO, 1995).....	111
Figura 42: Variação da constante dielétrica com a temperatura para filme de P(VDF-TrFE), prensados a 180°C/5min, e resfriado a 1°C/min.....	112
Figura 43: Termogramas de DSC de P(VDF-TrFE) na forma de resina virgem e filmes prensagem e compósitos P(VDF-TrFE)/BT prensados e resfriados lentamente. Condições empregadas na análise: Atmosfera de N ₂ , Rampa de 10°C/min, massa de amostra entre 7 a 12 mg.....	112
Figura 44: Variação da constante dielétrica com a temperatura do compacto de BT sinterizado a 1380°C.....	114
Figura 45: Variação da constante dielétrica com a temperatura de compósitos P(VDF-TrFE)/BT com ϕ entre 0 a 0,55, preparados por WHP. Frequência: 1KHz.....	116
Figura 46: Curvas de Histerese P-E para filmes compósitos preparados por WHP com ϕ entre 0,15 e 0,50.....	117
Figura 47: Curvas de Histerese P-E obtida aplicando-se 4000V nas frequências de: a) 0,1 Hz; b) 0,07Hz; c) 0,05Hz. Amostra: filme compósito P(VDF-TrFE)/BT ($\phi = 0,55$) preparado por WHP.....	120
Figura 48: Curvas de Histerese P-E para filmes compósitos preparados por SC com ϕ entre 0,45 e 0,55.....	122

Figura 49: Curvas tensão x corrente de compósitos PVDF-TrFE/BT pelo método de deposição em água e deposição em placa de vidro: (a) 55/45%, (b) 50/50% e (c) 45/55%.....	123
Figura 50: Variação do coeficiente piezoelétrico d_{33} em função da fração volumétrica em cerâmica de compósitos P(VDF-TrFE).....	127
Figura 51: Representação do ligamento periodontal.....	136
Figura 52: Fibras do ligamento gengival (2A), e fibras do ligamento periodontal (2B).....	137
Figura 53: Adesão de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósitos P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), expressa como porcentagem de células aderidas em relação ao número de células inicialmente plaqueado ($2,0 \times 10^4$), ao final de 24 horas.....	152
Figura 54: Sítios de ligação da fibronectina (Blass, 2004).....	154
Figura 55: Proliferação de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), avaliada aos 0, 1 e 10 dias.....	155
Figura 56: Viabilidade de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), expressa em porcentagem de células viáveis aos 1 e 10 dias.....	156
Figura 57: Conteúdo de proteína total produzido por osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), aos 7, 14 e 21 dias.....	158
Figura 58: Atividade de ALP de osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), aos 7, 14 e 21 dias.....	159
Figura 59: Fotomicrografia de membranas coradas por vermelho de alizarina. Objetiva: 10X.	160
Figura 60: Fotomicrografia da membranas MP2 coradas por vermelho de alizarina. Objetiva: 10X.....	163
Figura 61: Adesão de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), expressa como porcentagem de células aderidas em relação ao número de células inicialmente plaqueado ($2,0 \times 10^4$), ao final de 24 horas.....	163
Figura 62: Proliferação de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), avaliada aos 0, 1, 7 e 10 dias.....	164
Figura 63: Viabilidade de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), expressa em porcentagem de células viáveis aos 1 e 10 dias.....	164
Figura 64: Conteúdo de proteína total produzido por osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), aos 7, 14 e 21 dias.....	165
Figura 65: Atividade de ALP de osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), aos 7, 14 e 21 dias.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Bandas de absorção e suas respectivas vibrações relatadas na literatura.....	64
Tabela 2: Tamanho médio de partículas em função da temperatura de tratamento térmico.....	70
Tabela 3: Porcentagem cristalinidade em compósitos PVDF-TrFE/BT sintetizados por prensagem a quente e cristalizados a 100°C/15h	80
Tabela 4: Densidades para os filmes compósitos PVDF-TrFe/BT preparados pelos métodos HP e WHP.....	94
Tabela 5: Dados de T_c , T_m , obtidos por DSC. ϵ'_{max} : constante dielétrica máxima, medida a 100KHz....	115
Tabela 6: Polarização remanescente, campo coercitivo e polarização espontânea para amostras de PVDF-TrFE/Bt submetidas a tensão de 4000V durante 20 segundos. Obtidos por WHP.....	118
Tabela 7: Polarização remanescente e campo coercitivo de diferentes amostras coletadas na literatura.	118
Tabela 8: d_{33} em função da temperatura de polarização de filmes de P(VDF-TrFE). Campo aplicado – $E_p = 25MV/m$; tempo de polarização – $t_p = 60min$	125
Tabela 9: Classificação do parâmetro IZ segundo a norma ASTM F895-84.....	149
Tabela 10: Resultados de IZ obtidos na leitura das placas de culturas celulares em quadruplicatas.....	150
Tabela 11: Eventos tempo-dependente e membrana-dependente em ensaios <i>in vitro</i> , utilizando osteoblastos humanos (segundo experimento).....	161

LISTA DE ABREVIATURAS

BT	Titanato de bário, fórmula mínima: BaTiO ₃
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
P(VDF-TrFE)	Copolímero aleatório de fluoreto de poli(vinilideno-trifluoretileno)
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo, fórmula mínima: Pb(ZrTi)O ₃
DMF	Dimetilformamida
IV	Espectroscopia no Infra-Vermelho
DRX	Difração de Raios X
FOM	Figura de Mérito
DCE	Corrente Elétrica Direta
PEMFs	Campos Eletromagnéticos Pulsados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SC	Deposição de filmes por espalhamento de solução sobre substrato
SP	Deposição de filmes por <i>Spin Coating</i>
HP	Conformação de filmes por prensagem a quente
WHP	Filmes precipitados em água e prensados a quente
ALP	Fosfatase alcalina
GTR	Regeneração Tecidual Guiada
a.a.	Amino ácido
ANOVA	Tabela de Análise de Variância

LISTA DE SÍMBOLOS

T_c	Temperatura de Curie
T_g	Temperatura de Transição Vítreia
$m_{\text{cerâmica}}$	Massa de Titanato de Bário utilizada no compósito
$m_{\text{copolímero}}$	Massa de copolímero de P(VDF-TrFE) utilizada no compósito
ϕ	Fração volumétrica de cerâmica no compósito
X_c	Grau de cristalinidade do copolímero P(VDF-TrFE)
I_c	Intensidade de difração da parte cristalina do copolímero P(VDF-TrFE)
I_a	Intensidade de difração da parte amorfa do copolímero P(VDF-TrFE)
d_{33}	Constante piezoelétrica de carga. Polarização induzida na direção 3 em função de um força aplicada na direção 3. Unidade pC/N
d_{31}	Constante piezoelétrica de carga. Polarização induzida na direção 3 em função de um força aplicada na direção 1. Unidade pC/N
k_{33}	Fator de acoplamento planar. Mede a eficiência da conversão da polarização produzida na direção 3, em função de uma força aplicada na direção 3
P_r	Polarização Remanescente. Unidade $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
E_c	Campo Coercitivo. Unidade MV/m
V	Tensão aplicada a uma amostra. Unidade V
Q	Carga acumulada num dielétrico. Unidade F
D	Deslocamento elétrico, ou polarização elétrica
E	Campo elétrico externo. Unidade MV/m

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 1: Síntese e Caracterização Estrutural de Compósitos	
P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	4
1.REVISÃO DA LITERATURA	5
1.1 Materiais Ferroelétricos e a Cerâmica Titanato de Bário.....	5
1.2 Polímeros Ferroelétricos.....	9
1.2.1 A estrutura cristalina do Poli(fluoreto de vinilideno).....	11
1.2.2 O Copolímero Poli(Fluoreto de vinilideno-Trifluor Etileno).....	21
1.3 Compósitos Polímero-Cerâmica.....	28
1.4 Padrões de Conectividade.....	30
1.5 Recentes Aplicações de Compósitos Piro e Piezoelétricos.....	39
1.6 Aplicações de Compósitos Piezoelétricos na Biomedicina.....	41
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
2.1. Síntese dos pós de Titanato de Bário.....	49
2.2. Síntese de filmes de copolímero e compósitos (membranas).....	52
2.3. Métodos de Caracterização.....	56
2.3.1 Difração de Raios X.....	56
2.3.2 Espectroscopia no Infra-Vermelho (IV).....	57
2.3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	58
2.3.4 Análise de pos cerâmicos por adsorção-dessorção de N ₂ (BET).....	59
2.3.5 Sedimentometria por Raios-X (XDC).....	60
2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
3.1. Efeito da Temperatura de Calcinação na Pureza dos Pós de Titanato de Bário.....	62
3.2. Análise da pureza dos pós de BT por espectroscopia no IV.....	63
3.3. Estudo por MEV da Morfologia e Tamanho de Partícula dos pós de BT..	65
3.4. Análise da Tetragonalidade dos Pós de BT por DRX.....	71
3.5. Estudo da Textura das Partículas por Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	72
3.6. Estudo da Aglomeração-Desaglomeração dos Pós de BT Calcinação a 1380°C/5h.....	75
3.7 Influência da Adição de BT na Cristalinidade do P(VDF-TrFE).....	78
3.8 Análise da Microestrutura dos Compósitos em Função do Método de Preparação dos Compósitos por MEV.....	81
3.8.1 Compósitos obtidos por espalhamento de solução sobre substrato de vidro (<i>Solution Casting</i> - <i>SC</i>).....	81
3.8.2 Compósitos obtidos por deposição em <i>Spin Coating</i> (<i>SP</i>).....	84
3.8.3 Compósitos obtidos por precipitação em água (WHP).....	87
3.9. Densidade dos Compósitos em Função da Metodologia de Síntese.....	93
4.CONCLUSÕES PARCIAIS.....	95
 CAPÍTULO 2: Caracterização Elétrica dos Compósitos P(VDF-TrFE)/BT.....	96
1.REVISÃO DA LITERATURA.....	97
1.1 Piezoelectricidade e Polímeros Piezoelétricos.....	97
1.2 Compósitos Piezoelétricos.....	99
1.3 Polarização em Compósitos Piezoelétricos.....	101
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	105
2.1. Preparação de compactos sinterizados de Titanato de Bário.....	105
2.2. Deposição de eletrodos em filmes.....	106

2.3. Métodos de Caracterização.....	106
2.3.1 Medidas Dielétricas.....	107
2.3.2 Histerese ferroelétrica.....	108
2.3.3 Polarização dos filmes.....	108
2.3.4 Determinação do Coeficiente Piezoelétrico d_{33}	109
3.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	109
3.1 Influência das condições de prensagem nas propriedades dielétricas do P(VDF-TrFE)/BT.....	109
3.2 Estudo da Ferroeletricidade dos compósitos de P(VDF-TrFE)/BT.....	116
3.3. Influência do método SC e WHP na resistência elétrica dos filmes compósitos: Curvas Tensão-Corrente.....	122
3.4. Estudo da Piezoeletricidade dos filmes compósitos P(VDF-TrFE) preparados por WHP.....	123
4.CONCLUSÕES PARCIAIS.....	128

CAPÍTULO 3: Biocompatibilidade de Compósitos P(VDF-TrFE)/BT: Testes *In*

<i>Vitro</i>	129
1.REVISÃO DA LITERATURA.....	130
1.1 Os Biomateriais.....	130
1.2 Reação Celular ao implante.....	131
1.3 Reparo ósseo.....	132
1.4 Osteogênese estimulada por Piezoeletricidade.....	133
1.5 O Periodonto e suas Funções.....	135
1.6 Metodologias empregadas para aumentar o volume ósseo.....	138
1.7 Regeneração Tecidual Guiada (GTR).....	139
2.MATERIAIS E MÉTODOS.....	144
2.1 Citotoxicidade <i>in vitro</i> segundo norma ASTM F895-84.....	144
2.2 Biocompatibilidade <i>in vitro</i>	145

2.2.1 – Cultura de células.....	145
2.2.2 – Montagem das placas de Cultura.....	146
2.2.3 Eventos Celulares.....	146
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	147
3.1 ASTM F895-84 (modificada): Avaliação do potencial de citotoxicidade in vitro.....	149
3.2 Biocompatibilidade de membranas do compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (não piezoelétrico).....	151
3.2.1 Adesão Celular.....	152
3.2.2 Proliferação Celular.....	155
3.2.3 Viabilidade Celular.....	156
3.2.4 Conteúdo de proteína total.....	157
3.2.5 Atividade ALP.....	158
3.3 Biocompatibilidade de membranas do compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (piezoelétrico).....	161
CONCLUSÕES	166
REFERÊNCIAS.....	167

Introdução

Desde 1975, quando Fukada, Takamatsu e Yasuda (1975) demonstraram que filmes eletretos de teflon, implantados em fêmures de coelhos, induziam a formação de calo ósseo, o tema promoção da osteogênese por implantes piezoelétricos tem-se mostrado bastante atraente à comunidade científica.

Embora os processos relacionados ao reparo ósseo induzido por materiais piezoelétricos ou eletretos ainda não estejam completamente elucidados, acredita-se que a piezoelectricidade do osso seja a chave para o entendimento da osteogênese induzida pelos piezoelétricos.

Por outro lado, Dahlin et al. (1988), desenvolveram uma técnica para promover a cura óssea, na qual, uma barreira mecânica (membrana) cria um espaço protegido no local lesado do osso, favorecendo a reabsorção do coágulo e o reparo ósseo. Esta técnica é conhecida como regeneração tecidual guiada (GTR), e é particularmente empregada na periodontia.

O emprego de uma membrana piezoelétrica em GTR é algo novo, já que entre os diversos materiais empregados não encontramos materiais piezoelétricos, que

poderiam atuar na osteogênese tanto pela proteção física do local, tanto pela interação piezoelétrica tecido-material.

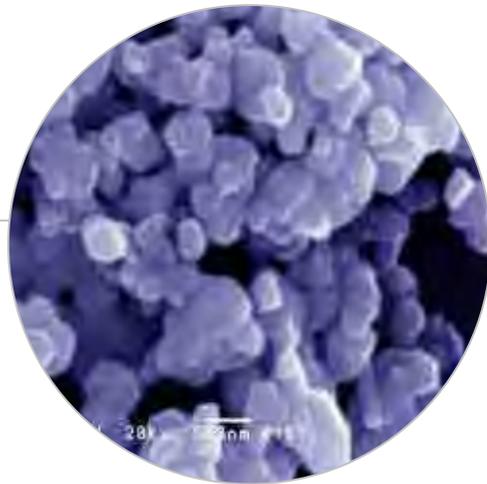
Considerando esta hipótese, neste trabalho de doutoramento, a síntese e caracterização do compósito P(VDF-TrFE)/BT são discutidas. Também será comparado a biocompatibilidade de membranas de P(VDF-TrFE)/BT frente a membranas comerciais de GTR.

Objetivos

- Desenvolver uma metodologia de síntese, que permita o controle da microestrutura e a conectividade das fases em compósitos P(VDF-TrFE)/BT.
- Obtenção de compósitos P(VDF-TrFE)/BT com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas.
- Comparar a biocompatibilidade de membranas de P(VDF-TrFE)/BT piezoelétricas e não piezoelétricas com a biocompatibilidade de membranas comerciais utilizadas em GTR.

Capítulo 1:

Síntese e Caracterização Estrutural de Compósitos P(VDF-TrFE)/BaTiO₃



1.REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Materiais Ferroelétricos e a Cerâmica Titanato de Bário.

Com o desenvolvimento da eletrônica, diversos materiais cerâmicos têm sido processados e estudados. Dentre estes, podemos destacar as cerâmicas ferroelétricas. Um cristal ferroelétrico é aquele que exhibe polarização espontânea (P_s) na ausência de campo elétrico externo (JONA; SHIRANE, 1962). Apesar desta condição ser necessária, outros fatores relacionados a simetria do cristal são de fundamental importância para a ferroeletricidade do material.

A ferroeletricidade de um cristal depende da ausência de um centro de inversão no mesmo. A figura 1 ilustra um cristal com centro de inversão: o ponto **0** é o centro de inversão; Os átomos **A** e **B** carregados negativamente são equidistantes do ponto **0**, resultando no cancelamento do momento dipolar; As mesmas considerações são aplicadas para os átomos **C** e **D** carregados positivamente. Logo no cristal considerado não há dipolo e a polarização espontânea é nula. Mesmo que se

aplique uma tensão isotrópica sobre o cristal, o deslocamento atômico será simétrico em relação ao centro de inversão e nenhum momento de dipolo será observado.

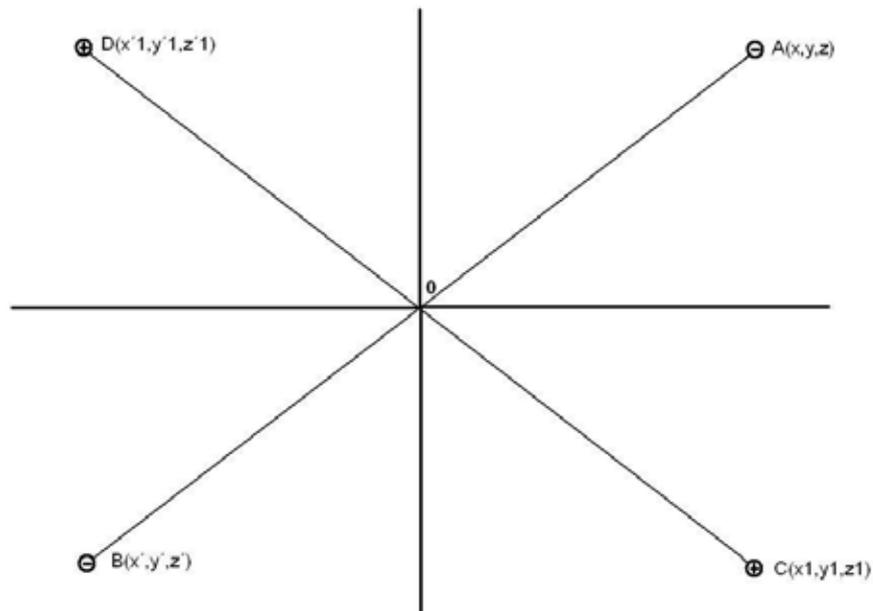


Figura 1: Ilustração de um centro de inversão.

Cristais que apresentam centro de inversão não são ferroelétricos e também não podem ser piezoelétricos. Entre as 32 classes de cristais, 12 são deste tipo (não piezoelétricos), como por exemplo, CuSO_4 (triclínico), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monoclínico), BaSO_4 (ortorrômbico), ZrSiO_4 (tetragonal), CaCO_3 (trigonal), $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ (hexagonal), NaCl (cúbico).

Além do centro de inversão, outros elementos de simetria são importantes, tais como: os planos de simetria e o eixo de simetria. A combinação de cada elemento de simetria pode determinar a existência de um eixo polar, como também a possibilidade de ferroeletricidade. As alterações estruturais provocadas por

mudanças de temperatura modificam a simetria do cristal, podendo causar ferroeletricidade, ou destruindo esta propriedade no caso dos ferroelétricos. O ponto de Curie é uma temperatura característica de um ferroelétrico na qual ocorre transição da fase ferroelétrica para paraelétrica (apolar).

Entre as 32 classes de cristais, 12 são não ferroelétricos e não piezoelétricos e 10 classes apresentam elementos de simetria que excluem a possibilidade da existência de eixo polar (não ferroelétricos). Desta maneira, apenas 10 classes de cristais podem apresentar eixo polar e ferroeletricidade.

Outra característica peculiar aos ferroelétricos é a possibilidade de reorientar e reverter a polarização espontânea com a aplicação de um campo elétrico, conhecido como campo coercitivo (E_c). A maioria dos ferroelétricos possuem valores característicos de P_s e E_c . Na maioria dos cristais ferroelétricos, P_s é máximo para temperaturas bem abaixo de T_c e decai para zero na T_c . A magnitude da polarização espontânea, num cristal ferroelétrico, é diretamente proporcional ao deslocamento atômico quando ocorre reversão da polarização devido a ação de um campo elétrico externo (LINES; GLASS, 2001).

Os materiais ferroelétricos conhecidos são divididos em 4 grupos: 1) Sal de Rochelle; 2) Hidrogênio fosfato de potássio; 3) Titanato de Bário; 4) Miscelânea de compostos. Quanto a natureza do deslocamento atômico, os ferroelétricos podem ser divididos em 3 classes: **unidimensional**, onde os deslocamentos atômicos são paralelos ao eixo polar (p.ex: BaTiO_3 tetragonal), resultando valores $P_s > 25 \times 10^{-2} \text{C/m}^2$; **bidimensional**, os deslocamentos atômicos ocorrem no plano que contém o eixo

polar, resultando P_s entre 10×10^{-2} a 3×10^{-2} C/m²; **tridimensional**, descolamentos atômicos de magnitudes semelhantes ocorrem nas 3 dimensões (p.ex: Tb₂(MoO₄)₃), com $P_s < 2 \times 10^{-2}$ C/m².

Desde sua descoberta, em 1943, o titanato de bário – BaTiO₃ - é o material ferroelétrico mais intensamente investigado até o momento. Este material é extremamente interessante pois sua estrutura é mais simples que a de outros ferroelétricos conhecidos. Na temperatura de Curie (120 °C) o BaTiO₃ apresenta estrutura cúbica não polar (grupo pontual $m\bar{3}m$), centrosimétrica, e não piezoelétrica. Esta fase é chamada de perovskita¹ ABO₃ (figura 2). Abaixo da temperatura de Curie, a estrutura torna-se ligeiramente alongada formando uma estrutura tetragonal e ferroelétrica, com grupo pontual $4mm$, e eixo polar na direção do eixo c do tetraedro (direção $\langle 100 \rangle$ do cubo original). abaixo dos 5°C ocorre a transição para uma fase ortorrômbica, com polarização espontânea na direção $\langle 110 \rangle$. A estrutura do BaTiO₃ torna-se romboédrica a -90°C, com polarização espontânea na direção $\langle 111 \rangle$ da cela cúbica original. Desta maneira o BaTiO₃ exibe 3 fases ferroelétricas distintas no intervalo de temperaturas entre -90 a 120°C.

¹ Perovskita: Estrutura comum em vários compostos de fórmula ABO₃, onde A ocupa o vértice, B o centro da estrutura e O são átomos de oxigênio de face centrada. O nome perovskita vem do mineral CaTiO₃ chamado também de perovskita.

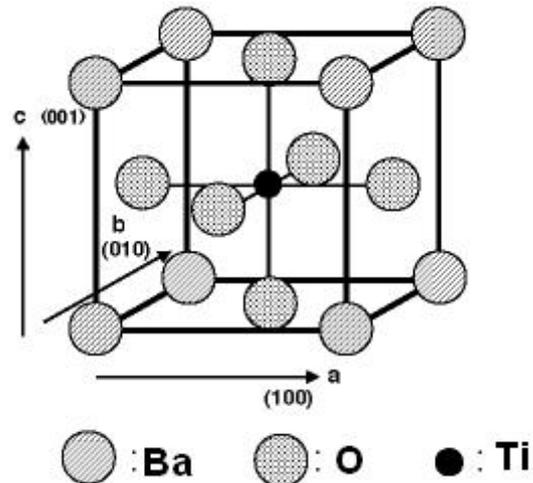


Figura 2: Estrutura Perovskita ABO_3 do titanato de bário.

O $BaTiO_3$ foi muito utilizado após a Segunda Guerra Mundial devido suas propriedades dielétricas, piezoelétricas e ferroelétricas na temperatura ambiente (BAUER, et al., 1980). Em adicional, o $BaTiO_3$ é facilmente preparado na forma de cerâmica cristalina por mistura de óxidos ou por rotas químicas, tais como, sol gel (FAN; HUANGPU; HE, 2005; HWANG; PARK; KOO, 2004; TANGWIWAT; MILNE, 2005), método Pechini (DURAN; CAPEL; TARTAJ, 2001; FANG; WU; TSAI, 2002; STOJANOVIC, et al., 2004), co-precipitação (BERA; SARKAR, 2003; CHATTERJEE; STOJANOVIC; MAITI, 2003) e mais recentemente síntese por combustão a baixa temperatura (SU; TAN; GE, 2005).

1.2 Polímeros Ferroelétricos.

Durante a década passada, consideráveis avanços foram registrados no campo dos *polímeros eletrônicos*. As pesquisas, na área dos *polímeros eletroativos*, têm focado 4 aspectos principais: fenômenos dielétricos-ferroelétricos, condutores elétricos,

propriedades ópticas não-lineares, e propriedades piro-piezoelétricas. Kawai, em 1969 (1969, p. 975), foi o primeiro a demonstrar a piezoeletricidade dos polímeros orgânicos poli(metil metacrilato) – PMMA - e cloreto de polivinila - PVC. Também em 1969, as propriedades ferroelétricas do polímero **poli(fluoreto de vinilideno)** (PVDF) foram relatadas (FUKADA; TAKASHIT, 1969). Somente na década de 80 o PVDF foi reconhecido como ferroelétrico com os estudos de Furukawa, Date e Fukada (1980), que avaliaram o valor da polarização remanescente, observando que a polarização diminuía com o aumento da temperatura. A partir desta data, as ciências dos polímeros ferroelétricos estabeleceram novas fronteiras e desafios em função das excelentes propriedades encontradas para o poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF.

O PVDF é o melhor exemplo para representar os recentes avanços no conhecimento de estruturas e de propriedades de diversos polímeros ferroelétricos. Os estudos realizados com o PVDF, seus copolímeros e blendas, têm contribuído para o desenvolvimento de novos polímeros ferroelétricos, tais como, as poliamidas, poliureas, biopolímeros (colágeno, quitosana), polipeptídeos e as ciano-etil-celuloses.

Considerando a rápida expansão dos grupos de pesquisa em polímeros ferroelétricos, um grande número de dados experimental encontra-se publicado. Seria muito interessante abordar os diversos polímeros ferroelétricos sintetizados nos últimos anos, no entanto, vamos discutir detalhadamente as relações entre estrutura e propriedades do PVDF e de seus copolímeros. Isto porque trata-se do foco desta tese e toda a fundamentação teórica dos polímeros ferroelétricos foi estabelecida em estudos com o PVDF.

1.2.1 A estrutura cristalina do Poli(fluoreto de vinilideno).

O PVDF é um polímero semicristalino que exibe propriedades mecânicas e elétricas características. Entre elas, podemos destacar a piezoelectricidade pois o PVDF, entre os polímeros sintéticos, é o que apresenta os maiores coeficientes piezoelétricos (NALWA, 1995).

O monômero do PVDF apresenta fórmula química: $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$, sendo um composto intermediário entre o monômero do polietileno (PE), $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, e o monômero do politetrafluoretileno (PTFE), $-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$. A cadeia polimérica do PVDF é formada por cerca de 2000 unidades repetidas de fluoreto de vinilideno $(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_{n-2000}$. A simplicidade da estrutura química da molécula de PVDF confere boa flexibilidade ao polímero (semelhante ao PE), assim como algum impedimento estérico à cadeia polimérica principal (como observado no PTFE).

Este comportamento pode ser explicado pela repulsão estereoquímica dos grupos CF_2 adjacentes. No PTFE as repulsões, entre os grupos CF_2 vizinhos, resultam na conformação helicoidal da cadeia para minimizar as tensões da cadeia. No caso do PVDF, os grupos CH_2 atuam diluindo as forças repulsivas entre os grupos CF_2 . Esta particularidade dá origem a isômeros *trans* e *gauche* estáveis. A maior probabilidade de ocorrer isometria *gauche* é de 65%, sendo menor a probabilidade para o PE (48%) e muito menor para o PTFE (30%) (BYUTER, 1999).

A combinação destes estados isoméricos no PVDF pode levar a 3 tipos de conformação molecular ilustrados na figura 3. Na conformação tipo TTT – *trans-trans-trans* - (figura 3a), pode-se notar, que os átomos de carbono estão em posição

trans em relação ao plano da cadeia principal (representado pelo traço em vermelho). Nesta conformação os átomos de carbono assumem posições trans-planar em zigzag com os grupos CF_2 no mesmo plano. Na conformação TGTG – *trans-gauche-trans-gauche* - representada pela figura 3b, a molécula apresenta um isômero trans seguido por um isômero gauche, e assim sucessivamente. Nesta conformação, ao contrário da conformação TTT, os grupos CF_2 alternam-se acima e abaixo do plano .

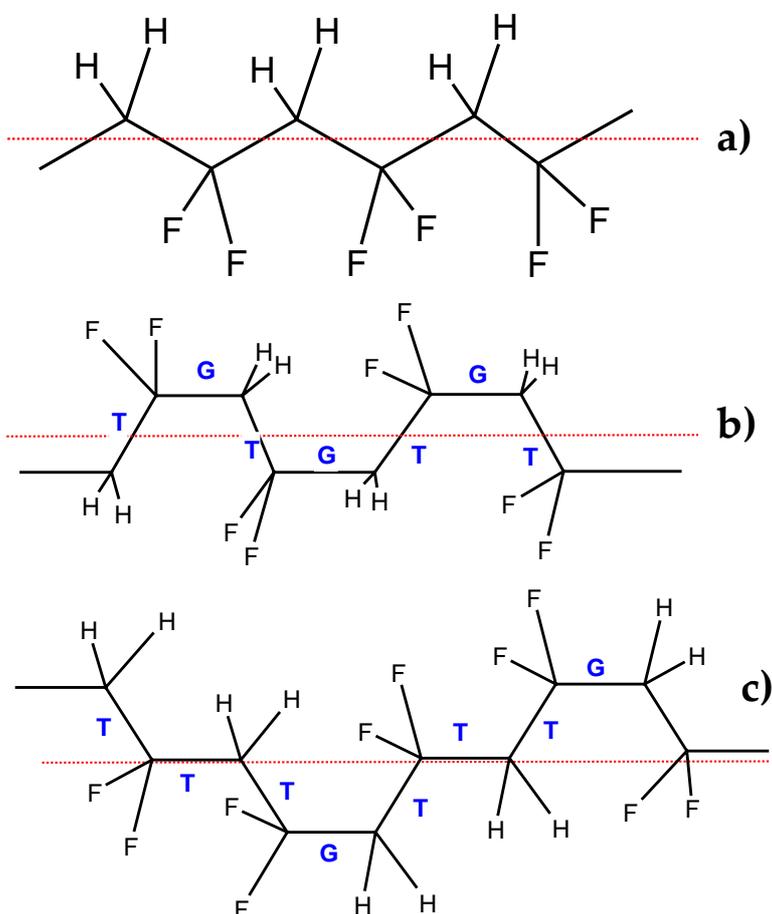


Figura 3: Estrutura Molecular do PVDF (Estruturas geradas pelo software MDL ISISTM Draw2.5, MDL Information Systems, Inc - USA).a) conformação TTT; b) conformação TGTG; c)TTTGTT

A compactação destas cadeias moleculares dentro da cela unitária dá origem a 4 fases cristalinas distintas (α , β , γ , δ). A presença, em pequenas quantidades, de uma quinta fase (ϵ) antipolar, análoga da fase δ , também é citada na literatura (LOVINGER, 1982). A fase α apresenta conformação TG^+TG^- , idêntica a estrutura da fig 3b. A fase β apresenta conformação TTT. Na fase γ a estrutura molecular tem conformação TTTGTTT, enquanto que a fase δ corresponde a forma polar de α (LOVINGER, 1980).

A formação destas fases é fortemente influenciada pelas condições termodinâmicas empregadas durante a cristalização do PVDF. É conhecido que a conformação tipo GGGG – *gauche-gauche-gauche-gauche* - possui energia inferior as energias apresentadas para qualquer uma das conformações do PVDF, indicando que as interações intermoleculares são importantes na estabilização das estruturas na cela unitária. Cálculos quânticos revelam que nos modelos de PVDF existe uma preferência intrínseca para o estado trans. No entanto, efeitos desestabilizantes de segunda ordem, relacionados a pares de $-CH_2-$ centrados, suprimem fortemente a população trans (BYUTER, 1999). Com efeito, a fase α (TGTG) pode ser obtida pela cristalização de PVDF fundido ou em solução. Ao contrário, a fase β é a mais crítica para ser sintetizada, necessitando condições específicas para cristalizar-se, conforme discutiremos a seguir.

Fases α e δ

Entre as formas cristalinas do PVDF, a fase α é a mais fácil de ser obtida. A preparação desta forma pode seguir 2 metodologias: 1. Resfriamento de uma amostra de PVDF fundido até a temperatura ambiente; 2. Espalhando uma solução de PVDF em meio de acetona ou dimetilacetamida, sobre uma superfície. Após a evaporação do solvente obtêm-se a fase α não orientada. A fase δ , que consiste numa modificação polar da fase α , pode ser obtida pela aplicação de alta tensão em amostras de α -PVDF.

A estrutura cristalina da fase α é caracterizada pelo empacotamento de cadeias TGTG em uma cela unitária ortorrômbica de grupo espacial P2cm. Apresenta os parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$; $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$; com todos os ângulos de 90° , conforme ilustração da figura 4. Existem 2 cadeias poliméricas por cela unitária, alinhadas na direção do eixo **c**.

Embora cada cadeia TGTG possua um momento dipolar resultante, a cela unitária α é apolar em função das cadeias contidas na cela possuírem componentes de dipolo orientadas em modo antiparalelo na direção ao eixo **c** (figura 4).

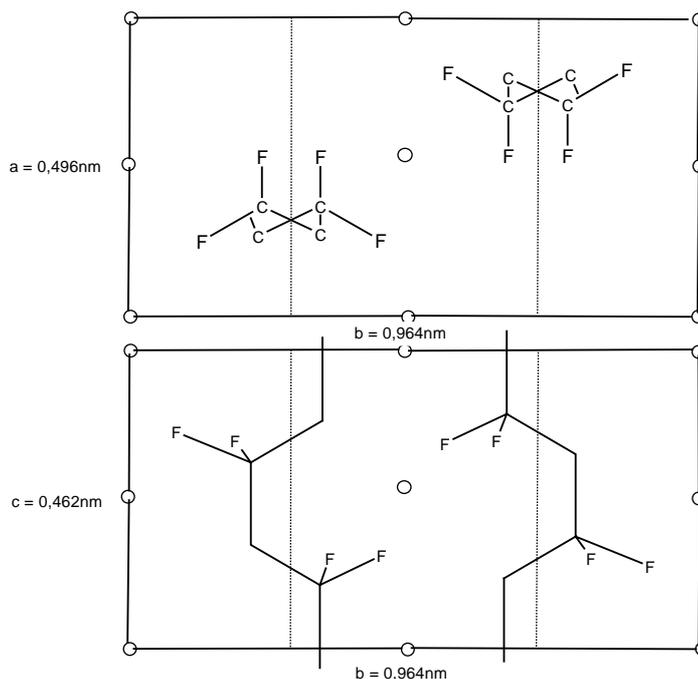


Figura 4: Projeção nos planos **ab** e **ac** do empacotamento da fase α na cela unitária ortorrômbica de grupo espacial $P2_1cm$. Os átomos de hidrogênio propositalmente não foram representados.

A polarização da fase α , sob alto campo elétrico, causa a reversão das componentes de dipolo em uma das cadeias empacotadas, conduzindo a formação de uma estrutura polar análoga a fase α , que foi chamada de fase δ . Davis et al. (1978) verificaram, baseados na difração de raios-X e em espectros de infra-vermelho, que a conformação TGTG da fase α é essencialmente a mesma para a fase δ . Na cela unitária, que permanece inalterada durante a transformação $\alpha \rightarrow \delta$, a origem da polarização está ligada a reversão de uma cadeia através da rotação de 180° sobre seu eixo. Desta maneira, as componentes de dipolos alinham-se de modo paralelo, criando um eixo polar na direção de **a** (figura 5). Os parâmetros de rede da fase δ são essencialmente os mesmos da fase α .

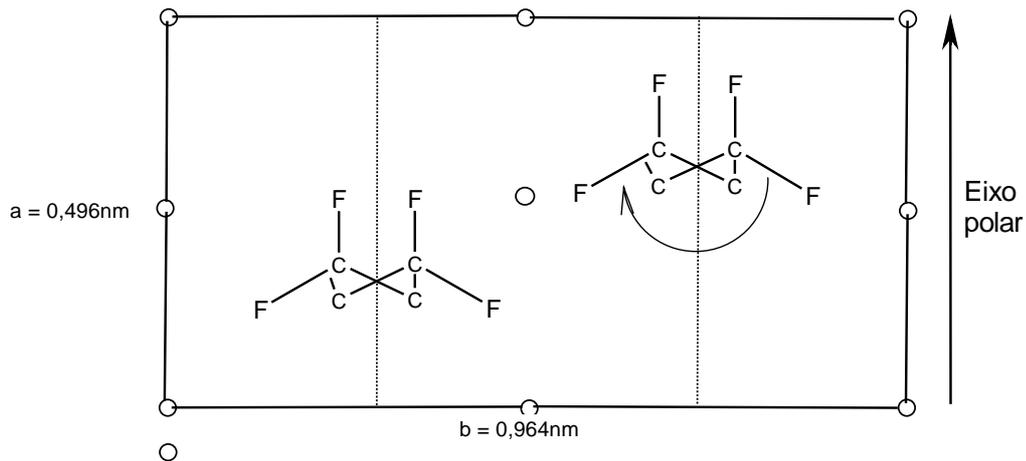


Figura 5: Empacotamento da fase δ numa célula unitária ortorrômbica vista pelo plano ab . A seta indica a rotação de 180° da cadeia sobre seu próprio eixo.

Fase β

Entre as fases cristalinas do PVDF, a fase β é a mais desejada do ponto de vista tecnológico, devido as suas propriedades ferroelétricas, piro e piezoelétricas. A fase β apresenta conformação de cadeia trans-planar em zig-zag e célula unitária de simetria ortorrômbica com grupo espacial $Cm2m$ (DAVIS, et al., 1978; LANDO; OLF; PETERLIN, 1966), conforme ilustrado na figura 6. A fase β Apresenta os seguintes parâmetros de rede: $a=8,58 \text{ \AA}$; $b=4,91\text{\AA}$ e $c=2,56 \text{ \AA}$ (HASEGAWA; TADOKORO; KOBAYASH, 1972; LANDO; OLF; PETERLIN, 1966).

Na configuração *trans-planar* os grupos CF_2 estão organizados no mesmo plano, conferindo à cadeia um momento dipolar de $7,0 \times 10^{-30} \text{ mC}$. A estrutura da fase β apresenta o empacotamento de 2 cadeias por célula unitária, com grupos CF_2 paralelos ao eixo b . Logo a célula unitária não-centrossimétrica possui um eixo polar na direção do eixo b . Lando et al., considerou esta característica como o estágio inicial da ferroeletricidade da fase β .

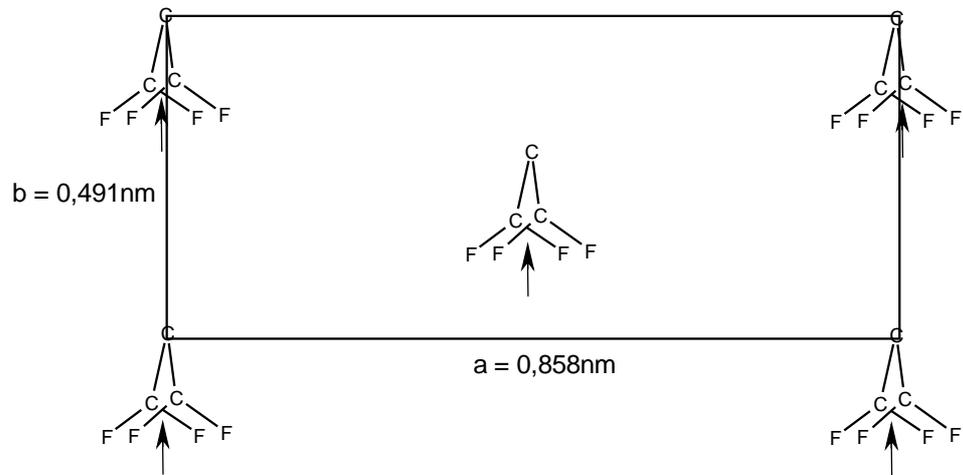


Figura 6: Projeção no plano ab da cadeia *trans-planar* da fase β numa célula unitária ortorrômbica. Os átomos de hidrogênio não foram representados. As setas indicam o momento de dipolo normal ao eixo das cadeias.

A ferroeletricidade do β -PVDF é evidenciada pela inversão eletricamente induzida dos grupos polares CF_2 . A fase β apresenta ciclo de histerese P - E desde temperaturas muito baixas (-40° , abaixo da transição vítrea- T_g) até temperaturas abaixo da temperatura de fusão. Broadhurst et al. (1978), em seu modelo, supôs que uma amostra de β -PVDF 100% apresenta polarização espontânea máxima da ordem de $20 \mu C/cm^2$. No entanto, como as amostras de β -PVDF são compostas de 50% de região cristalina e outros 50% de região amorfa, o valor da polarização teórica é menos da metade visto que a região amorfa não possui polarização (FURUKAWA, 1989).

Amostras cristalizadas de β -PVDF não apresentam uma estrutura de domínios definida. Nestas amostras observa-se uma orientação aleatória dos dipolos. Os domínios ferroelétricos são presos a estruturas conhecidas como paredes de domínios. A polarização por elevados campos elétricos, induz o movimento e a fusão

destas paredes, resultando finalmente em uma estrutura de domínios com dipolos alinhados (TAKAHASHI; ODAJIMA, 1981). Nestas condições o PVDF exibe propriedades piezoelétricas detectáveis macroscopicamente.

Obtenção da fase β

A fase β pode ser obtida pela extrusão da resina PVDF em filmes. A extrusão produz filmes bem homogêneos e ricos em fase β . No entanto, a extrusão de filmes é restrita a processos industriais, já que o processamento exige grandes quantidades da resina PVDF.

Em laboratório, a fase β é tipicamente preparada pelo estiramento de amostras contendo fase α ou γ , a temperatura ambiente. A transformação da fase α para β por estiramento é mais eficiente quando o processo ocorre entre 70 a 80°C (GREGORIO; CESTARI, 1994). Outra maneira de se obter a fase β é pelo resfriamento lento de PVDF fundido, que resulta numa mistura das fases β e γ (OSAKI; ISHIDA, 1975). O resfriamento ultra-rápido de PVDF conduz a formação de um estado vítreo, que quando tratado termicamente a -30° produz β -PVDF (HSU; GEIL, 1984). Song, Yang e Feng (1990) também obtiveram a fase β pelo resfriamento ultra-rápido do PVDF fundido. Em outro trabalho, Hsu e Geil (1989), concluíram que a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ é altamente influenciada pela temperatura. Os autores verificaram que temperaturas em torno de 80°C favorecem a obtenção da fase β , enquanto a 130°C obtêm-se somente α -PVDF.

A fase β também pode ser obtida diretamente pela cristalização de filmes de PVDF depositados por espalhamento de soluções de PVDF. Filmes de β -PVDF não orientados podem ser obtidos pela precipitação de uma solução de PVDF-Dimetilacetamida (DMA) em meio ácido (PREST; LUCA, 1978). Miller e Raison (1976) obtiveram a fase β pela cristalização da solução de PVDF-ciclohexano, em temperaturas de 73 a 80°C. Na pesquisa apresentada nesta dissertação, os filmes foram cristalizados em diferentes temperaturas no sentido de obter a fase β . A técnica de estiramento do filme não foi empregada devido a fragilidade dos mesmos.

Fase γ

A identificação desta fase levou algum tempo para ser relatada, pois acreditava-se que a fase γ seria semelhante com a estrutura da fase β (trans em zigzag), com alguns graus de desordem estrutural. Weinhold, Litt e Lando (1980), propuseram uma estrutura, na qual, 2 cadeias com conformação TTTGTTTG são empacotadas numa estrutura ortorrômbica com dipolos CF_2 alinhados paralelamente ao eixo **a**. Takahashi e Tadokoro (1980), analisando filmes de γ -PVDF orientados, verificaram que a estrutura é formada por celas unitárias monoclinicas, e empacotamento de 2 cadeias por cela (figura 7).

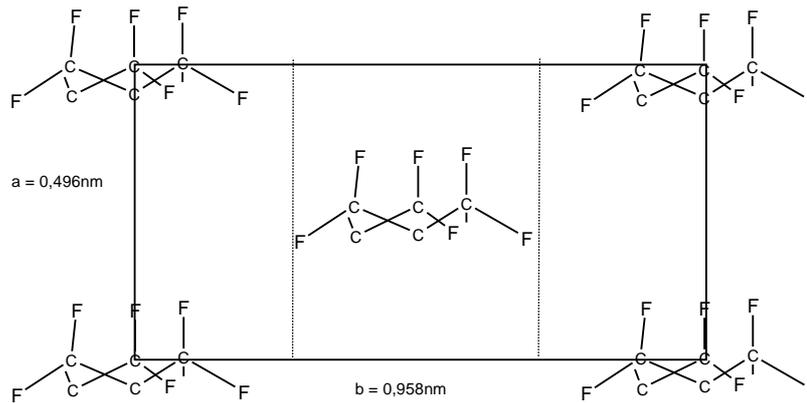


Figura 7: Projeção no plano ab do empacotamento TTTGTTTG da fase γ numa célula unitária monoclinica. Os átomos de hidrogênio não foram representados. (TAKAHASHI; TADOKORO, 1980).

A fase γ pode ser obtida a partir da cristalização do PVDF em meio de DMA a 60°C (KOBAYASHI; TASHIRO; TADOKORO, 1975). A cristalização isotérmica do PVDF fundido a temperaturas pouco abaixo do ponto de fusão resulta em γ -PVDF (PREST; LUCA, 1978). A cristalização do PVDF sob altas temperaturas e pressões podem resultar em fase γ (DOLL; LANDO, 1970).

Na literatura, existem diversos trabalhos relatando a conversão de uma fase para outra, principalmente a conversão da fase α não-polar para fases polares do PVDF (β , δ e γ). O diagrama ilustrado na Figura 8, fornece de maneira resumida, os procedimentos de conversão encontrados na literatura.

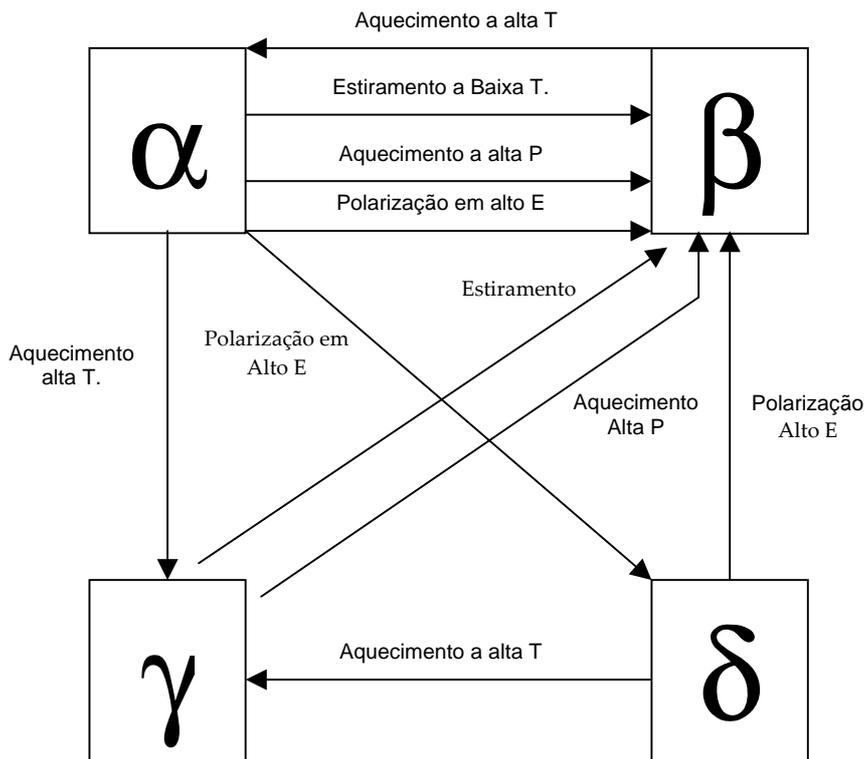


Figura 8: Interconversão entre as fases cristalinas do PVDF. Onde T, temperatura; P, pressão; E, Campo elétrico. (TASHIRO; TADOKORO; KOBAYASHI, 1981).

1.2.2 O Copolímero Poli(Fluoreto de vinilideno-Trifluor Etileno)

A introdução de monômeros diferentes na cadeia molecular de um polímero leva a produção de copolímeros: um novo material que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero base), mas que também pode apresentar propriedades adicionais. O PVDF apresenta uma série de copolímeros tecnologicamente interessantes. Dependendo dos monômeros utilizados podem se tornar elastômeros ou termoplásticos. Quando adicionados os comonômeros fluorados produz-se copolímeros que apresentam propriedades ferroelétricas, assim como o homopolímero.

O P(VDF-TrFE) é um copolímero termoplástico em toda a faixa de composição e por apresentar propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas a temperatura ambiente, sem necessidade de estiramento ou aplicação de campo elétrico intenso, possui elevado interesse científico e comercial. Os copolímeros de P(VDF-TrFE) são obtidos pela copolimerização de fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$) e de trifluoretileno (CHF-CF_2), sendo um copolímero tipo aleatório, no qual, as adições de CHF-CF_2 na cadeia molecular do homopolímero de PVDF ocorrem aleatoriamente.

O fenômeno de transição de fase ferroelétrica é a principal característica que diferencia o P(VDF-TrFE) de seu homopolímero (PVDF). A transição de fases foi relatada inicialmente em 1980 por FURUKAWA et al. (1980) e YAMADA; UEDA; KITAYAMA (1981). Nestes trabalhos são relatadas algumas evidências típicas de transição de Curie no P(VDF-TrFE): a constante dielétrica do copolímero, com teor de VDF=55mol%, exibe um máximo a $65^\circ\text{C} - T_c$ (FURUKAWA, et al., 1981); a polarização e a constante piezoelétrica caem à zero na T_c ; ocorre deformação da rede cristalina em temperaturas próximo a T_c (TAJITSU, et al., 1980).

Tajitsu et al. (1980) verificaram que a distância entre as redes cristalinas está relacionada com a polarização remanescente por transições de segunda ordem. As interações eletrostáticas causadas pela polarização provocam eletrostricção no cristal ferroelétrico, que resultam na deformação das cadeias moleculares. Na literatura, alguns modelos ilustram a transição de fases do P(VDF-TrFE). Tajitsu et al. (1980), assumiram que as cadeias moleculares de conformação trans-planar em

zigzag giram sobre seu próprio eixo, em temperaturas acima da T_c , provocando o desaparecimento da polaridade do cristal. Porém, Yamada, Ueda e Kitayama (1981), explicaram o evento como sendo transições entre fases similares a β e γ do PVDF. Davis et al. (1982) utilizando dados de difração de raios X, observaram que na temperatura de 21°C a estrutura do copolímero é parecida com a fase β -PVDF, enquanto que a 81°C (acima da T_c), o padrão de difração é mais próximo do encontrado para as fases α e γ . Espectros de infravermelho de amostras de P(VDF 55%-TrFE), tratadas em diferentes temperaturas, revelam que as bandas referentes a conformação TT diminuem de intensidade, enquanto que as bandas intrínsecas a conformação TG aumentam de intensidade acima da temperatura de transição (TASHIRO, et al., 1984).

Estes dados experimentais sugerem que a transição de fase ferroelétrica→paraelétrica seja acompanhada de alterações estruturais. A fase ferroelétrica, também chamada de fase a baixa temperatura (LT), é caracterizada pelo empacotamento de cadeias polares, semelhante a fase β do PVDF. A fase paraelétrica, ou fase a alta temperatura (HT), é obtida pelo aquecimento do P(VDF-TrFE) em temperaturas acima da T_c . O resfriamento de uma amostra HT até a temperatura ambiente dá origem a uma terceira fase, chamada de fase de resfriamento (CL), com estrutura cristalina diferente das fases LT e HT. Para certas composições os copolímeros de P(VDF-TrFE) apresentam duas transições ferro-paraelétrica (LT→CL→HT) durante o aquecimento, e até duas transições para-ferroelétrica (HT→CL→LT) no resfriamento.

As transições acima mencionadas apresentam efeito de histerese, ou seja, ocorrem em diferentes temperaturas no aquecimento e no resfriamento (GREGORIO Jr; BOTTA, 1998). Embora estas transições sejam comandadas pela temperatura, a mudança de fase CL→LT somente é possível pelo estiramento da amostra. O diagrama da figura 9 ilustra as possíveis transições entre as fases cristalinas do copolímero, e as condições experimentais aplicadas.

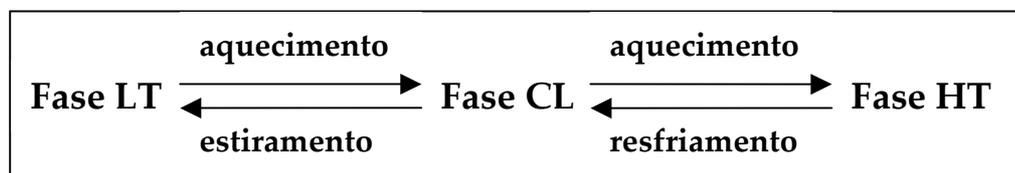


Figura 9: Esquema ilustrando as transições de fases do P(VDF-TrFE), (TASHIRO, 1995).

Fase Ferroelétrica do P(VDF-TrFE) - LT

O diagrama de raios X desta fase é essencialmente o mesmo observado para o β -PVDF, apresentando reflexões dos planos (200)+(110) na primeira camada. Também é observado um leve grau de inclinação dos cristalitos (TASHIRO, et al., 1984). A fase LT é ortorrômbica, com grupo espacial $Cm2m$, e os seguintes parâmetros de cela unitária: $a=9,12\text{\AA}$; $b=5,25\text{\AA}$; $c=2,55\text{\AA}$; $\beta=93^\circ$; ângulo de inclinação $\Phi=3^\circ$.

Os dados reportados na literatura revelam que a estrutura molecular e cristalina da fase LT são muito semelhantes a fase β do PVDF (figura 10).



Figura 10: Conformação molecular trans-planar do copolímero de P(VDF-TrFE) – (LI, et al., 2003);

Fase Paraelétrica do P(VDF-TrFE) - HT

Os parâmetros de rede da fase HT, determinados a 80°C por difração de raios X, são os seguintes: $a=9,75\text{Å}$; $b=5,63\text{Å}$; $c=4,60\text{Å}$ (TASHIRO, et al., 1984).

Dados de espectroscopia no infravermelho e Raman indicam que a conformação molecular desta fase consiste em seqüências aleatórias de isômeros TG, TG', TTTG e TTTG'. A simetria molecular é tipo planar, semelhante aos modelos proposto para as fases δ e γ do PVDF.

A estrutura da fase HT pode ser explicada em termos das transformações moleculares ocorridas ao aquecer uma amostra do copolímero a partir da temperatura ambiente. O cristalito aumenta de tamanho drasticamente na direção do eixo c , em função do crescimento de segmentos de cadeia trans, que são invadidos por defeitos em conformação gauche (TANAKA; TASHIRO; KOBAYASHI, 1999). O aumento da temperatura também provoca rotação das cadeias tipo gauche em torno de seu próprio eixo (paralelo ao eixo c), conforme ilustrado na figura 11. Na fase HT o momento dipolar é nulo e o cristal torna-se paraelétrico. O fenômeno de relaxação

dielétrica observado para o P(VDF-TrFE), está relacionado com a rotação térmica das cadeias na fase HT (KOIZUMI; HAIKAWA; HABUKA, 1984).

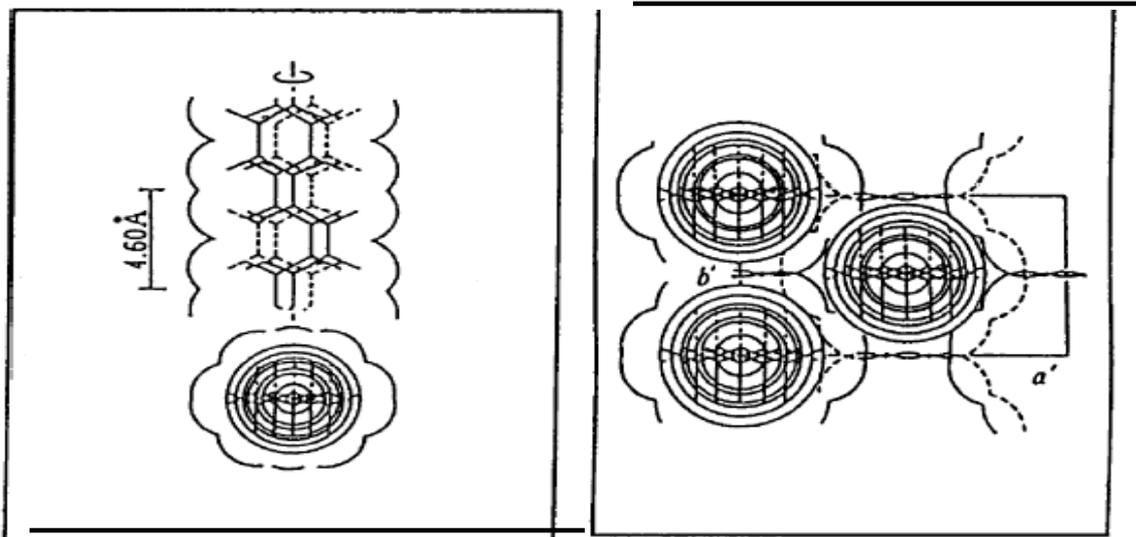


Figura 11: Estrutura molecular e cristalina da fase HT no copolímero VDF 55%-TrFE. Note o movimento rotacional da cadeia no plano ab. (Extraído de Tashiro et al., 1984).

Fase CL do P(VDF-TrFE)

A fase CL é obtida pelo resfriamento da fase HT até a temperatura ambiente. Durante o resfriamento da fase HT os cristalitos sofreram um processo de distorção, provocado pela inclinação das cadeias poliméricas por um ângulo constante (ISHII; ODAJIMA; OHIGASHI, 1983). Alguns autores consideram a fase CL como uma mistura das fases LT e HT, na qual, um certo grau de desordem conformacional é criado, em função de ligações gauche aprisionadas na cadeia durante o resfriamento da fase HT a temperatura ambiente (LOVINGER, et al., 1982; TANAKA; TASHIRO; KOBAYASHI, 1999). Conforme ilustração da figura 12, a cadeia polimérica sofre inclinações sucessivas de um certo ângulo em relação ao plano ac, em função da contribuição de segmentos tipo gauche na conformação trans planar em zigzag. As

seqüências trans paralelas são inclinadas 18° em relação ao plano (130), e os dipolos CF_2 são inclinados a 60° em relação aos dipolos dos segmentos *trans* vizinhos. A estrutura de domínios de 60° confere ferroeletricidade à fase CL.

Tashiro et al. (1984), propuseram os seguintes parâmetros de rede para a fase CL: $a= 9,16\text{Å}$, $b= 5,43\text{Å}$, $c= 2,528\text{Å}$, $\beta=93^\circ$ e ângulo de inclinação das cadeias em relação ao plano (130) = 18° .

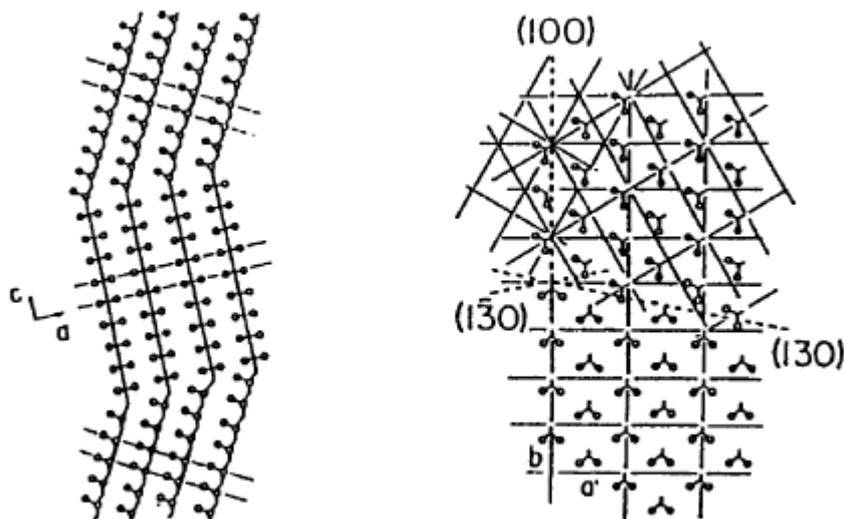


Figura 12: Estrutura cristalina da fase CL. (Extraído de Tanaka, Tashiro e Kobayashi, 1999).

Fatores que Influenciam o Comportamento Ferroelétrico do Copolímero P(VDF-TrFE).

O comportamento ferroelétrico do copolímero de P(VDF-TrFE) depende de vários fatores, tais como: a composição, a estrutura cristalina, o tamanho do cristalito e dos domínios, a distribuição de VDF na cadeia polimérica e fatores externos, como alterações provocadas por campos elétricos.

A composição do copolímero é primordial na história ferroelétrica do P(VDF-TrFE), já que, teores de VDF menores que $60\text{mol}\%$ apenas as fases CL e HT

cristalizam-se, e acima de 70mol% pode-se observar apenas uma transição para-ferroelétrica referente a transformação LT→HT. O efeito da composição, e todos os demais efeitos que influenciam o comportamento ferroelétrico e piezoelétrico do copolímero de P(VDF-TrFE), serão discutidos detalhadamente no capítulo 2 desta tese.

1.3 Compósitos Polímero-Cerâmica

Os materiais compósitos surgiram no início do séc. XX como opção aos materiais estruturais. Os compósitos constituem a classe dos materiais funcionais que mais tem sido estudada nos últimos anos. Atualmente os compósitos são aplicados largamente em mercados avançados, tais como, militar, espacial e aeronáutico. Conduzidas pela crescente demanda tecnológica, a indústria de semicondutores tem impulsionado o desenvolvimento de compósitos com padrões rígidos de qualidade, designados para funções específicas. Na medicina, considerando as novas tendências de materiais implantáveis, podemos perceber que o presente e o futuro dos biomateriais envolvem cada vez mais o uso de compósitos. Esta tendência pode ser considerada natural, já que, no próprio organismo, a maioria dos tecidos é constituída de materiais compostos de 2 ou 3 fases, para cumprir as funções fisiológicas necessárias.

Em ciência dos materiais, consideram-se materiais compósitos aqueles constituídos de uma fase predominante denominada de matriz, ou material base, e

de uma fase secundária denominada de carga. Quando colocados juntos as propriedades resultantes diferem daquelas do material base.

Os compósitos polímero-cerâmica são materiais constituídos por uma fase cerâmica embebida numa matriz polimérica. Geralmente a matriz polimérica e a carga cerâmica apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. Resistência, flexibilidade, transparência, complacência mecânica e fácil de serem moldados são características típicas de polímeros, entretanto suas propriedades piezoelétricas são usualmente baixas. Por outro lado, as cerâmicas exibem alta atividade piezoelétrica, porém são frágeis e rígidas. As melhores propriedades de cada fase individual, quando combinadas de forma adequada podem somar-se, resultando num compósito com propriedades desejadas (propriedades de soma), e/ou podem apresentar propriedades não encontradas em cada componente isolado (propriedades de produto) (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978; FURUKAWA; ISHIDA; FUKADA, 1979).

Desta forma, compósitos piezo-piroelétricos podem ser amplamente empregados em aplicações específicas, nas quais cerâmicas piezoelétricas tradicionais (PZT, BaTiO₃, PTCa, PLZT, BST) falham (SMITH; AULD, 1991).

Um transdutor eletrônico, por exemplo, exige a combinação de propriedades como alto coeficiente piezoelétrico, baixa densidade e flexibilidade. Os compósitos piezoelétricos podem fornecer alta constante piezoelétrica (g), como também baixa impedância acústica, que são características importantes para emprego em transdutores eletromecânicos (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978). Um detector

piezoelétrico, por exemplo, exige: alto coeficiente piezoelétrico, baixa capacidade térmica e baixa constante dielétrica. Esta tarefa de combinar distintas propriedades é consideravelmente simplificada pela projeção de uma figura de mérito (FOM- do inglês: *figure of merit*). A figura de mérito combina os parâmetros mais sensíveis para uma dada aplicação, consistindo em uma maneira simples e útil na escolha dos materiais para formulação de um compósito. Por exemplo, para hidrofones uma FOM bastante útil é o produto do coeficiente piezoelétrico de tensão pelo coeficiente piezoelétrico de voltagem, ou seja, $d_h^*g_h$ (CHANGXING, et al., 1998; CUI, et al., 1997).

No entanto, a maximização da FOM não depende somente das características intrínsecas das fases individuais, ou da composição volumétrica a qual estas fases são misturadas. A conectividade de cada fase individual é de suma importância, uma vez que esta controla o padrão de fluxo elétrico, assim como as propriedades mecânicas dos compósitos (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978; MAZUR, 1995). Por fim, as propriedades físicas podem mudar através de várias ordens de magnitude dependendo da conectividade desenvolvida no compósito. Devido a importância deste tema, os padrões de conectividade serão detalhadamente discutidos a seguir.

1.4 Padrões de Conectividade

Um compósito pode ser imaginado microscopicamente como uma dispersão de cerâmica em meio polimérico. As partículas, aglomerados ou fios cerâmicos podem tocar-se entre si, ou não. O mesmo pode ocorrer com a matriz polimérica.

Caso exista uma direção preferencial a qual a fase cerâmica e/ou a matriz polimérica se conectem extensivamente, é definido um padrão de conectividade do compósito. Segundo a idéia de Newnhan, Skinner e Cross (1978), cada fase pode estar auto conectada em 0, 1, 2 ou 3 dimensões. Os sólidos bifásicos apresentam 10 conectividades diferentes representadas por dois dígitos: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 e 3-3. O primeiro dígito refere-se ao material de carga, enquanto o segundo refere-se a conectividade da matriz. Para qualquer sistema multifásico, com n fases, o número de padrões de conectividade é igual a $(n + 3)! / 3! n!$. Na figura 13 encontram-se ilustrados os 10 padrões de conectividade de um sólido bifásico.

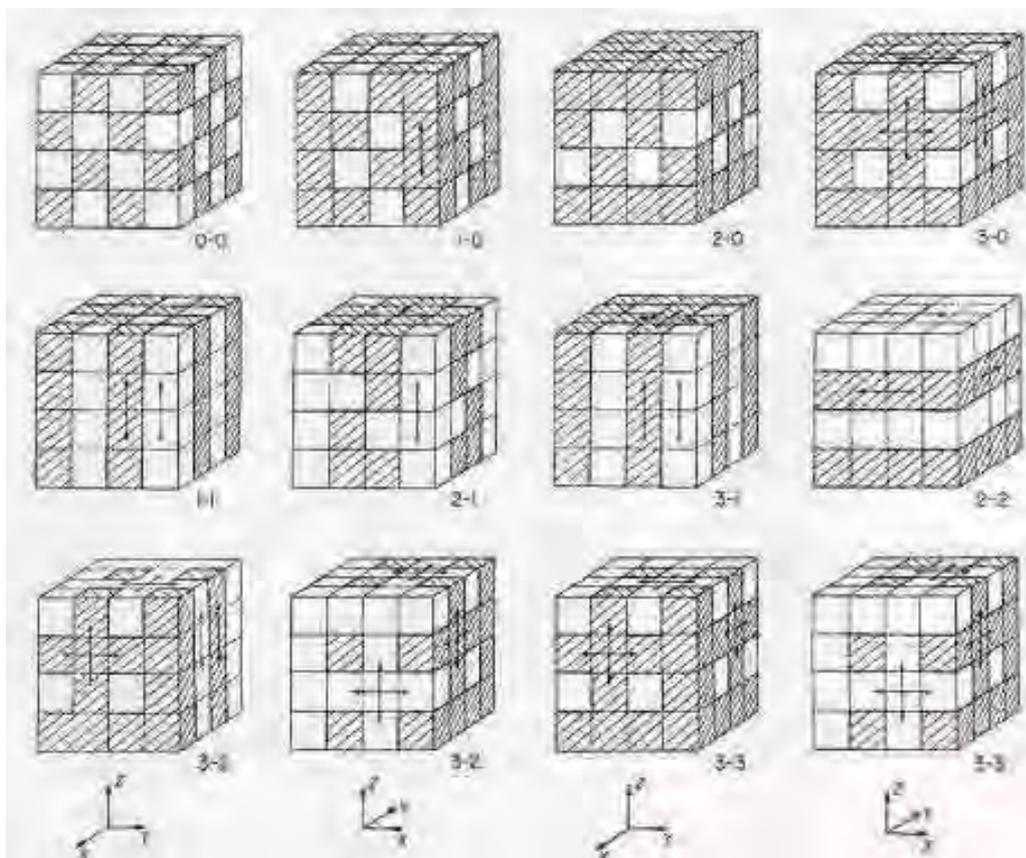


Figura 13: Padrões de conectividades de um sólido difásico (Extraído de Newnhan, Skinner e Cross (1978)).

O conceito de conectividade de Newhan, no entanto, não informa a direção de polarização em relação às direções de conectividade. Para isso, em sistemas bifásicos, pode ser empregado o conceito de conectividade em série e em paralelo (DIAS; DASGUPTA, 1996), conforme ilustrado na figura 14.

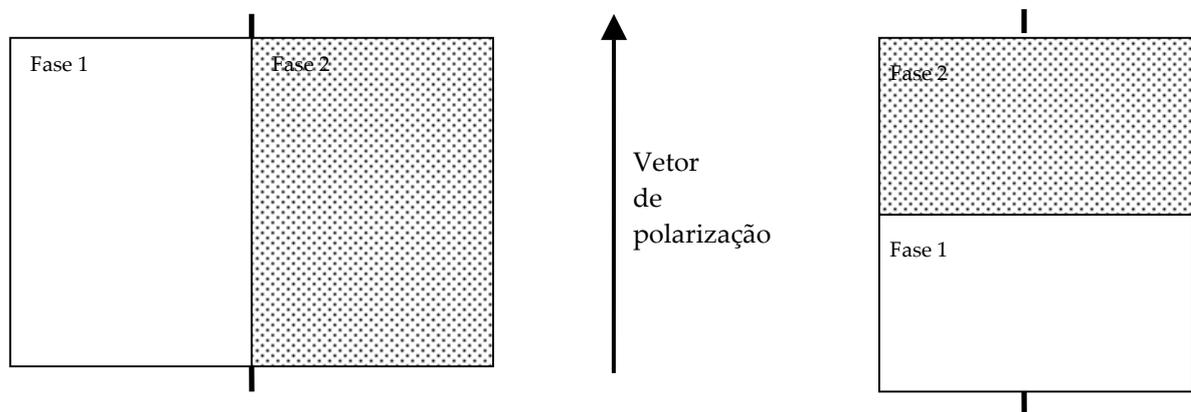


Figura 14: Conectividade em série e em paralelo com sua respectiva orientação ao vetor de polarização

Compósitos 0-3

Os compósitos com conectividade 0-3 tornaram-se os mais estudados nos últimos anos. A popularidade destes compósitos deve basicamente a facilidade de fabricação destes, sendo possível inclusive, sua produção industrial em massa (HIGASHIHATA; YAGI; SAKO, 1986).

Compósitos piezoelétricos 0-3, consistem em partículas de um material cerâmico piezoelétrico disperso em uma matriz polimérica auto-conectada nas 3 dimensões. Se a matriz polimérica é termoplástica, os compósitos 0-3 podem ser preparados pela mistura da carga cerâmica ao polímero aquecido até sua temperatura de fusão (DIAS; DASGUPTA, 1993; FURUKAWA; ISHIDA; FUKADA,

1979; HIGASHIHATA; YAGI; SAKO, 1986; WANG, et al., 2000). Geralmente esta metodologia emprega uma máquina com rolos aquecidos.

Compósitos 0-3 também podem ser obtidos pela dissolução do polímero em um solvente adequado, seguida da adição do pó cerâmico (CHEUNG; CHAN; CHOY, 2001; PLOSS, et al., 2000; SAKAMOTO; MARIN-FRENCH). Após a mistura destes componentes, o solvente é evaporado e o compósito pode ser moldado por prensagem a quente. Alguns problemas podem ocorrer durante mistura das fases, tais como, heterogeneidade, fraca adesão entre os componentes, bolhas de ar aprisionadas, precipitação e aglomeração das partículas durante a secagem do solvente. No entanto, o emprego de ultra-som para homogeneizar as partículas cerâmicas na solução de polímero, assim como a rápida extração do solvente, produz uma microestrutura bem homogênea sem aglomeração de cerâmica (GIMENES, et al., 2004).

Compósitos 1-3

Os compósitos piezoelétricos 1-3 têm sido amplamente estudados nos últimos anos para várias aplicações (CHOY, et al., 2005; KWOK; CHAN; CHOY, 1999; SMITH; AULD, 1991), pois apresentam ótimas performances em termos de piezoeletricidade, embora o custo de fabricação seja alto (SAVAKUS; KLICKER; NEWNHAM, 1981). De acordo com Zhang et al. (1993), a performance encontrada em compósitos 1-3 é devida ao material cerâmico piezoelétrico que atua convertendo a energia mecânica em elétrica, enquanto que a fase polimérica atua, na maioria dos

casos, como um meio passivo, transferindo a energia mecânica entre as cerâmicas vizinhas.

A estrutura deste tipo de compósito consiste em estruturas cerâmicas alongadas (pilares, grandes grãos, ou fibras) distribuídas na matriz polimérica. Nestes compósitos, os grãos ou fibras devem ser grandes o suficiente para tocar os eletrodos em ambas as faces, para isto, a carga cerâmica deve estar alinhada perpendicularmente em relação ao eixo longitudinal do compósito. Este tipo de compósito apresenta problemas de heterogeneidade devido a distribuição irregular dos pilares na matriz cerâmica, o que causam ressonâncias e degradam a performance dos compósitos para certas aplicações (HARRISON; LIU, 1980).

A conectividades 1-3 pode ser obtida com certa facilidade pela extrusão de fios finos de cerâmica piezoelétrica. Os fios cerâmicos são organizados num molde que é preenchido pela matriz polimérica. O bloco pode ser seccionado de forma a obter filmes de espessuras adequadas (geralmente $>200\mu\text{m}$). Este tipo de conectividade favorece a polarização do material, pois após a aplicação de eletrodo, a fase cerâmica recebe as cargas elétricas diretamente, se comportando de forma semelhante a cerâmica densa.

Outro método muito empregado, consiste em injetar uma pasta contendo partículas cerâmicas dispersas dentro de um contramolde plástico. O contramolde é queimado no forno produzindo um molde de cerâmica densificada. Este molde é então preenchido por um polímero de interesse, obtendo desta forma, compósitos 1-3 a um custo relativamente baixo.

Os compósitos 1-3 são empregados principalmente em 2 grandes áreas: hidrofones para a faixa de KHz (ZHANG, et al., 1993), e atuadores ultrasônicos e sensores para área de diagnósticos médicos – que operam na faixa de MHz (KWOK; CHAN; CHOY, 1999; WANG; LI; CHAN, 2004; ZHANG, et al., 1993).

Compósitos 2-2 e 3-3

Nos compósitos 2-2, a fase cerâmica e polimérica é contínua em 2 dimensões, ou seja, cada fase é auto-conectada nas direções X-Y, mas descontínuas na direção do eixo Z. A estrutura deste compósito pode ser entendida como camadas sucessivas de polímero e cerâmica sobrepostas.

Compósitos 2-2 podem ser facilmente preparados por deposição de camadas (tape casting) (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978), empregando técnicas como *dip coating* ou *spin coating*. Recentemente o grupo do Prof. Safari desenvolveu estruturas cerâmicas tridimensionais por injeção para fabricação de compósitos 2-2 e 3-3 com fino controle da microestrutura (TURCU, et al., 2003).

Embora os compósitos 2-2 não sejam amplamente empregados, a análise do comportamento mecânico e elétrico é mais simples do que para os outros padrões de conectividade. Assumindo que num compósito 2-2 as dimensões X e Y são bem maiores que a espessura e que o espaçamento entre camadas, então esta estrutura pode ser considerada como bidimensional, com fases conectadas em série ou em paralelo (figura 15). Desta forma pode-se empregar os modelos matemáticos de série e paralelo desenvolvidos por Newnham et al. (1978).

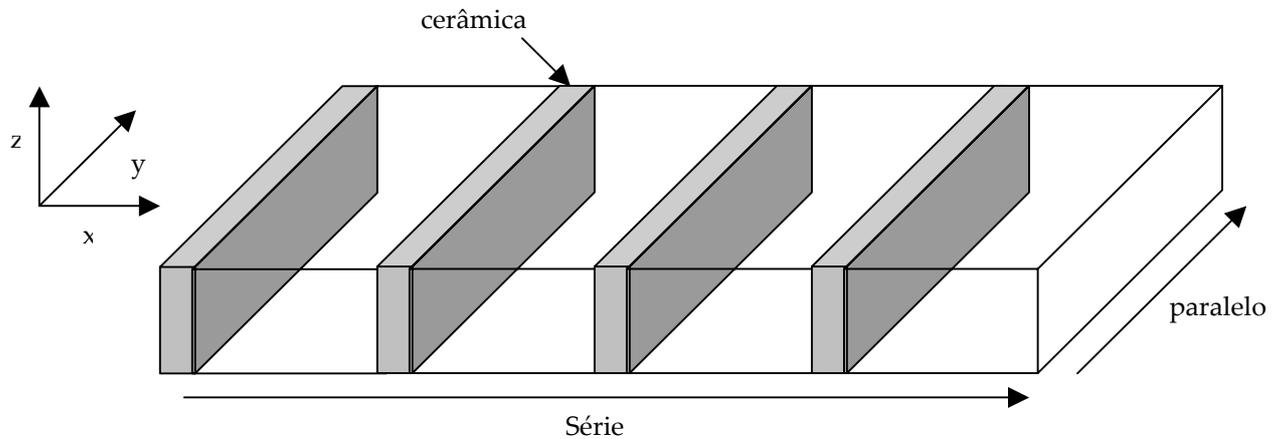


Figura 15: Desenho esquemático de um compósito 2-2 mostrando as conexões em série e em paralelo.

Compósitos 3-3

O mais complicado padrão de conectividade é o 3-3, no qual, estruturas tridimensionais são interpenetradas. Este padrão de conectividade é comum em sistemas vivos, tais como corais e madeira.

Compósitos 3-3 são obtidos por um processo chamado de *replamine* (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978). Este processo consiste em obter estruturas cerâmicas tridimensionais, que mimetizam as estruturas encontradas na madeira, corais ou espumas. Em seguida, a estrutura cerâmica é preenchida com um polímero de interesse.

Outro método bastante empregado, consiste na queima de uma mistura contendo esferas plásticas e pó cerâmico. Durante a queima o material plástico é volatilizado. O corpo cerâmico poroso obtido é então impregnado com um polímero (SHROUT; SHULZE; BIGGERS, 1979; RITTENMAYER, et al., 1982).

Recentemente Turcu et al. (2003) empregaram a metodologia de deposição de pasta cerâmica (FDC) para obtenção de compósitos 3-3 e 2-2. Este método consiste em depositar filamentos de uma pasta, constituída de cerâmica e ligante termoplástico, de forma organizada. Máquinas especializadas modelam estruturas 3D com estes filamentos. As estruturas verdes são queimadas para a remoção do ligante, e a seguir embebidas com o polímero de interesse.

Tecnologicamente os compósitos 3-3 são muito interessantes, pois dependendo da aplicação desejada apresentam as maiores figuras de mérito. Por exemplo, compósitos de polímero/PZT apresentam baixa impedância acústica, compatível com a da água e de tecidos humanos, altos coeficientes piezoelétricos, alta sensibilidade hidrostática, resistência mecânica e flexibilidade (SHROUT; SHULZE; BIGGERS, 1979). Devido a estas características os compósitos 3-3 são amplamente aplicados em transdutores acústicos submersos e em dispositivos para captura de imagens na área biomédica (LEVASSORT, et al., 1999; LEVASSORT, et al., 1998).

Outra vantagem nos compósitos 3-3 consiste na eficiente polarização dos grãos cerâmicos, já que, o fluxo elétrico passa primordialmente pelas partículas cerâmicas conectadas ao longo da espessura do compósito (entre os eletrodos), ao contrário do padrão de fluxo elétrico observado em outras conectividades, onde as partículas ou aglomerados cerâmicos são blindados por uma camada de polímero.

Conectividade Mista

Conforme descrito anteriormente, o padrão de conectividade 0-3 é obtido pela dispersão de partículas cerâmicas em uma matriz polimérica. Quando o volume de cerâmica aumenta no compósito, a distância entre as partículas cerâmicas diminui, de forma que, em compósitos com alto teor de cerâmica ocorre um certo grau de contato entre partícula-partícula (LEVASSORT, et al., 1998). Nestas condições, em certas regiões do compósito, ocorre conectividade 3-3, e as propriedades piezoelétricas resultantes diferem bastante daquelas encontradas para compósitos 0-3. Por exemplo, o fator de acoplamento planar (K_t) é grande apenas para compósitos com alto teor de cerâmica – geralmente superior a 50% em volume – (LEVASSORT, et al., 1999).

A existência de mais de um tipo de conectividade pode ser atribuída principalmente a dois fatores. O primeiro é relacionado a variação no tamanho de partícula. O segundo fator é relacionado a heterogeneidade das amostras devido a formação de aglomerados de partículas.

Na figura 16 são ilustradas diferentes estruturas produzidas por situações experimentais corriqueiras. Para partículas grandes dispersas, com tamanho comparado com a espessura do compósito com alto teor em cerâmica, tende a formar conectividade 1-3 e 3-3 (PARDO; MENDIOLA; ALEMANY, 1988). Para compósitos heterogêneos (fig. 16b), considerando que a espessura deste seja bem menor que as outras dimensões, pode-se dizer que prevalece a conectividade 1-3. Em compósitos onde a fase dispersa consiste em pós com diversos tamanhos de partículas, pode-se

assumir que partículas grandes favorecem a conectividade 3-3, enquanto que as partículas pequenas, alojadas nos interstícios, apresentam conectividade 0-3 (LEVASSORT, et al., 1999).

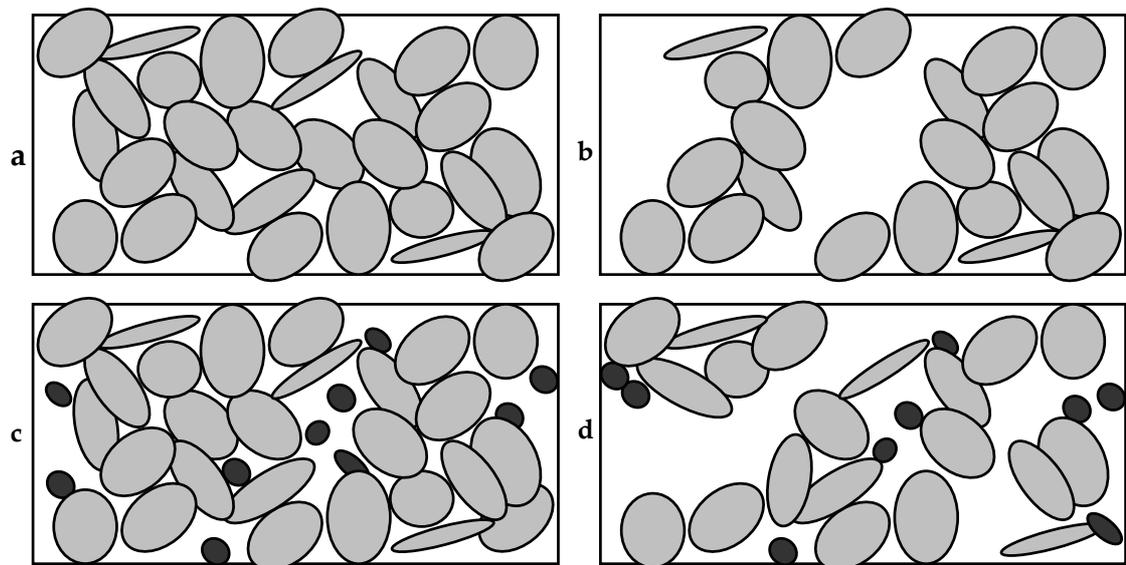


Figura 16: Arranjos bidimensionais no plano X-Z: a) partículas grandes; b) distribuição não homogênea de partículas grandes; c) dispersão de um pó com ampla faixa de tamanho de partícula; d) pós com tamanho de partícula variado dispersos de forma heterogênea.

1.5 Recentes Aplicações de Compósitos Piro e Piezoelétricos

Os compósitos ferroelétricos polímero/cerâmica são exemplos de como a combinação de fases com propriedades distintas, pode resultar em materiais sofisticados, e com características adequadas ao emprego em dispositivos eletromecânicos e eletroeletrônicos.

Compósitos piro-piezoelétricos têm atraído considerável atenção devido sua potencialidade de uso em **capacitores dielétricos** (CHAN; CHEN; CHOY, 1996;

DASGUPTA; DOUGHTY, 1988; LAM, et al., 2003; PLOSS; PLOSS, 1998). Quando comparados às cerâmicas piezoelétricas rígidas, estes compósitos apresentaram baixa densidade, alta sensibilidade, flexibilidade e impedância acústica próxima a da água. Estas características são desejáveis para aplicações em **hidrofonos** (TANDON, et al., 1993). Compósitos PTCa/PVDF foram reportados por Cui et al. (1997, 1998), como um material adequado para fabricação de hidrofonos, pois apresentou FOM d_{hg_h} $=50 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$, maior que para materiais piezoelétricos comumente empregados em hidrofonos – PZT ($1,7 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$); PT ($19,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$) – e não apresentou dependência da sensibilidade com a pressão hidrostática para profundidades de até 1400m. Compósitos PZT/Látex (BANNO, et al., 1987) apresentam FOM, d_{hg_h} , em torno de $50 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$, similares aos resultados reportados para compósitos PTCa/PVDF.

Compósitos piezoelétricos por apresentarem ótima resposta a impulsos elétricos e resistência a choques mecânicos, também podem ser empregados em transdutores (KWOK; CHAN; CHOY, 1999; OR; ROBERTSON; COCHRAN, 2002;).

Em engenharia, os compósitos piro-piezoelétricos são largamente empregados como elementos ativos em vários tipos de sensores, tais como: sensores piroelétricos (SAKAMOTO; SHIBATTA-KAGESAWA; MELO, 1999; MALMONGE; MALMONGE; SAKAMOTO, 2003), sensores de infravermelho (BATRA, et al., 2004), tintas piezoelétricas, empregadas como sensores embutidos para controle de vibrações e ruídos (EGUSA; IWASAWA, 1993; SALLOWAY, et al., 1992) e sensores de aceleração (OHARA, et al., 1993).

1.6 Aplicações de Compósitos Piezoelétricos na Biomedicina

Entre as diversas áreas que empregam compósitos ferroelétricos como transdutores e atuadores, a Biomedicina é a campo mais diversificado de aplicações desta classe de materiais com propriedades específicas.

O emprego de ultrassom para uso biomédico, tem exigido o desenvolvimento de hidrofones extremamente pequenos (agulhas), sondas transmissoras, sistemas acústicos de imagem, sensores não evasivos de pressão arterial, sensores de postura. Uma das mais inovadoras aplicações na área biomédica para os compósitos piezoelétricos consiste no desenvolvimento de músculos artificiais (GOEL, 2004). No *Jet Propulsion Laboratory* (NASA), os trabalhos conduzidos pelo professor Yoseph Bar-Cohen resultaram no desenvolvimento de polímeros eletroativos (EPA) para construção de dedos e mãos robóticas (BAR-COHEN, 2004).

Em aplicações Biomédicas, as interações material-corpo humano devem ser consideradas. Para materiais implantáveis a biocompatibilidade com tecidos é altamente requerida. Possibilidade de esterilização do material, mesmo no caso de contato por apenas alguns instantes, deve ser considerada. A absorção de água também deve ser baixa, para evitar trocas de íons ou moléculas entre material-tecido.

Entre os polímeros ferroelétricos, o PVDF e seus copolímeros atendem aos requisitos citados acima. Laroche et al. (1995a, 1995b) evidenciaram a biocompatibilidade e hemocompatibilidade de filamentos de PVDF. O PVDF

também aceita esterilização por óxido de etileno, sem provocar alterações estruturais no polímero.

A seguir, iremos apresentar algumas aplicações de polímeros ferroelétricos e compósitos polímero/cerâmica piezoelétrica no campo Biomédico:

Sensores Cardiopulmonar Não Invasivo

O monitoramento do coração e da respiração consiste numa técnica fundamental no diagnóstico das condições cardiopulmonares de pacientes. Dispositivos instalados externamente ao corpo, controlam vários parâmetros cardíacos através de sensores baseados em polímeros e compósitos ferroelétricos. Sensores de pulso periféricos baseados em filme de PVDF bilaminado demonstraram boa sensibilidade e imunidade a ruídos elétricos (TANG, et al., 1993). Uma configuração similar de PVDF foi empregada para detecção da frequência respiratória, sendo possível monitorar a respiração no intervalo de 5-60 inspiração/min (KRAFT, et al., 1992). Filmes de PVDF estirados uniaxialmente de espessura $\sim 30\mu\text{m}$ foram empregados como elementos ativos em transdutores para controle da pressão arterial (KARR, et al., 1985). Na década de 90, foram desenvolvidos dispositivos fonocardiográficos para monitoramento dos batimentos cardíacos (GOOVAERTS, et al., 1991) e da frequência respiratória (ANSOURIAN, et al., 1993) em fetos. Estes dispositivos utilizavam filmes de PVDF como elementos transdutores.

Sensores de Postura e Ortopédicos

A detecção da distribuição de forças de contato entre tecidos biológicos e uma plataforma de sensores fornece uma ferramenta fundamental para construção de dispositivos protéticos, ortodônticos e de reabilitação. Polímeros ferroelétricos são empregados como sensores táteis desenvolvidos para determinação da distribuição do peso entre pé-sapato. Um filme de PVDF com eletrodo é fixado num circuito impresso; cada ponto do pé recebe um eletrodo deste tipo; a plataforma é então conectada a um PC que monitora a distribuição de cargas no sapato ao caminhar (STARITA, et al., 1985).

Os polímeros e compósitos eletroativos permitiram desenvolvimento de sensores táteis para robôs, permitindo desta forma a operação destes em ambientes não-estruturados, tal como a capacidade de reconhecer objetos. Toda (1979) desenvolveu um transdutor de PVDF capaz de medir a variação de forças de contato na área exposta de um objeto, permitindo a construção de uma imagem tátil do objeto, e conhecimento do mesmo por um leve toque.

Dispositivos de Imagem Acústica

As propriedades elétricas e mecânicas de polímeros e compósitos piezoelétricos tornam-se interessantes para o desenvolvimento de transdutores de ultra-som com aplicações médicas. Estes dispositivos constituem uma importante

ferramenta não evasiva de diagnóstico pois geram imagens internas de órgãos e tecidos. No diagnóstico por ultra-som, o transdutor piezoelétrico gera pulsos acústicos, os quais são mecanicamente transmitidos ao tecido vivo. A imagem é formada pela interpretação dos sinais detectados do eco que atravessa tecidos e órgãos.

Os transdutores para uso biomédico devem apresentar alta eficiência na conversão da energia eletromecânica, boa transmissão e recepção de sinais acústicos, impedância acústica próxima a de tecido humano, baixa perda dielétrica ($\text{tg}\delta < 0,1$) e possibilidade de obtenção em várias formas para facilitar o foco e o direcionamento do feixe acústico (DIAS; DASGUPTA, 1996).

Polímeros como o PVDF e P(VDF-TrFE), e compósitos – principalmente os compósitos 1-3 – apresentam propriedades desejáveis para uso em transdutores. Transdutores em série na forma linear ou anular têm sido amplamente empregados em diagnósticos. Smith e Shaulov (1988) propuseram a construção de um transdutor anular com filmes de materiais compósitos moldados em estruturas complexas.

Compósitos Bioativos para Reposição ou Regeneração de Tecidos

O estudo de compósitos bioativos formados por biocerâmicas e matriz polimérica consiste numa das classes de materiais que mais têm sido estudadas. Em 1981, Bonfield introduziu um novo conceito: o de biomateriais ativos, os quais devem promover ligações efetivas entre o material e o tecido hospedeiro. Bonfield et al. (1981) desenvolveu um compósito empregando hidroxiapatita (HA) e polietileno de

alta densidade (HDPE), onde as partículas bioativas de HA aumentam a performance mecânica do polietileno, além de promover a adesão entre implante- tecido hospedeiro.

Outros compósitos desenvolvidos foram baseados no sistema HA/HDPE produzido por Bonfield et al. (1981). Foram estudadas várias apatitas similares a encontrado no osso, como também vários PE com diferentes graus de polimerização, em função do uso requerido para o biomaterial. As propriedades mecânicas deste compósito são fortemente dependentes do volume e da morfologia das partículas (WANG, 2003). O aumento da porcentagem de HA no compósito aumenta o módulo de Young, a microdureza e a resistência a tração (GUILD; BONFIELD, 1993). Estes compósitos são empregados em recobrimentos de implantes metálicos, e recentemente foram comercialmente disponibilizados para reconstrução de orelhas (DORNHOFFER, 1999), trata-se do produto HAPEX™ (Smith & Nephew Richards Inc.).

A adesão implante-tecido pode ser melhorada pelo emprego de partículas de biovidro (Bioglass®). Estas partículas possuem uma superfície reativa de sílica, íons cálcio e fosfato que interagem com o tecido ósseo estabelecendo fortes ligações (HENCH, 1991). Compósitos Bioglass®/HDPE com mais de 30% em volume de vidro apresentam propriedades mecânicas semelhantes ao osso esponjoso, embora em meio aquoso a resistência mecânica decaia com o tempo (HUANG, et al., 1998). Compósitos com partículas de vitro-cerâmica (GC) apresentam excelentes

propriedades mecânicas e são capazes de formar fortes ligações com tecidos ósseos (WANG, 2003).

Compósitos biodegradáveis têm impulsionado o surgimento de biomateriais que se degradam gradualmente no organismo, evitando assim problemas de biocompatibilidade a longo prazo, como também a necessidade de uma segunda cirurgia para retirada do implante. Poli(hidroxibutirato) - (PHB)- e poli(ácido-L-lático) - PLLA - são empregados como matriz polimérica em compósitos biodegradáveis, já que estes polímeros podem ser degradados e reabsorvidos pelo corpo humano. Wang, Ni e Weng (2001) demonstraram a bioatividade de compósitos HA/PHB e TCP/THB *in vitro*, verificando a formação de apatitas semelhantes as do osso quando o biopolímero é reabsorvido pelo organismo.

O surgimento recente de uma nova área na biomedicina, a Engenharia de Tecidos, tem-se beneficiado do emprego de estruturas tridimensionais porosas, chamadas de *scaffolds*, para fixação e crescimento de vários tipos de células (WANG, 2003). Polímeros biodegradáveis e partículas bioativas são particularmente importantes na construção de *scaffolds*, pois aumentam a adesão célula-biomaterial e conseqüentemente o crescimento tecidual. Compósitos empregando PLLA e HA pulverizada em plasma foram empregados com sucesso em *scaffolds* porosos (WANG, et al., 2001).

Geradores de Cargas para Indução do Crescimento de Tecidos.

Os mecanismos biológicos que controlam o crescimento de tecidos estão baseados nas mútuas interações químicas, mecânicas e nos fenômenos elétricos. Os processos bioquímicos e fisiológicos responsáveis pelo crescimento e manutenção do tecido ósseo são disparados por pulsos elétricos originados no colágeno.

Fukada e Yasuda em 1957, foram os primeiros a reportar que o crescimento ósseo pode ser induzido aplicando-se energia mecânica ou elétrica. Desde então, vários progressos na cura de problemas ósseos têm sido relatados. Na década de 80, a estimulação do crescimento ósseo pela aplicação direta de correntes elétricas (DCE) e campos eletromagnéticos pulsados (PEMFs) foram estabelecidos como tratamentos clínicos em fraturas de ossos longos (BASSETT; MITCHELL; GASTON, 1982; BASSETT; VALDES; HERNANDEZ, 1982; BRIGHTON, 1981a, 1981b). A partir destes trabalhos, o tratamento de artroses e traumas no osso por PEMFs se consolidou, sendo uma modalidade clínica ainda empregada (MIDURA, et al., 2005; SALTZMAN; LIGHTFOOT; AMENDOLA, 2004)

Em 1975, o grupo liderado pelos professores Fukada e Yasuda, implantou filmes eletretos de teflon polarizado, sobre fêmures de coelhos e observaram a formação de calo ósseo ao redor dos filmes implantados (FUKADA; TAKAMATSU; YASUDA, 1975).

Filmes de PVDF polarizado foram empregados como promotores de reparos ósseos. Ficat et al. (1983), verificaram a formação de calo ósseo pronunciado ao redor de filmes de PVDF implantados em fêmures de coelhos. Callegari e Belangero (2004) implantaram em ratos, tubos de PVDF (não piezoelétrico) e de P(VDF-TrFE)

($d_{33}=2,5\text{pC/N}$), na região intercondiliana do fêmur. Após 12 semanas observaram crescimento ósseo no interior dos tubos piezoelétricos, enquanto que nos tubos de PVDF não foi observado neoformação de tecido óssea, indicando que a piezoeletricidade influenciou na formação de osso.

O PVDF também tem sido empregado como filamentos para sutura em cirurgia cardiovascular. Laroche et al. (1995a, 1995b) avaliaram *in vivo* a biocompatibilidade e durabilidade de filamentos de PVDF. Após 2 semanas da cirurgia, os autores observaram incorporação do implante por colágeno sem a presença de células infecciosas, evidenciando a biocompatibilidade do material.

Como vimos, os polímeros eletroativos, tais como o PVDF e o P(VDF-TrFE) possuem a capacidade de promover o reparo de tecidos. Embora este tema seja pouco explorado na literatura, a estimulação do crescimento ósseo por polímeros e compósitos piezoelétricos pode contribuir no desenvolvimento de aplicações clínicas para acelerar o processo de reparo ósseo e osteointegração, principalmente em indivíduos diabéticos e idosos.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese dos pós de Titanato de Bário

Síntese pelo Método Pechini

O método Pechini foi utilizado devido à estabilidade das soluções precursoras, garantindo homogeneidade, em nível molecular, do pó cerâmico preparado. O procedimento utilizado envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos (ácidos α -hidrocarbonílicos) possuem para formação de quelatos ácidos com vários cátions. Quando misturado a um poli-álcool, sob aquecimento (90°C) e agitação ocorre condensação entre o álcool e o quelato ácido, formando um poliéster. A estabilidade

do complexo citrato-íon é grande em função da forte condensação envolvendo duas carboxilas e uma hidroxila conferindo assim estabilidade a solução Pechini precursora, conforme ilustrado nas reações abaixo (figura 17):

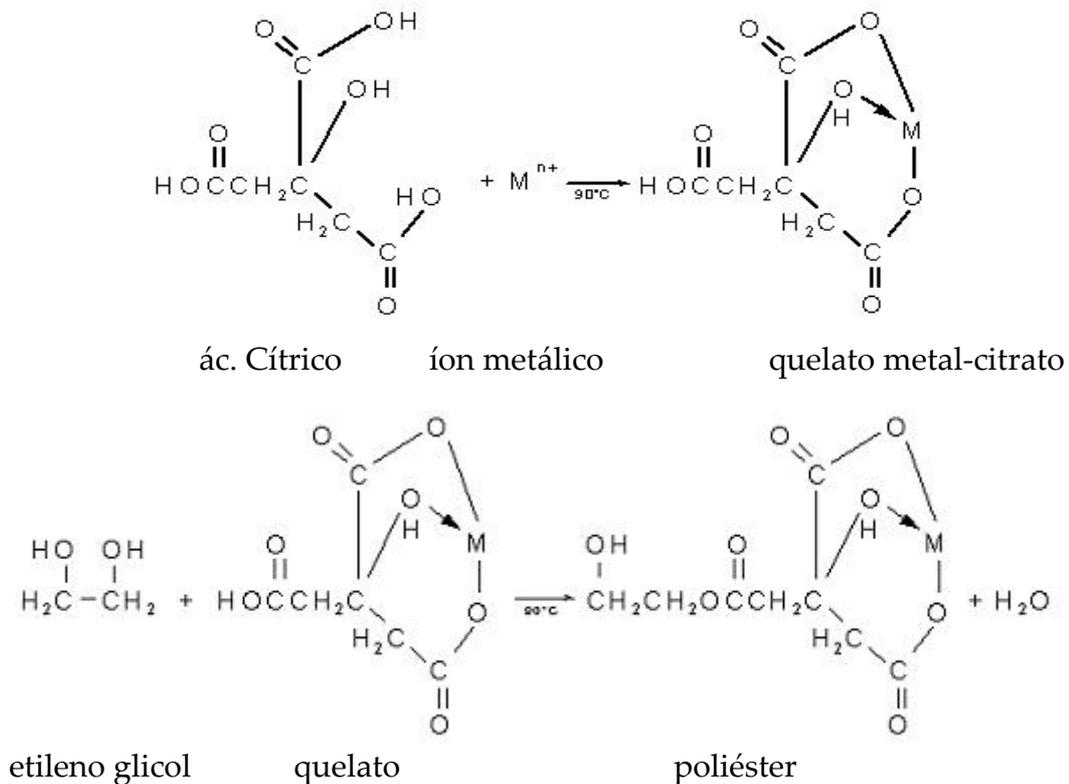


Figura 17: Esquema das reações de Pechini.

O aumento da temperatura de 90°C para 120-140°C permite a evaporação do excesso de álcool e da água, resultando numa resina com alta viscosidade.

Na preparação da solução precursora de citrato de titânio adicionou-se tetraisopropóxido de titânio, sob agitação e aquecimento ($\pm 60^\circ\text{C}$), ao etilenoglicol. A seguir adicionou-se ácido cítrico aos poucos, sob agitação e aquecimento (90°C) para evitar precipitação do citrato de titânio. A solução resultante é límpida e estável quimicamente. A solução de citrato de titânio após ser concentrada foi padronizada

por termo-gravimetria, considerando a formação do padrão primário de TiO_2 a 900°C .

Para preparação dos pós de BaTiO_3 (BT), quantidades apropriadas da solução de citrato de titânio e etileno glicol, receberam a adição da solução aquosa de acetato de bário sob agitação e aquecimento a 90°C . Empregou-se a razão metal: ácido cítrico: etileno glicol igual a 1:2:8. Após a quelação dos íons Ba^{+2} elevou-se a temperatura para faixa de $140\text{-}150^\circ\text{C}$, para formação da resina poliéster, com alta viscosidade e aspecto vítreo.

A decomposição da matéria orgânica realizada em forno mufla. A calcinação da resina seguiu decomposição térmica, em cadinho de alumina, com patamares em 300 e 400°C durante 4 horas cada. Após a queima da resina, o material resultante foi desagregado em um almofariz. O pó obtido após a desagregação foi colocado em um cadinho de alumina e calcinado a $800^\circ\text{C}/3$ horas e $1380^\circ\text{C}/3$ horas. Este procedimento foi adotado no sentido de evitar a formação de carbonato de bário, que é estável mesmo em temperaturas elevadas.

Os pós obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Síntese de pós com estreita faixa de tamanho de partículas.

Os métodos químicos não apresentaram partículas homogêneas e com estreita faixa de tamanho de partículas. Para tal, pós de titanato de bário comercial, tamanho de partícula $<2\mu\text{m}$ (Aldrich, Sheboygan, WI - USA) foram tratados termicamente a

1200, 1300 e 1380°C, durante 5 horas. Para comparar o efeito de ligantes orgânicos na morfologia das partículas, pós de BT comercial foram aglomerados com 1% em massa de solução de álcool polivinílico a 5% como ligante. Posteriormente foram calcinados nas mesmas temperaturas citadas acima.

Os grandes aglomerados obtidos no tratamento térmico foram desagregados em almofariz e peneirados empregando a seguinte seqüência de diâmetro da malha: 75; 38; 25 μm .

Estes pós foram caracterizados por MEV, DRX, área superficial BET, e o tamanho de partículas empregando feixe de Raios X (XDC).

2.2. Síntese de filmes de copolímero e compósitos (membranas).

Obtenção da dispersão de P(VDF-TrFE)/ BT/DMF

Resina virgem do copolímero PVDF-TrFE na razão 80/20 mol% (Atochem-Arkema, Calvert City, USA), em forma de *pellets*, com diâmetro de 4mm, foi utilizada neste trabalho. Os *pellets* do copolímero foram prensados uniaxialmente a 50MPa, obtendo-se pedaços achatados de PVDF-TrFe com espessura de aproximadamente 0,5 mm. Este procedimento foi empregado para aumentar a superfície de contato do copolímero, facilitando a solubilização do mesmo.

Placas de PVDF-TrFe, com massa de aproximadamente 0,2g, foram solubilizadas em Dimetilformamida (DMF, Mallinkrodt, Mexico) - um solvente

apolar - sob aquecimento (80°C), na proporção de 15g/100 mL DMF. Após a dissolução do copolímero em DMF, acrescentou-se lentamente o pó de BT. A homogeneização da dispersão resultante foi realizada por sonda de ultra-som de alta potência, durante 6 minutos, tomando-se o cuidado para manter a dispersão sob refrigeração. Os mesmos procedimentos descritos acima, exceto a adição de pó de BT, foram realizados para obtenção de amostras de copolímero puro.

Os filmes do compósito PVDF-TrFe/BT foram preparados nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45, 50 e 55% em volume de cerâmica. A relação de massa de copolímero/cerâmica foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$m_{\text{cerâmica}} = (\phi \cdot \rho_{\text{cerâmica}} \cdot m_{\text{copolímero}}) / (1 - \phi) \cdot \rho_{\text{copolímero}} \quad (1)$$

onde ϕ : fração volumétrica de cerâmica no compósito.

Preparação filmes por espalhamento de solução (solution casting - SC)

Em ambiente isento de partículas (sala limpa com pressão positiva), a dispersão P(VDF-TrFE)/BT/DMF é espalhada sobre substrato de vidro com auxílio de dispositivo. O uso do dispositivo, permite um espalhamento uniforme da solução sobre o substrato, obtendo-se um filme bastante homogêneo em toda sua extensão, e com espessura controlada. O dispositivo consiste basicamente numa lâmina metálica que desliza sobre uma placa plana por acionamento manual. A solução é espalhada pelo substrato movimentando, de uma só vez, a lâmina sobre o substrato, conforme ilustrado na figura 18. Placas de vidro com dimensões de 130x80x3mm foram

utilizados como substratos. Os substratos foram limpos em banho de ultra-som, utilizando solução sulfocrômica e EXTRAN®.

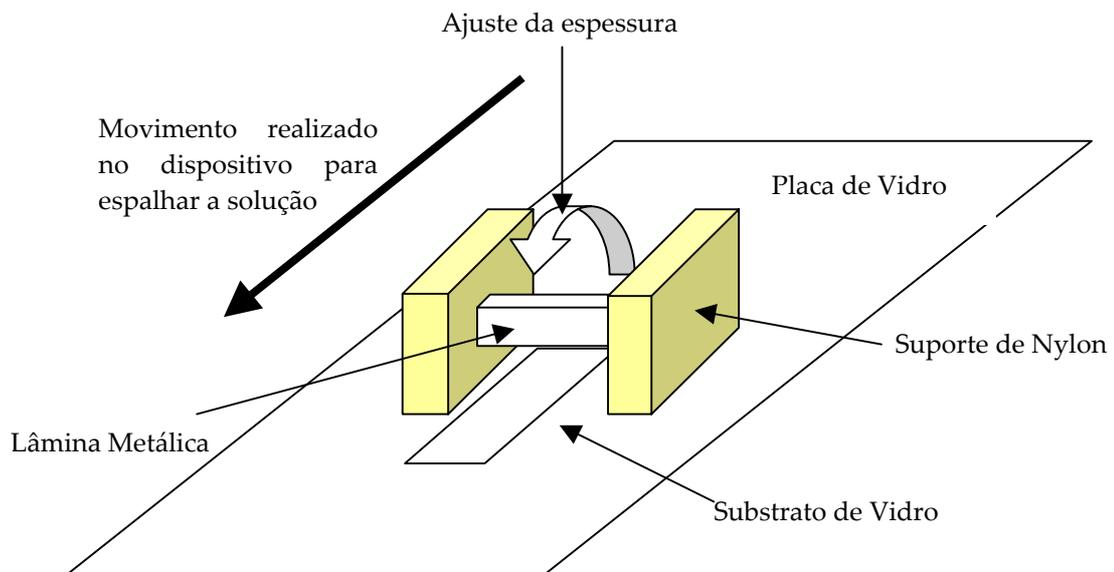


Figura 18: Esboço do Dispositivo Extensor. O substrato é colocado sobre a placa de vidro.

Após deposição o solvente foi evaporado a 100°C/2h em estufa sob a ação de vácuo. Posteriormente, os filmes de PVDF-TrFe/BT foram tratados a 100°C durante 12 horas para cristalizar, empregando vácuo para garantir a remoção completa de resíduos de solvente.

Preparação de filmes por spin coating - SP

Em sala limpa com temperatura ambiente controlada em 25°C, a dispersão P(VDF-TrFE)/BT/DMF é gotejada sobre um substrato de vidro. O substrato é preso a um eixo que exerce rotação por um tempo determinado. Desta maneira, uma camada uniforme de solução é depositada sobre o substrato. O controle da velocidade de

rotação e do tempo em que a rotação é mantida, determinam a espessura da camada depositada. Após a evaporação do solvente em estufa a vácuo (100°C/2h), depositou-se novas camadas, até a obtenção de filmes com espessuras entre 60 a 100µm.

Após deposição da última camada de filme, a amostra foi cristalizada a 100°C durante 12 horas.

Preparação de filmes por prensagem a quente (hot pressed - HP).

A prensagem em temperaturas pouco acima do ponto de fusão do polímero permite a movimentação das partículas e aglomerados de cerâmica na matriz polimérica. As amostras obtidas por este método apresentam boa homogeneidade e superfícies bem regulares. Adicionalmente, as microbolhas de solvente aprisionadas no compósito são expulsas pela ação da temperatura e da pressão aplicada na amostra. A espessura do filme é controlada pela pressão uniaxial e pelo volume de amostra prensada.

Para tal, prensou-se filmes obtidos por SC, a uma pressão equivalente a 5 toneladas, a 180°C durante 5 minutos. Após esse período, os filmes foram mergulhados em água à temperatura ambiente.

Preparação de filmes por precipitação em água (WHP).

A dispersão P(VDF-TrFE)/BT/DMF homogeneizada em ultra-som foi imediatamente vertida em placa de Petri contendo água destilada. Ocorre a precipitação imediata de um filme espesso. Em seguida, o filme é seco em estufa a

vácuo e cristalizado a 100°C durante 12 horas. Este procedimento garante a completa evaporação do solvente e gotículas de água remanescentes. Os filmes secos foram prensados a quente (HP).

2.3. Métodos de Caracterização.

2.3.1 Difração de Raios X

No difratômetro de raios X, um feixe de radiação incide sobre a amostra, quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) tem valores que satisfaçam a lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$), tem-se o registro de um pico no difratograma de raio X (DRX). A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra e das condições experimentais empregadas na análise. Uma amostra pouco cristalina apresenta difratograma mal resolvido, dificultando a identificação das fases presentes. A resolução pode ser melhorada aumentando o tempo de coleta por ponto e/ou diminuindo o passo. Porém este processo acarreta em considerável aumento do tempo de análise. Neste trabalho, realizou-se difração de Raios X nos pós cerâmicos, para avaliar a formação da fase cristalina de titanato de bário, no copolímero e nos compósitos para verificar possíveis alterações estruturais em função da mistura de fases distintas.

As condições experimentais empregadas para as análises das amostras de pós de BT foram: radiação Cu, $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$, passo $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por

ponto = 0,3s. Os parâmetros de rede e microdeformação de cristalito foram calculados pelo refinamento dos DRX obtidos nas seguintes condições: Cu, $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$, passo $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 20s. A análise qualitativa dos DRX foi realizada por comparação aos padrões do JCPDS (*International Center for Diffraction Data*), utilizando o programa *Crystallographica SearchMath* (Oxford Cryosystems, Oxford, UK). Para obtenção dos DRX em compósitos, utilizou-se as seguintes condições: radiação Cu, $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$, passo $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto = 0,5s.

Os DRX foram obtidos num difratômetro de Raios X com anodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rink 2000.

2.3.2 Espectroscopia no Infra-Vermelho (IV)

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros de IV foi o espectrômetro Nicolet model 400, que permite a obtenção de espectro na faixa entre 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de IV dos pós cerâmicos foram obtidos em pastilha de KBr, pois este sal apresenta transparência no IV a partir de 400 cm^{-1} , não interferindo na visualização da ligação metal-oxigênio. Na obtenção do espectro dos filmes, colocou-se a amostra diretamente na janela de amostragem.

A espectroscopia no IV foi utilizada para especular uma possível contaminação dos pós de BT com carbonatos. Nos espectros de IV de compósitos P(VDF-TrFE)/BT é possível caracterizar as configurações *gauche* e *trans* da cadeia

polimérica, pois as mesmas absorvem energia em diferentes comprimentos de onda. Desta forma pode-se identificar a presença das fases α e β .

2.3.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

A calorimetria de varredura diferencial, DSC, é considerada uma potente técnica de caracterização das alterações cristalinas ocorridas no material em função da temperatura. As transições de fases são acompanhadas por alterações na entalpia do composto, já que, alterações na estrutura do material necessariamente liberam ou absorvem energia com a quebra e formação de novas ligações, ou simplesmente, com rearranjos na estrutura cristalina.

No estudo de polímeros semi-cristalinos, como o P(VDF-TrFE), o DSC fornece a temperatura de transição vítrea (T_g); a temperatura de cristalização (T_c , T_x), onde os primeiros cristais são formados; a temperatura de transição entre uma fase ferroelétrica para fase paraelétrica - Temperatura de Curie (T_c); e finalmente a temperatura de fusão (T_m).

Foram obtidos termogramas de DSC para amostras de resina virgem de P(VDF-TrFE), filmes de P(VDF-TrFE) cristalizados e compósitos P(VDF-TrFE) com ϕ variando entre 0,15 e 0,55.

As análises foram realizadas no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia Elétrica de Ilha Solteira (UNESP). Foi utilizado o equipamento DSC da TA Instruments, modelo 2920.

2.3.4 Análise de pós cerâmicos por adsorção-dessorção de N_2 (BET).

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2) permite a determinação da área específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. Esta técnica permite a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e a análise de poros extremamente pequenos

O fenômeno de adsorção resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido (adsorvente). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a temperatura constante (T), depende somente da pressão de equilíbrio (p). Experimentalmente a isoterma é levantada, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão, até atingir a saturação. Fazendo-se o caminho inverso obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos essas curvas não são coincidentes, resultando em uma histerese, cuja forma é determinada pela geometria dos poros. Brunauer, Emmett e Teller (1938), propuseram a determinação da superfície específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. Este modelo ficou conhecido como BET. A superfície específica (S_{BET}) é definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas no volume molar (V_m).

Neste trabalho, os pós de BT foram analisados utilizando um medidor de superfície específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2010.

2.3.5 Sedimentometria por Raios-X (XDC) .

A sedimentometria mede a distribuição de populações, em função do tempo necessário para essas partículas se sedimentarem em uma célula vertical ou centrífuga, em um líquido conveniente. A velocidade de cada partícula é proporcional à diferença de densidade, em relação ao meio, e ao quadrado do seu diâmetro (Lei de Stokes).

A sedimentometria centrífuga por raios-X (XDC- X-Ray Disc Centrifugation) permite análise, em poucos minutos, de partículas muito finas (até 10nm), devido a rotação variável do cabeçote entre 500 a 5000 rpm, sendo a faixa ideal de utilização entre 20nm a 50 μ m e em tempos menores,. Neste trabalho empregou-se um analisador de tamanho de partícula, marca BrookHaven Instruments Cooperation, modelo BI-XDC.

2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar o tamanho e morfologia das partículas de BT obtidas por diferentes métodos de preparação. A preparação da amostra a ser caracterizada por MEV é um aspecto fundamental para uma boa visualização das partículas. Neste sentido, preparou-se as amostras para MEV desaglomerando o pó cerâmico em álcool isopropílico com uma sonda de ultra-som. A suspensão foi aplicada sobre placas de mica, o álcool foi evaporado em estufa e as amostras metalizadas com ouro depositado por *sputtering* . Já os filmes de compósito, o MEV foi empregado para verificar a distribuição das

partículas cerâmicas na matriz polimérica. Foram micrografadas as superfícies superiores e inferiores dos filmes, assim como a secção transversal para determinação da espessura dos filmes.

Para obtenção das micrografias, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM - T330A.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito da Temperatura de Calcinação na Pureza dos Pós de Titanato de Bário.

Os DRX de pós de BT (figura 19) obtidos pelo método Pechini indicaram a formação da fase cristalina de BT, sem a formação de fases secundárias, evidenciada pela presença das reflexões dos planos cristalinos da estrutura perovskita, de grupo espacial P4mm. Mesmo para baixas temperaturas de calcinação (800°C) o pó de BT apresenta alta cristalinidade. Nota-se também que o pó comercial apresenta elevado grau de pureza e alta cristalinidade. Os pós obtidos por Pechini calcinados a 800°C e o pó comercial apresentam reflexões de baixa intensidade referentes ao carbonato de bário. Apesar de estar presente em baixa concentração, esta impureza deve ser

eliminada pois pode degradar as propriedades dielétricas e ferroelétricas da cerâmica BT. Portanto, a temperatura de calcinação foi elevada para 1380^o C e conforme evidenciado por DRX a fase carbonato de bário foi eliminada.

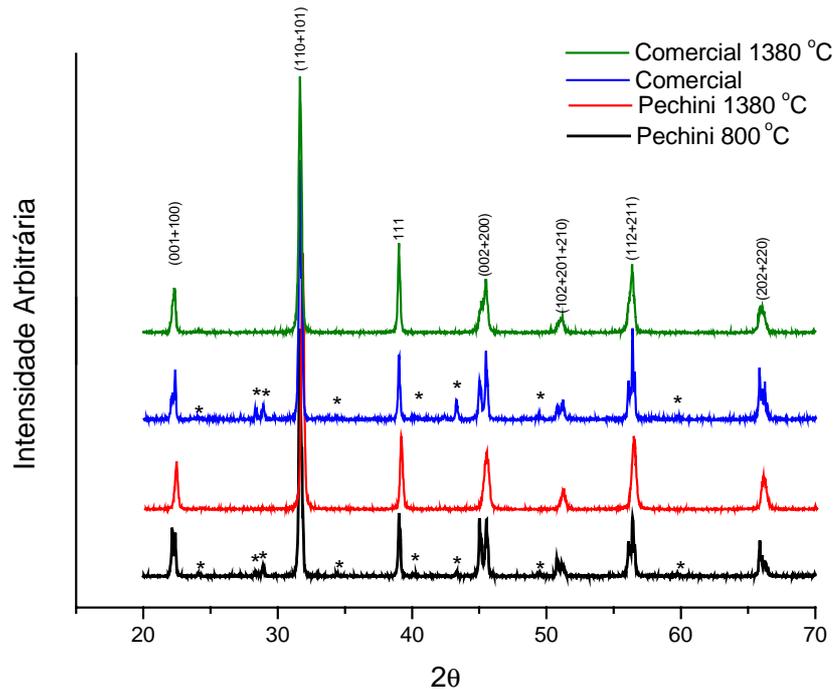


Figura 19: DRX de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas. Picos marcados com asteriscos são referentes ao BaCO₃.

3.2. Análise da pureza dos pós de BT por espectroscopia no IV.

Os espectros de IV para os pós de BT encontram-se ilustrados na figura 20. Analisando os espectros de IV e as informações listadas na tabela 1, tem-se a banda observada em $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento simétrico da ligação O-H (ν_s O-H), e a 1638 cm^{-1} referente a deformação angular da ligação H-O-H as quais estão relacionadas à presença de água proveniente da adsorção de água na superfície do pó após a calcinação e durante a execução da análise. A adsorção de água contribui para a aglomeração das partículas. Considerando esta característica, após moagem e

desaglomeração dos pós precursores, os mesmos foram secos em estufa e acondicionados em desecadores. A banda em $\sim 2374\text{cm}^{-1}$ (BT 800°C) referente ao νCO_2 pode ser atribuída a adsorção de CO_2 atmosférico.

Tabela 1: Bandas de absorção e suas respectivas vibrações relacionadas na literatura.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Evento
3758	$\nu_s \text{O-H}$
3431	$\nu_s \text{O-H}$
2374	νCO_2
1638	δHOH
1444	$\nu_{as} \text{CO}_3^{2-}$
1369	$\nu_s \text{CO}_3^{2-}$
1061	δOCO
565	$\nu \text{metal-O}$

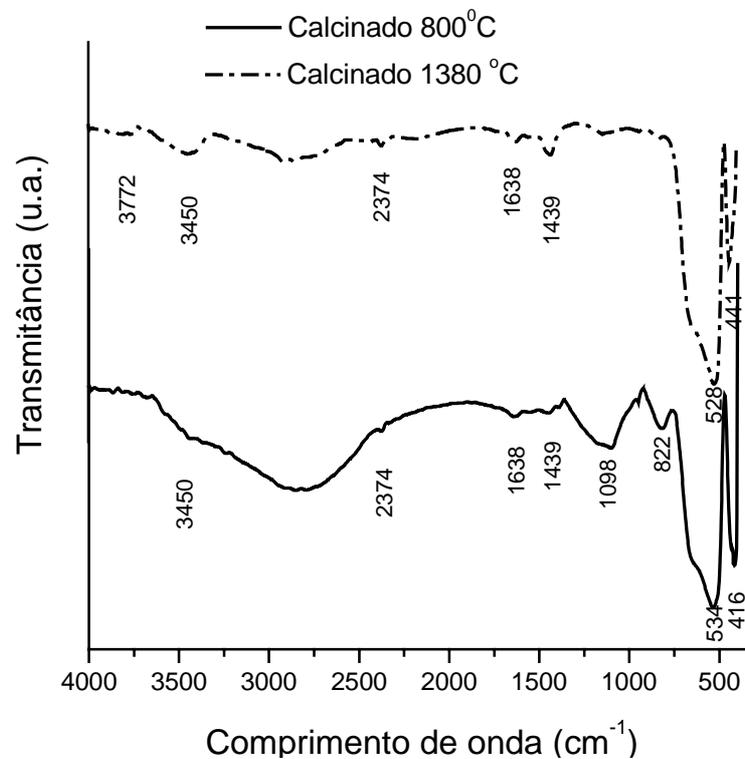


Figura 20: Espectro no IV de pós de BT obtidos pelo método Pechini calcinados em diferentes temperaturas.

Para ambos pós de BT analisados, observa-se a presença de banda de baixa intensidade a 1439 cm^{-1} relacionadas a estiramento do grupo carbonato que é estável mesmo em altas temperaturas. A intensidade desta banda diminui quando o BT é calcinado a 1380°C , indicando a decomposição do carbonato. Esta hipótese é confirmada pela presença de banda em 822cm^{-1} , referente a ligação CO-Ba, indicando que boa parte do carbonato de bário decompôs-se parcialmente. No espectro de BT calcinado a 800°C nota-se uma banda de média intensidade, referente a deformação angular O-C-O (1098cm^{-1}) que é explicada pela presença de carbonato de bário. As bandas observadas a ~ 530 e 430 cm^{-1} são referentes a ligações metal-oxigênio.

Os resultados obtidos por IV indicaram a contaminação por carbonato, exceto para a amostra calcinada a 1380°C , conforme observado por DRX.

3.3. Estudo por MEV da Morfologia e Tamanho de Partícula dos pós de BT.

BT obtido pelo método Pechini

Analisando as micrografias da figura 21, nota-se que o pó de BT obtido por Pechini, está bastante heterogêneo quanto ao tamanho e morfologia das partículas. A maioria das partículas observada está na faixa entre $1\text{-}2\mu\text{m}$, embora observa-se partículas pequenas com cerca de 700 nm , como também, partículas maiores com cerca de $5\mu\text{m}$.

Outra característica do pó é a aglomeração de pequenas partículas formando grandes aglomerados, conforme pode ser observado na figura 21c. Este fato reforça a

necessidade de obtenção de pós com estreita faixa de tamanho de partícula, já que a alta reatividade superficial das partículas favorece a formação de agregados durante o processo de calcinação sob altas temperaturas.

O método Pechini, apesar de produzir pós de BT com alto teor de pureza, mostrou-se inadequado para a produção de partículas a serem usadas no preparo dos compósitos, nas condições de síntese empregadas. Isto porque os pós são heterogêneos com tamanho de partícula variado.

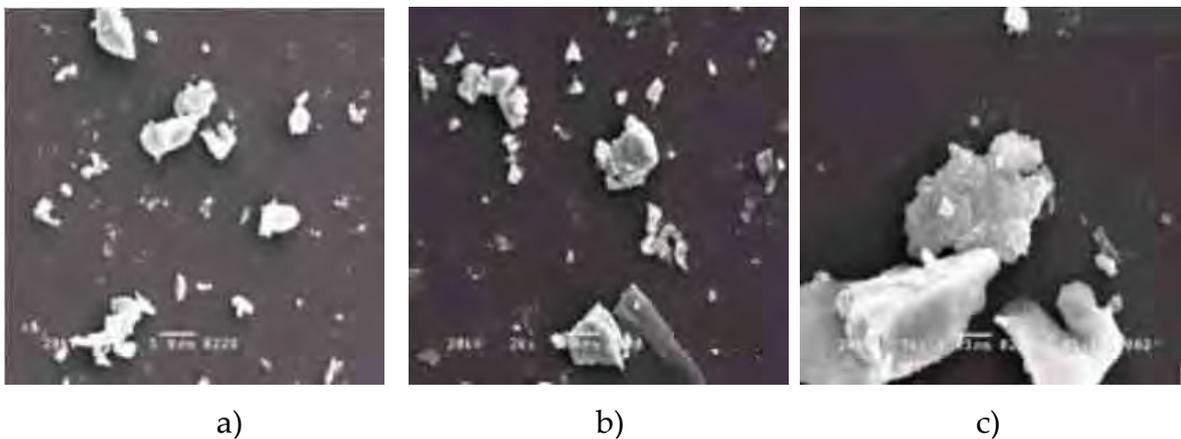


Figura 21: Micrografias de MEV do pó de BT sintetizado por Pechini e sinterizado a 1380°C durante 3 horas: a) e b) aumento de 2000X; c) aumento de 7000X.

BT comercial tratado termicamente.

O controle da morfologia e do tamanho de partículas é de fundamental importância em compósitos ferro/piezoelétricos, pois a fase ferroelétrica do BT é dependente do tamanho de partícula e da temperatura. Yamamoto, Urabe e Banno (1993) verificaram a existência de um tamanho de partícula crítico em torno de 200-300nm por apresentar a transição de fase pseudo-cúbica → tetragonal (ferroelétrica). Estes autores, verificaram que compósitos BT/cloropreno, com partículas em torno de

60nm, apresentam coef. piezoelétrico d_{33} próximo a zero, enquanto que a piezoeletricidade é máxima com partículas de 500nm. Concordando com estes dados, Hsiang et al. (2001), verificaram que a polarização ferroelétrica de compósitos BT/PVDF é alta com partículas de 60nm. Acima desta faixa a polarizabilidade do compósito decai, e volta a aumentar na faixa de 200-600 nm.

Este fenômeno pode ser explicado considerando a estrutura de domínios ferroelétricos presente no compósito. Para partículas nanométricas pseudo-cúbicas os domínios discretos, que são os portadores de carga, estão configurados numa estrutura tipo *single-domain*. Ao aumentar o tamanho de partícula, os portadores de carga são escassos devido a dificuldade de emparelhamento dos domínios. Para partículas tetragonais, a estrutura de domínios para ser tipo *multi-domain*, pois a energia de ativação para reorientação dos domínios é menor que a energia de ativação para rotação dos cristalitos (LEE; HALLIYAL; NEWNHAM, 1988). Na fase tetragonal o número de portadores de carga e os domínios ferroelétricos passam a ser abundantes, favorecendo a piezoeletricidade do compósito. No entanto, para compósitos com partículas acima de 600nm é observado degradação do coef. d_{33} (YAMAMOTO; URABE; BANNO, 1993). Este fato é atribuído ao crescimento dos cristalitos, dificultando o processo de reorientação, diminuindo desta forma a polarizabilidade do material. Como visto, a faixa ideal de tamanho de partícula situa-se entre 300-500nm.

Analisando a morfologia das partículas do pó comercial de BT (figura 22), nota-se que as partículas são esféricas e homogêneas com tamanho médio de 320nm

(tabela 2). Apesar do tamanho médio encontrar-se dentro da faixa de tamanho ideal, optou-se por trabalhar com partículas maiores, evitando partículas menores que 300 nm.

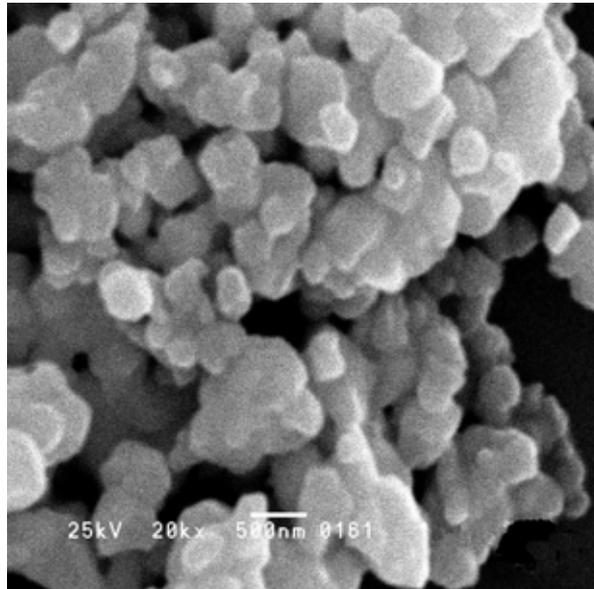


Figura 22: Micrografias por MEV de pós de BT comercial sem tratamento térmico. Aumento 20Kx.

O tratamento térmico promove o crescimento do tamanho de partículas pela coalescência de pequenas partículas fundidas num processo conhecido por sinterização. Para o BT, dependendo da metodologia de preparo, a temperatura de sinterização situa-se entre 1200 a 1400 °C. Neste trabalho os pós de BT foram tratados termicamente a 1200, 1300 e 1380°C/5horas. Alguns pós receberam a adição do ligante orgânico isobutilmetacrilato (IBMA, 2% m/m) para promover a aglomeração de partículas facilitando o processo de sinterização. Após a calcinação, os pós foram peneirados e desaglomerados em ultra-som e as partículas foram micrografadas (figura 23).

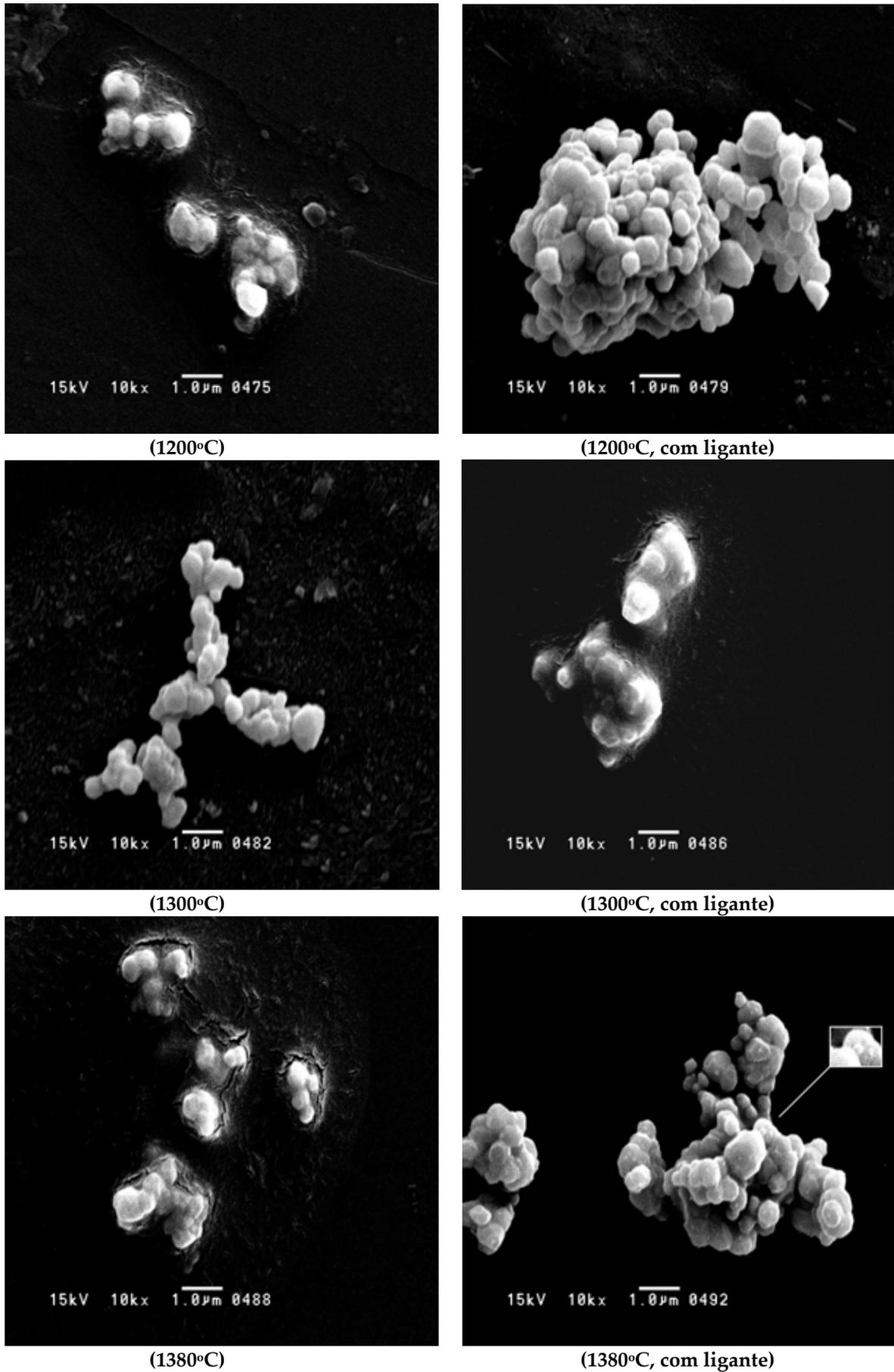


Figura 23: Micrografias por MEV de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas.

Analisando a morfologia das partículas, nota-se que estas são esféricas e homogêneas. A adição de ligante favoreceu a formação de aglomerados coesos pois não foram rompidos com ultra-som. O processo de sinterização das partículas é mais evidente para o pó tratado a 1300°C com ligante, onde observa-se a presença de pescoços entre as partículas (em destaque). Nos pós que não receberam ligante, houve a formação de aglomerados fracos que foram rompidos com ultra-som.

Analisando a figura 23 e a tabela 2, nota-se que o tratamento térmico aumentou o tamanho médio de partículas. Os pós que receberam ligante, apresentaram tamanho médio de partícula superior aos pós sem ligante tratados à mesma temperatura. Os pós com ligante apresentaram tamanho médio de partículas superior a 500nm e não foram empregados na síntese dos compósitos.

Tabela 2: Tamanho médio de partículas em função da temperatura de tratamento térmico

Tratamento Térmico	Tamanho médio de partículas (nm)
Sem tratamento	320
1200°C*	500
1200°C	420
1300°C*	600
1300°C	540
1380°C*	620
1380°C	450

*Com adição de ligante (IBMA)

Os pós sem ligante tratados termicamente, exceto o pó tratado a 1300°C, apresentaram tamanho médio de partículas menor que 500nm. As partículas são esféricas e homogêneas. Partículas esféricas são particularmente úteis, porque são mais facilmente distribuídas na matriz polimérica. Optou-se em empregar o pó

tratado a 1380°C, ao invés do tratado a 1200°C, pois o primeiro além de apresentar morfologia e tamanho de partícula adequados é altamente puro e sem carbonatos.

Na figura 24, referente ao pó não peneirado e desaglomerado, nota-se aglomerados gigantes com tamanho variando entre 60 e 70µm, com morfologia esférica que poderiam ser utilizados com sucesso na preparação simplificada de compósitos 3-3, conforme a proposta de ShROUT, Schulze e Biggers (1979).



Figura 24: Pó comercial não triturado sinterizado a 1200°C, com ligante (2% de IBMA).

3.4. Análise da Tetragonalidade dos Pós de BT por DRX.

Como já mencionado a tetragonalidade dos pós pode alterar o comportamento ferroelétrico do compósito. A formação de fase tetragonal pode ser evidenciada pela separação dos planos (002) e (200) no DRX. Analisando a figura 25, nota-se que independente do tratamento térmico feito, todos os pós de BT são tetragonais, visto a separação dos planos (002+200) na região de $45^\circ < 2\theta < 46^\circ$.

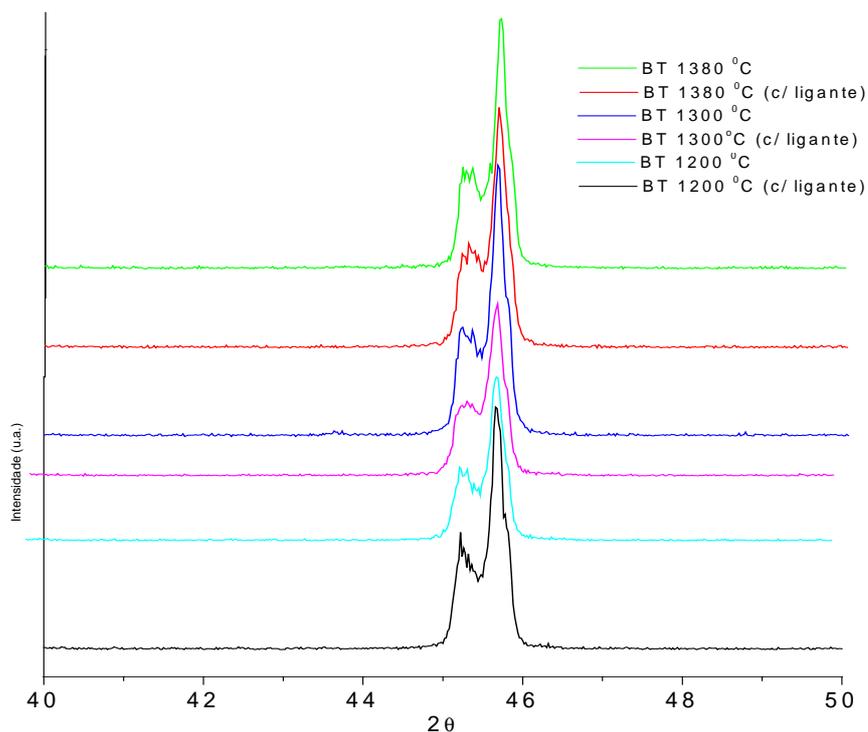


Figura 25: DRX referente a reflexões dos planos (002) e (200) de BT tratados em diferentes temperaturas.

3.5. Estudo da Textura das Partículas por Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 .

Ao observar as isotermas de adsorção, ilustradas na figura 26, é possível verificar que não há diferenças na porosidade das partículas em função do tratamento térmico. Considerando a classificação das isotermas segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) pode-se identificar para estes pós, um comportamento de isotermas do tipos III.

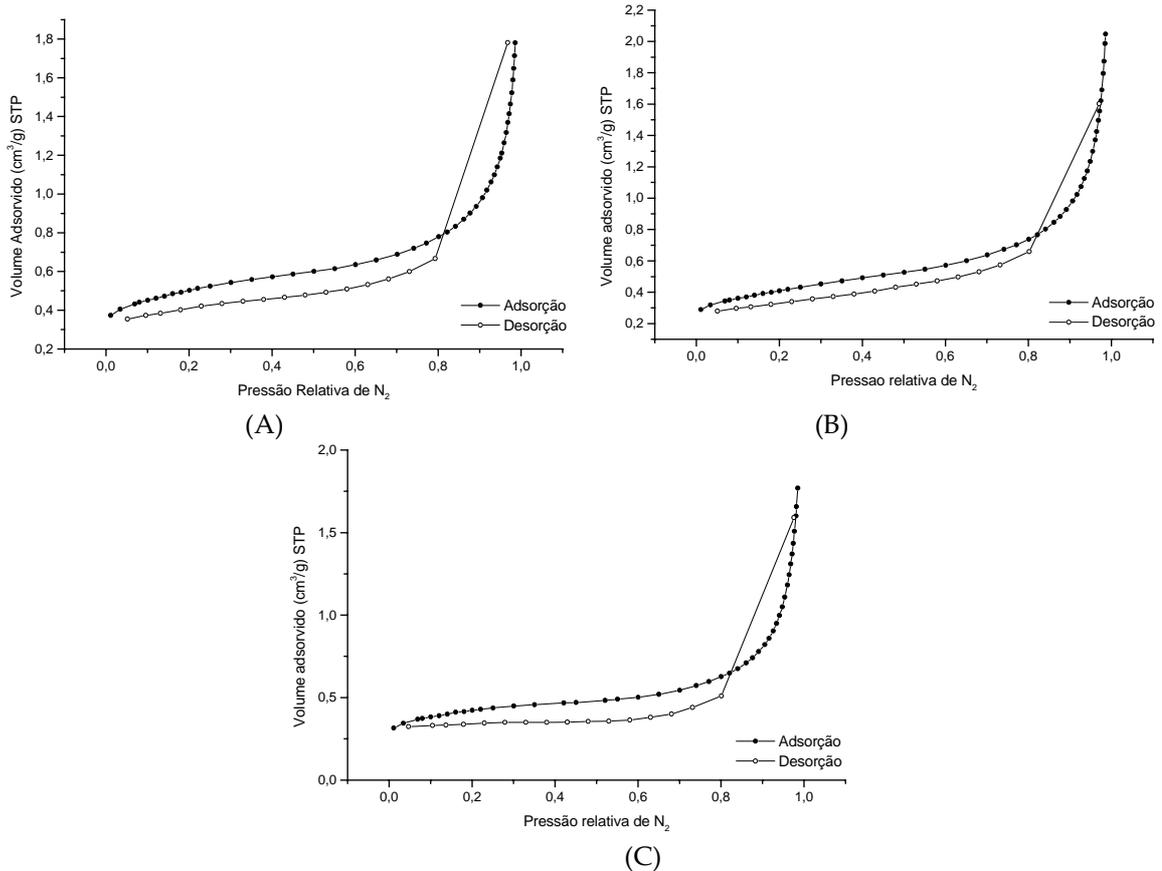


Figura 26: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para pós de BT tratados em diferentes temperaturas: (A) 1200°C; (B) 1300°C; (C) 1380°C.

Estas isothermas são marcadas essencialmente por um grande volume de gás adsorvido a altas pressões relativas. Isothermas tipo III são comuns em materiais sinterizados, com calor de adsorção praticamente nulos, envolvendo pequeno volume de gás, e baixa área específica (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

Observando as curvas da figura 26, nota-se que as isothermas de adsorção-dessorção são praticamente coincidentes e envolvem pouco volume de gás. Não é observado nenhum fenômeno de histerese para as amostras, indicando que as partículas não são porosas ou apresentam poros cilíndricos fechados em uma extremidade.

Pelo conceito de “isoterma padrão” é possível verificar a existência e a distribuição de tamanho de poros, por meio da relação entre a espessura da camada gasosa adsorvida (t) e a pressão relativa p/p_0 . Para sólidos não porosos observa-se uma **variação linear** de t com o volume, V , de gás adsorvido:

$$t = e.V/V_M \quad (2)$$

onde e é a espessura estatística de uma camada molecular de gás.

Na figura 27 são apresentados as curvas $V - t$, para os pós de BT. Analisando estas curvas, verifica-se pequenos desvios positivos da “isoterma padrão” no início da curva. Desta maneira, pode-se dizer que as partículas são muito pouco porosas. Esta hipótese explica o baixo volume de gás adsorvido nas isotermas, provavelmente utilizado na condensação dos poucos mesoporos presentes na superfície da partícula.

A baixa porosidade das partículas de BT é importante para síntese de compósitos eletroativos. Capilares microporosos dificilmente serão molhados pelo polímero, enquanto que materiais mesoporosos reduzem a viscosidade do polímero durante a preparação da dispersão polímero/solvente/cerâmica. Em ambos casos, moléculas gasosas podem permanecer adsorvidas aos poros, mesmo após prensagem dos compósitos, dificultando o transporte de cargas elétricas e conseqüentemente prejudicando a performance elétrica do compósito.

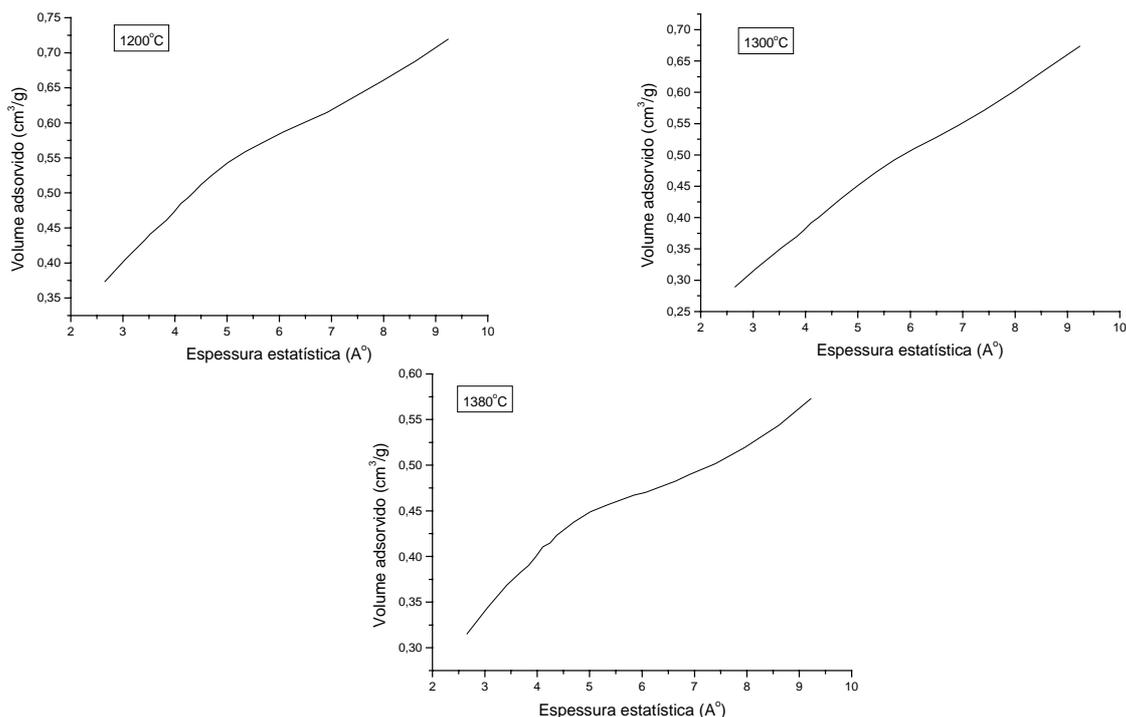


Figura 27: Curvas de $V - t$ (diagramas t) de pós de BT calcinados em diferentes temperaturas.

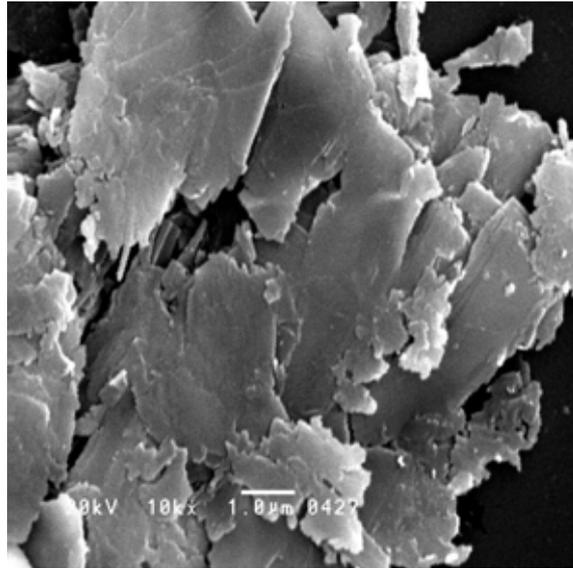
3.6. Estudo da Aglomeração-Desaglomeração dos Pós de BT Calcinados a 1380°C/5h.

Conforme as discussões apresentadas neste capítulo, o pó calcinado a 1380°C durante 5 horas apresentou tamanho de partículas, morfologia e estrutura cristalina adequada para o emprego na síntese dos compósitos P(VDF-TrFE)/BT. Por se tratar de um pó finamente dividido pode ocorrer aglomeração, principalmente em contato com líquidos apolares, tal como o solvente DMF. A microestrutura do compósito com grandes aglomerados apresentam regiões ricas em cerâmica, e padrão de conectividade 3-1, como também regiões com baixa densidade de partículas com conectividade 3-0. A heterogeneidade provocada pelos aglomerados pode afetar a flexibilidade e a resistência mecânica do compósito, como também dificultar a

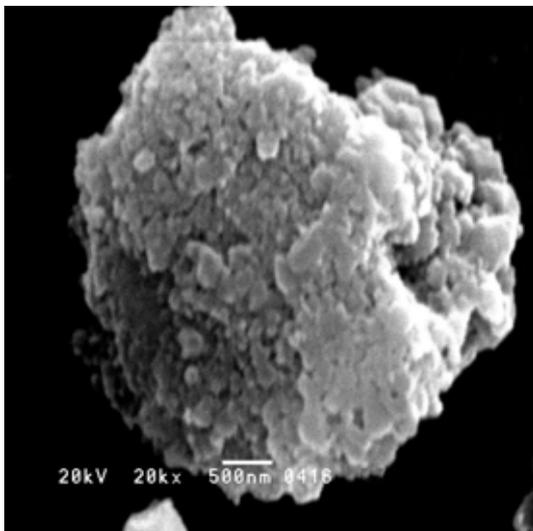
polarização do mesmo, já que o fluxo de cargas elétricas pode ser canalizado preferencialmente em regiões ricas em cerâmica (maior ϵ'), podendo provocar o rompimento dielétrico da amostra.

A aglomeração-desaglomeração dos pós foi acompanhada por MEV. Para tal, pós de BT (1380°C) foram peneirados em malhas de 75 e 25 μm sucessivamente, e a seguir misturados com DMF, e desagregados em ultra-som aplicado durante 2 e 6 minutos.

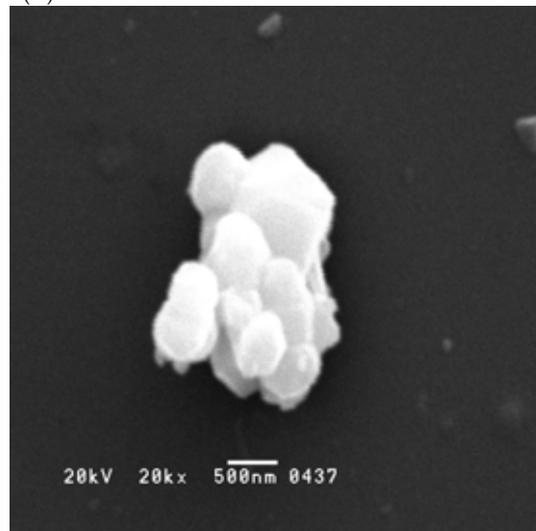
Analisando as micrografias da figura 28, pode-se notar que os pós que não passaram pela peneira de malha 75 μm apresentaram grandes aglomerados de partículas mesmo após desaglomeração. Desta forma pode-se dizer que houve seleção das partículas por peneiração. Evidencia-se também que o ultra-som favorece o desprendimento das partículas, já que os fortes aglomerados em forma de placas com tamanhos entre 4 a 5 μm (figura 28A), foram rompidos em pequenos aglomerados. Pós de BT calcinados a 1380°C, peneirado em malha 25 μm , e desaglomerados em ultra-som durante 6 minutos, apresentam aglomerados pequenos, formados por algumas partículas. O período máximo de ultra-som empregado foi de 6 minutos, em virtude da temperatura atingida pela dispersão (~80°C). Após esse período, o aumento da temperatura pode levar a perda de solvente por evaporação.



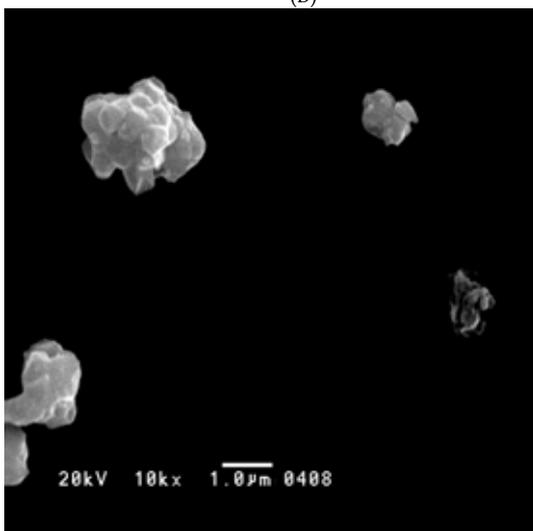
(A)



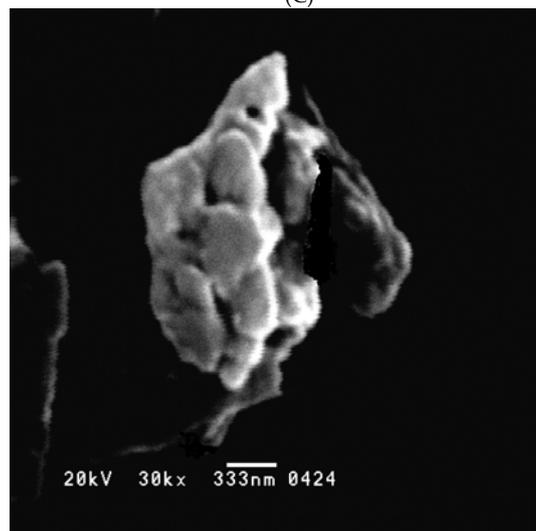
(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 28: MEV de pós de BaTiO_3 calcinados a 1380°C . A) pó não desaglomerado; Peneirados: B) e C) não passaram na malha de $75\mu\text{m}$; D) e E) passou na malha $25\mu\text{m}$. Desaglomerados em ultra som por períodos distintos: B) e D): 2 minutos; C) e E): 6 minutos.

3.7. Influência da Adição de BT na Cristalinidade do P(VDF-TrFE).

Na Figura 29 encontra-se ilustrado o DRX do copolímero P(VDF-TrFE) cristalizado a 100°C durante 15 horas. O pico referente as reflexões dos planos (200+110) em $2\theta = 19,6$ é relacionada a presença da estrutura ortorrômbica (grupo espacial Cm2m) da fase LT do copolímero. A fase LT, conforme discutido no item 1.2.2, apresenta estrutura cristalina semelhante ao β -PVDF. Como era de se esperar, houve a cristalização da fase ferroelétrica do P(VDF-TrFE) sem necessidade de estiramento ou tratamento térmico especial empregados na obtenção de β -PVDF.

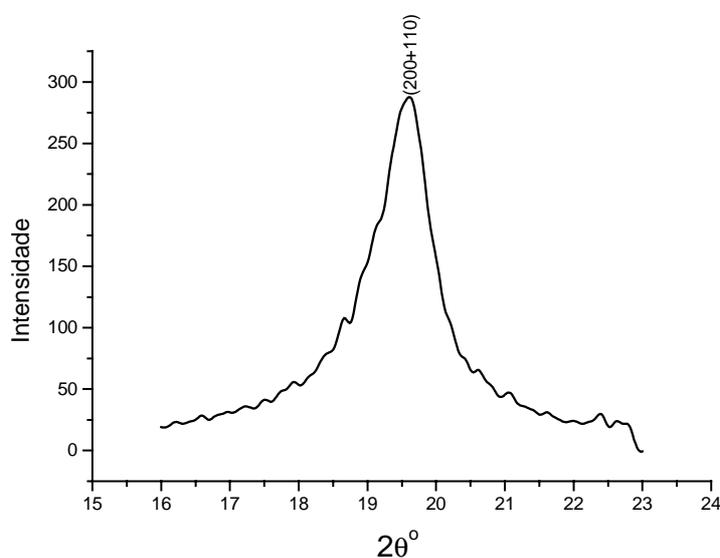


Figura 29: DRX de filme de P(VDF-TrFE) cristalizados a 100°C durante 15 horas.

A adição de pós cristalinos pode influenciar na cristalização do compósito. Apenas filmes compósitos com alto teor de cerâmica foram analisados por DRX.

Na determinação da cristalinidade da matriz copolimérica foi empregado o software X-FIT. O perfil de difração de polímeros semicristalinos apresenta picos

com bases alargadas. A parte aguda do pico é relacionada a reflexão dos planos cristalinos e parte difusa responsável pelo alargamento do pico, é proveniente da parcela amorfa da amostra. O programa X-FIT permite a deconvolução dos picos presentes no difratograma, através do ajuste do perfil de acordo com funções previamente selecionadas. Neste trabalho utilizou-se a função Pseudo-Voight (PV) para o ajuste no X-FIT.

O programa X-fit mostrou-se eficiente na análise dos resultados, pois apresenta uma rotina de refinamento de fácil acesso e operação. Uma vez feita a deconvolução do difratograma, o programa fornece a área do pico e dimensão da base. As intensidades de difração das partes cristalinas e amorfas são calculadas pela relação:

$$I = \text{área/base} \quad (3)$$

A fração cristalina na amostra (X_c) é determinada pela relação:

$$X_c = \int I_c \cdot \theta \, d\theta / (\int I_c \cdot \theta \, d\theta + \int I_a \cdot \theta \, d\theta) \quad (4)$$

Concentrou-se a análise de DRX no intervalo $18 < 2\theta < 22^\circ$ para estudar apenas as reflexões provenientes do polímero, de tal sorte que a primeira reflexão do BT, referente ao plano 100 ($2\theta = 23,5^\circ$) fosse excluída.

Analisando os dados apresentados na tabela 3 e os perfis de difração apresentados na figura 30, verificamos que os filmes com maior cristalinidade apresentam as menores frações volumétricas de cerâmica (89,7% para $\phi = 0,40$ e 90,3% para $\phi = 0,45$). No entanto, nada pode-se afirmar quanto a influência da cerâmica na cristalização do PVDF-TrFE, já que não há uma relação linear entre o aumento da

concentração de cerâmica e o aumento da porção cristalina do polímero. Também, devido a falta de padrões cristalinos de copolímero puro, os valores de cristalinidade organizados na tabela 3, podem estar acima da cristalinidade real dos compósitos. O fato mais importante a ser observado, é que mesmo a adição de altos teores de cerâmica e a estresse sofrido pela amostra, não alterou significativamente o perfil de difração dos compósitos, referente a cristalização da fase LT ferroelétrica.

Tabela 3: Porcentagem cristalinidade em compósitos PVDF-TrFE/BT sintetizados por prensagem a quente e cristalizados a 100°C/15h .

Fração volumétrica de cerâmica (%)	Cristalinidade (%)
40	89,7
45	90,3
50	71,6
55	79,1

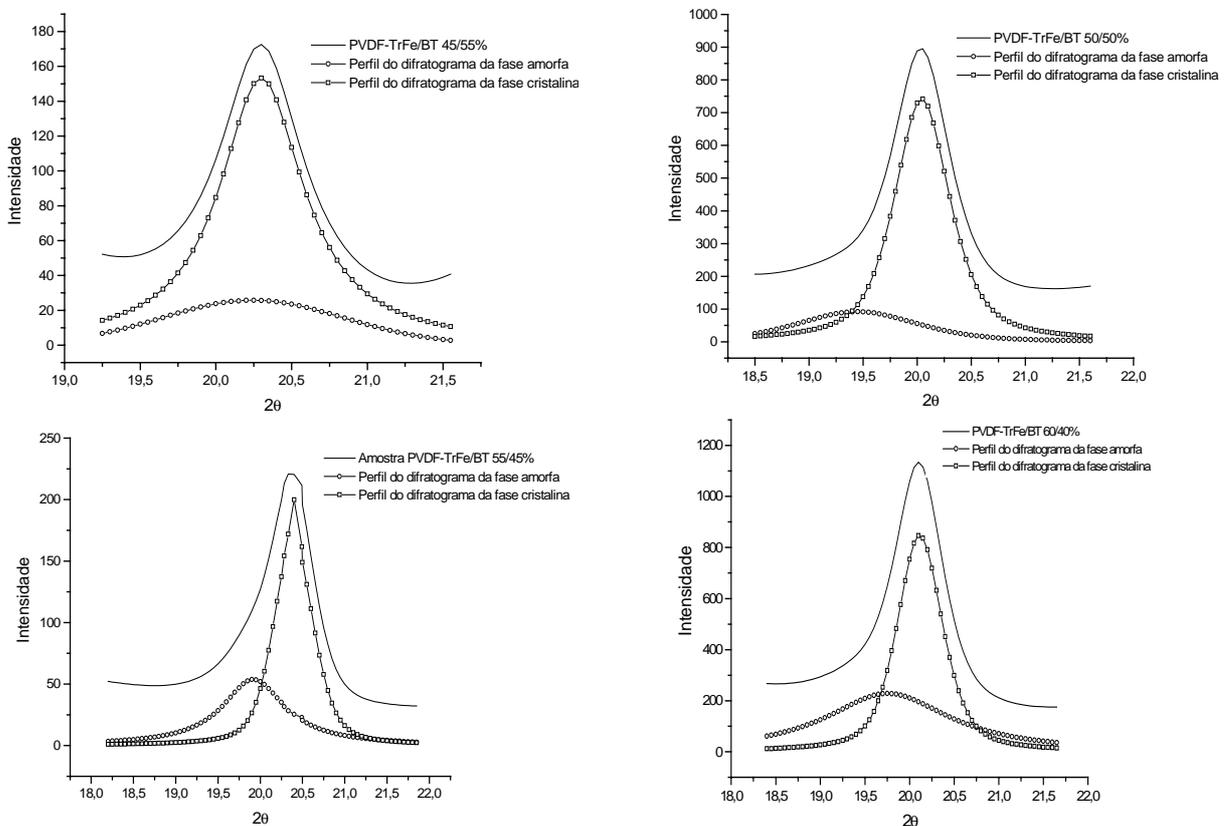


Figura 30: Digratogramas de raios-X de compósitos P(VDF-TrFE)/BT em diferentes composições.

3.8. Análise da Microestrutura dos Compósitos em Função do Método de Preparação dos Compósitos por MEV.

As micrografias de MEV apresentadas neste trabalho, foram obtidas por imagem de elétron retro-espalhado (RBSE). A imagem gerada por elétron retro-espalhado permitiu a visualização das partículas cerâmicas inclusas na matriz polimérica. Os pontos claros são as partículas de BT, e a parte escura é referente a matriz polimérica. As amostras foram micrografadas em 2 posições distintas: *perfil*, referente a secção transversal do filme (espessura); e a superfície longitudinal do filme (face da amostra).

3.8.1 Compósitos obtidos por espalhamento de solução sobre substrato de vidro (Solution Casting - SC).

Analisando as micrografias de MEV da secção transversal (espessura) dos filmes compósitos nota-se que existe um gradiente de concentração da fase cerâmica ao longo do eixo Z. A maior concentração está na face inferior, que estava em contato com o substrato (figura 31). Este gradiente é mais evidente nas frações (ϕ) de até 0,50. O aumento da fração em cerâmica favorece a aglomeração de partículas, pois aumenta o número de partículas ocupando o mesmo volume na matriz polimérica. Como a dispersão depositada sobre o substrato é fluída, e a secagem do solvente ocorre lentamente, pequenos aglomerados precipitam na face inferior do filme, arrastando outras partículas. Este efeito é evidente analisando as

microestruturas da face em contato com o substrato (face inferior) e a face superior (figura 32).

A formação de grandes aglomerados é evidente em filmes compósitos com alto teor de cerâmica ($\phi=0,55$; $0,60$). Nestes compósitos, o tamanho de regiões com partículas conectadas entre si é comparável com a espessura do filme (entre 60 a $90\mu\text{m}$). Nestas regiões pode-se dizer que existe conectividade 3-1, onde partículas de BT estão conectadas na direção do eixo z.

A microestrutura heterogênea destes compósitos revela espaços somente ocupados com matriz polimérica. A flexibilidade também é afetada com o aumento de cerâmica, já que compósitos com $\phi>0,55$ mostraram-se quebradiços e portanto não adequados para uso como membranas para GTR.

Desta forma, a metodologia SC não mostrou-se adequada para a síntese de filmes compósitos, já que a heterogeneidade da microestrutura conduz ao rompimento dielétrico dos filmes durante o processo de polarização. Além disso, a superfície superior apresenta rugosidade, contribuindo para surgimento de bolhas de ar na interface compósito-eletrodo, prejudicando a transferência de cargas elétricas do eletrodo à superfície do compósito.

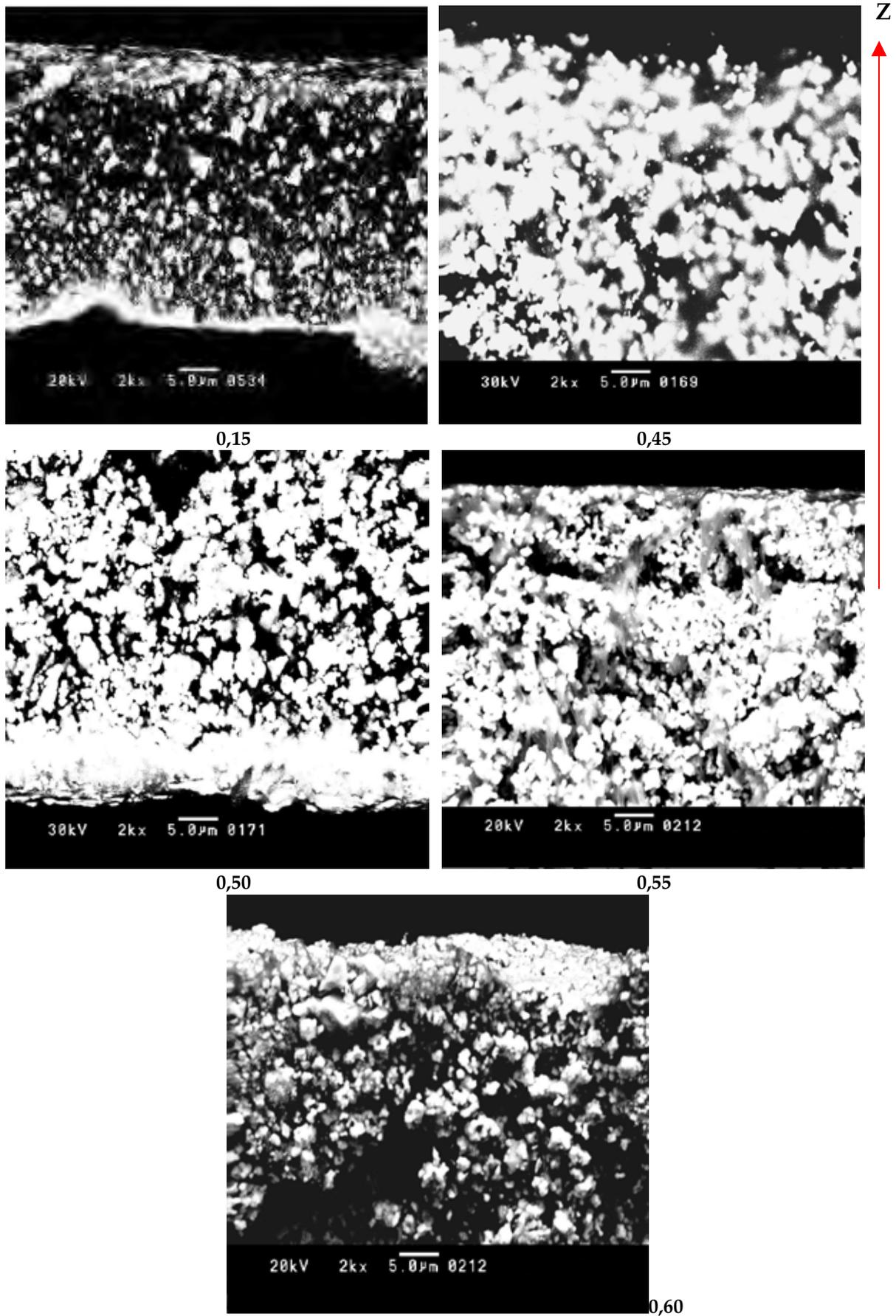


Figura 31: MEV de filmes compostos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SC com diferentes teores em cerâmica. Micrografias da secção transversal do filme. Aumento 2kx.

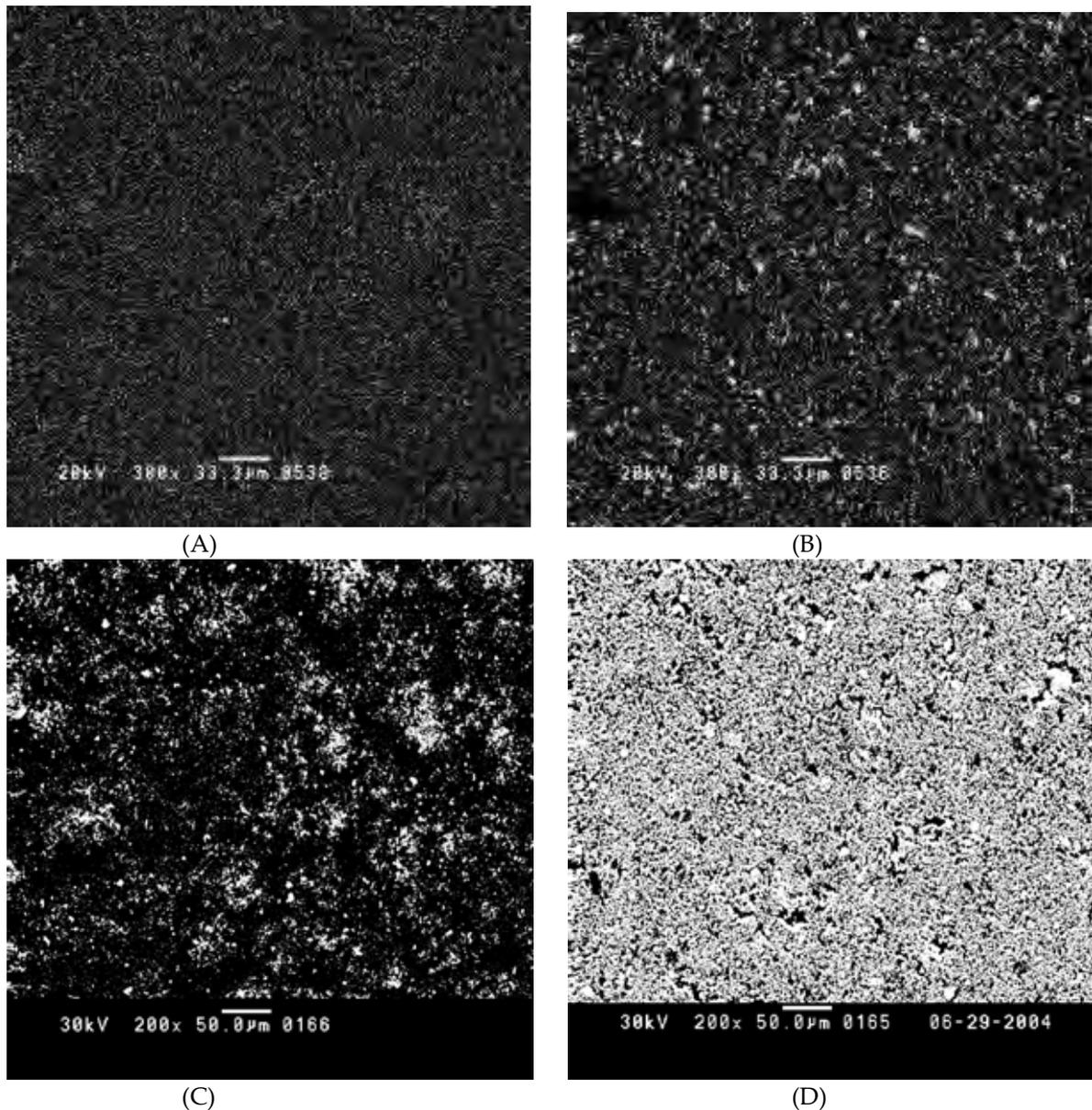


Figura 32: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SC. (A) e (B) $\phi=0,15$; (C) e (D) $\phi=0,45$; (A) e (C) superfície superior; (B) e (D) superfície em contato com o substrato.

3.8.2 Compósitos obtidos por deposição em Spin Coating (SP).

A preparação de compósitos por *SP* foi empregada na tentativa de evitar a precipitação das partículas de BT, já que é possível obter filmes muito finos e regulares pela deposição em *SP*. Desta maneira, camadas extremamente finas depositadas uma sobre outra, pode garantir filmes homogêneos em todas direções, já

que a deposição de solução pouco viscosa pode render camadas com poucos micrometros de espessura.

Os filmes compósitos com $\phi=0,10$ e $0,20$ apresentaram, ao final da deposição de 5 camadas, espessuras de 100 e $110\mu\text{m}$, respectivamente.

Analisando a micrografia da figura 33 (A), notas-se que as partículas estão bem distribuídas ao longo da secção transversal do filme compósito com $\phi=0,10$. No entanto, para o compósito com maior teor em BT ($\phi=0,20$) a primeira camada depositada é mais rica em cerâmica que as demais camadas (fig. 33(B)). Pode-se notar nestas micrografias espaços vazios entre uma camada e outra, provavelmente preenchidos com moléculas de gases adsorvidas na superfície da camada. A presença de espaços vazios na microestrutura do compósito pode interferir no fluxo de cargas elétricas, dificultando a polarização do mesmo.

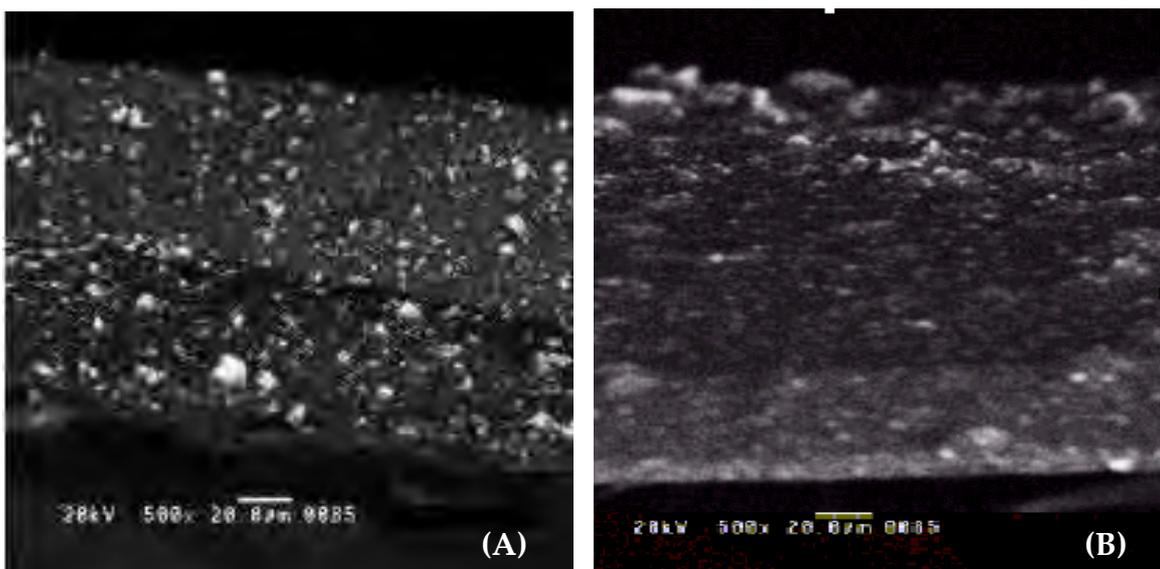


Figura 33a: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SP. Micrografias da secção transversal (espessura): (A) $\phi=0,10$, e (B) $\phi=0,20$.

Nota-se nas micrografias das superfícies dos filmes compósitos a presença de aglomerados de partículas da ordem de 5-6 μ m. A presença destes aglomerados é maior no compósito com $\phi=0,20$, principalmente na superfície em contato com o substrato, referente a primeira camada depositada. Este fato, pode ser explicado, pela instabilidade da dispersão copolímero/cerâmica/solvente, pois mesmo mantendo a dispersão sob agitação mecânica durante a secagem da primeira camada, nota-se partículas depositadas na base do béquer. A precipitação de partículas na dispersão com $\phi>0,30$ foi tão alta que inviabilizou a deposição do filme pela técnica de *SP*.

Desta forma, o método *SP* não mostrou-se adequado para a preparação dos filmes compósitos, nas condições empregadas.

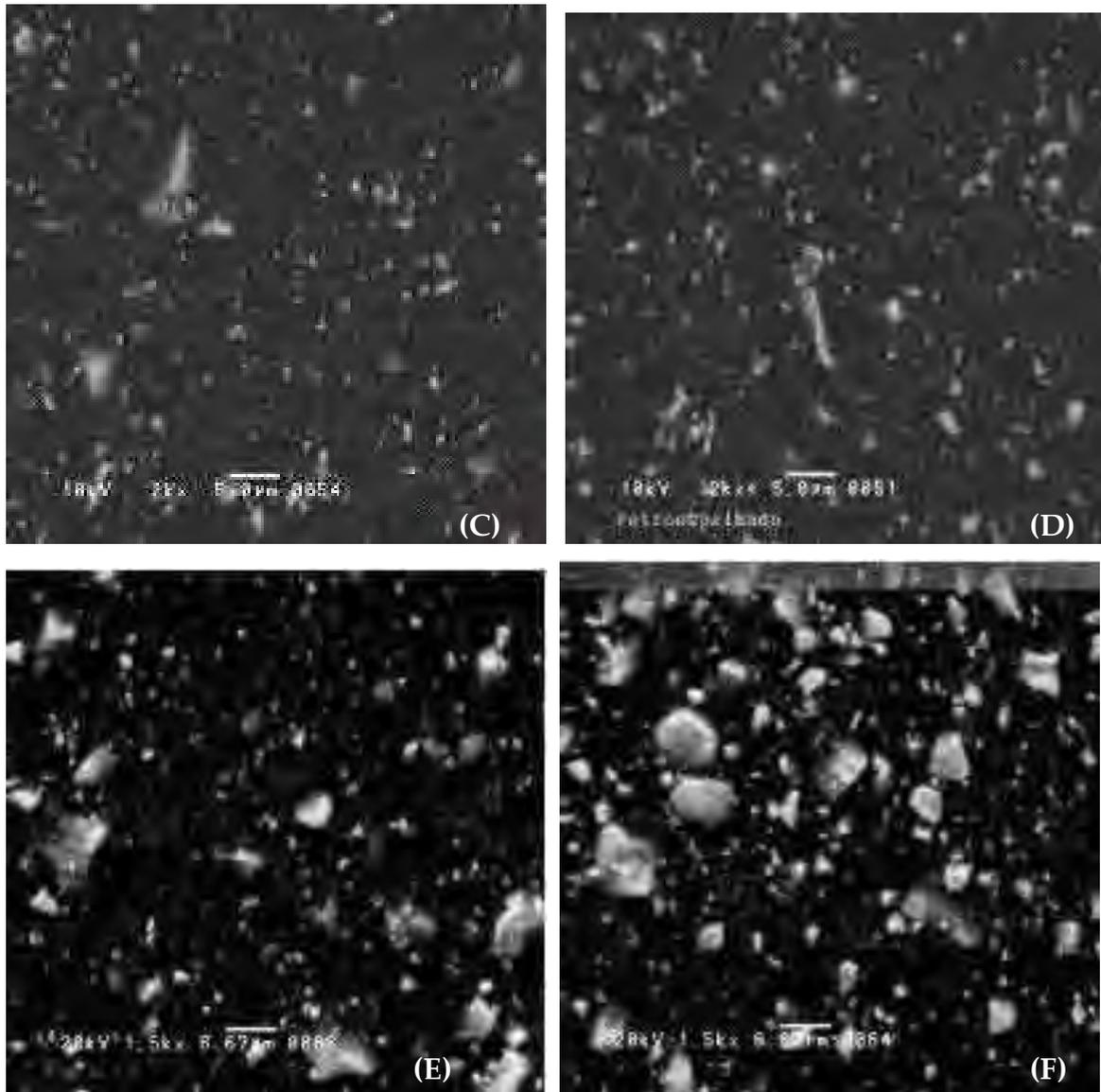


Figura 33b: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por SP. Micrografias da secção transversal (espessura): (D) e (F); Superfície superior: (C) e (E). Compósitos com fração volumétrica de: (C) e (D) $\phi=0,10$; (E) e (F) $\phi=0,20$.

3.8.3 Compósitos obtidos por precipitação em água (WHP).

Conforme discutimos anteriormente, os métodos de preparação que foram inicialmente empregados geraram estruturas heterogêneas em função da instabilidade das partículas no compósito ainda viscoso. Para obtenção de uma estrutura homogênea, após a dispersão das partículas em ultra-som, é necessário

diminuir a fluidez da dispersão até a secagem do solvente e cristalização da fase polimérica.

Cheng (1999) desenvolveu uma metodologia bastante interessante para preparar membranas de PVDF microporosas. O método de Cheng, consiste na formação de uma fase gelatinosa de PVDF, que pode ser seca em estufa para formar membranas. O gel é obtido pela adição de um não-solvente na solução de PVDF/DMF. Dependendo da concentração do não-solvente, que pode ser água ou álcoois (p. ex. 1-octanol, isopropanol), ocorre a precipitação do polímero.

Empregou-se neste estudo o método de Cheng modificado. Pela metodologia aqui desenvolvida, na solução P(VDF-TrFE)/DMF, adicionou-se o pó de BT e após a dispersão do mesmo, o não-solvente foi adicionado em grande quantidade (H₂O deionizada), ocorrendo a precipitação instantânea do compósito.

Analisando a figura 34 nota-se que as partículas de BT estão regularmente distribuídas ao longo da espessura do compósito. Mesmo para as maiores concentrações em cerâmica, as microestruturas dos filmes compósitos se mostraram homogêneas.

As micrografias das superfícies em contato com substrato, e a superfície superior apresentaram a mesma microestrutura, em função da distribuição uniforme das partículas na matriz polimérica. Desta forma, na figura 35, foi organizada somente uma micrografia de superfície para cada composição. Analisando esta figura, nota-se que compósitos com $\phi \geq 0,30$ apresentam um grande número de partículas conectadas nas direções X-Y, principalmente para compósitos com $\phi = 0,55$

e 0,60. Nestes compósitos também verifica-se a presença de “buracos”, provavelmente preenchidos com copolímero. Os espaços não ocupados entre grandes aglomerados são preenchidos pela matriz viscosa durante a prensagem. Para evitar estas regiões ricas em polímero, deve-se aumentar a pressão uniaxial para promover melhor integração entre os aglomerados.

Analisando as figuras 34 e 35 pode-se dizer que filmes com $\phi=0,15$ apresentam microestrutura típica de compósitos 0-3. Para compósitos $\phi=0,30$ a conectividade é 0-3, e podem ocorrer regiões 1-3. Em filmes com $\phi\geq 0,40$ ocorre conectividade mista 0-3 e 1-3 e para as amostras mais concentradas ($\phi\geq 0,55$) pode haver regiões com conectividade 2-3. O controle da conectividade das partículas é de fundamental importância na interpretação das propriedades ferroelétricas do compósito, já que o fluxo elétrico é comandado pela conectividade das partículas cerâmicas (NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978;).

Os filmes de PVDF-TrFe/BT apresentaram espessuras médias de $55\mu\text{m}$ ($\phi=0,15$); $65\mu\text{m}$ ($\phi=0,30$); $70\mu\text{m}$ ($\phi=0,40$); $80\mu\text{m}$ ($\phi=0,45$); $200\mu\text{m}$ ($\phi=0,55$); $220\mu\text{m}$ ($\phi=0,15$). A diferença de espessura observada entre as amostras de PVDF-TrFe/BT em diferentes concentrações está relacionada a fluidez do compósito durante a prensagem a quente. Quanto maior o teor de cerâmica, menor a fluidez e pouco se espalha o compósito entre as placas de aço da prensa.

Entre as 3 metodologias empregadas na síntese dos filmes de compósitos P(VDF-TrFE)/BT, pode-se afirmar que a *WHP* foi a metodologia que rendeu a microestrutura mais homogênea, já que as partículas cerâmicas permanecem

suportadas pela matriz polimérica não permitindo a decantação das mesmas durante a secagem. Como os compósitos foram prensados a quente, as superfícies dos filmes são lisas facilitando a aplicação de eletrodos de Al ou Au por evaporação, necessários para polarização do material.

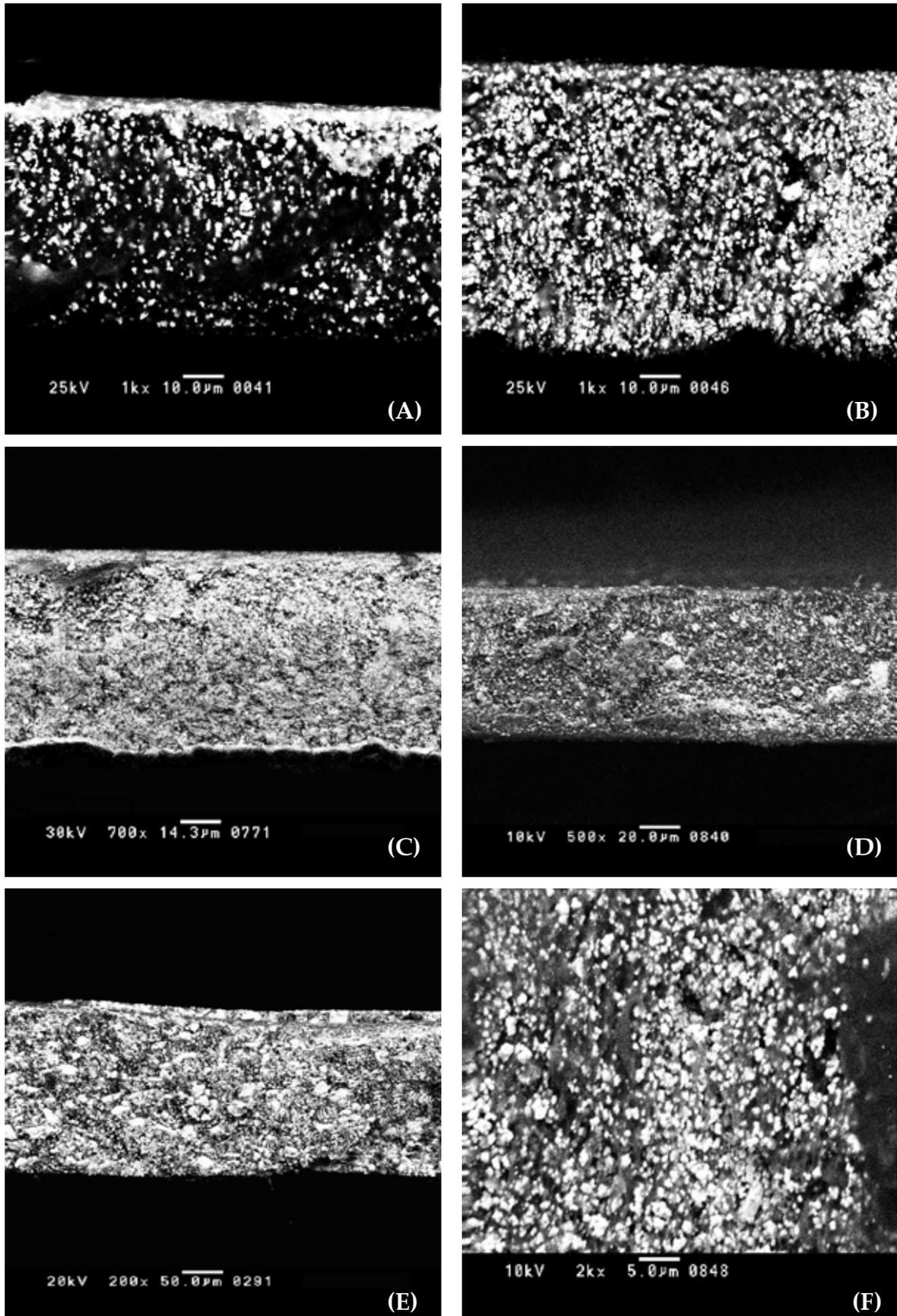


Figura 34: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por WHP, em diferentes teores de cerâmica: (A) 0,15; (B) 0,30; (C) 0,40; (D) 0,45; (E) 0,55; (F) 0,60. Micrografias da secção transversal.

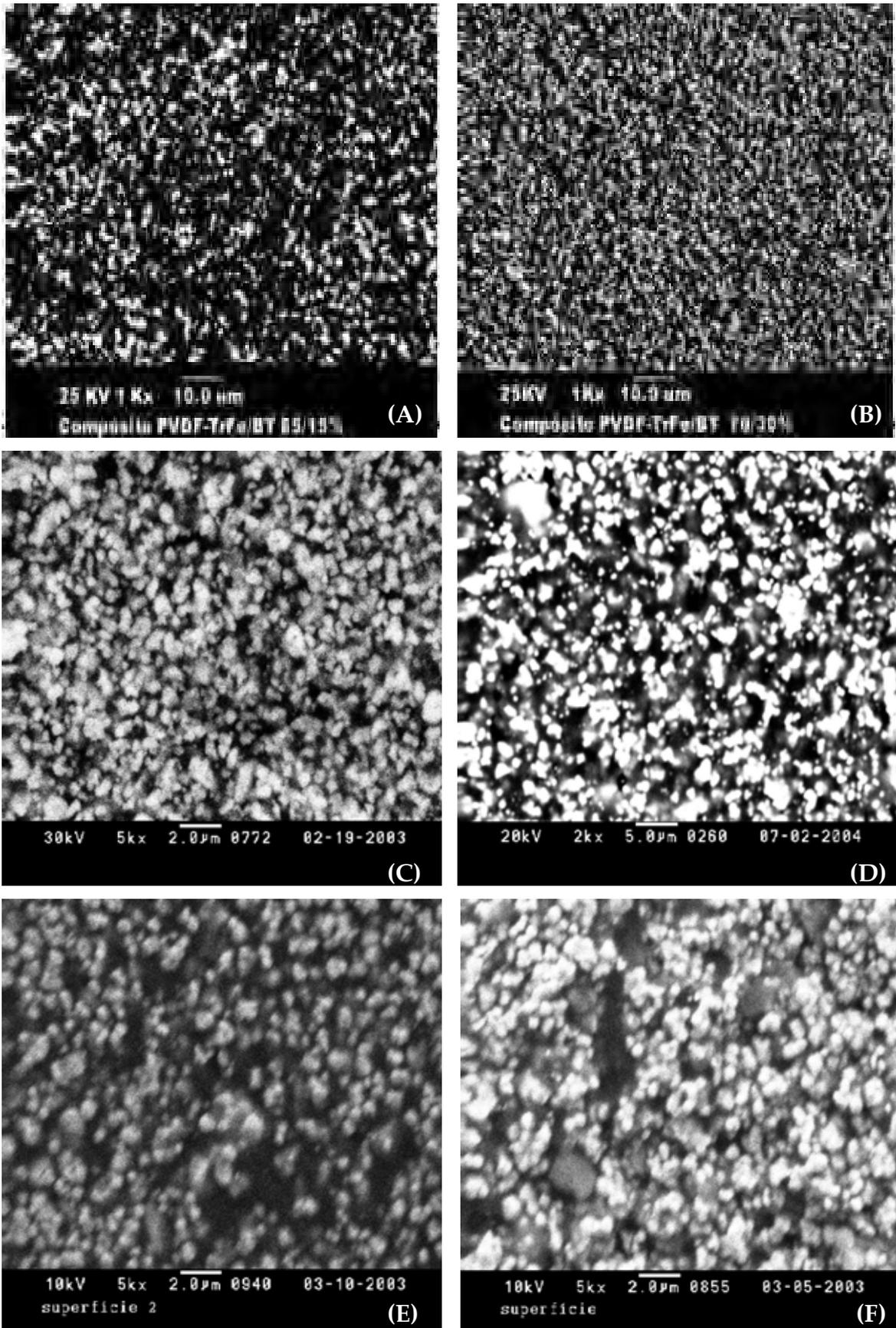


Figura 35: MEV de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT preparados por WHP, em diferentes teores de cerâmica: (A) 0,15; (B) 0,30; (C) 0,40; (D) 0,45; (E) 0,55; (F) 0,60. Micrografias da superfície do filme.

3.9. Densidade dos Compósitos em Função da Metodologia de Síntese.

A determinação da densidade é uma ferramenta simples que pode fornecer informações sobre a presença de bolhas de ar ou impurezas na microestrutura dos compósitos. Neste trabalho, determinou-se a densidade pelo método de Arquimedes. Este método utiliza a relação entre massa do corpo e massa do corpo mergulhado em um líquido de densidade conhecida, a uma dada temperatura, conforme a equação 5:

$$\delta_{(\text{Arquimedes})} = (M_{\text{corpo}} / (M_{\text{corpo}} - M_{\text{imersa}})) \cdot \delta_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0012 \quad (5)$$

O número 0,0012 é somado ao resultado para descontar o empuxo gerado por possíveis bolhas de ar adsorvidas na superfície do filme compósito.

Os resultados obtidos estão organizados na tabela 4. Analisando os resultados nota-se que as densidades das amostras obtidas por SC são em média 20% menores que as densidades calculadas, enquanto que as amostras preparadas por WHP apresentam densidades muito próximas a densidade calculada. Esta diferença é associada à presença de bolhas de ar na microestrutura dos compósitos obtidos por SC.

O erro experimental, na determinação da densidade, foi maior para amostras SC que WHP, já que a variância encontrada para o método SC foi maior que a encontrada para WHP. Logo, como os resultados de densidade foram obtidos por quintuplicatas para cada composição, deduz –se que o método SC não é reprodutível, ao contrário do método WHP.

Portanto a metodologia WHP garantiu a síntese de compósitos homogêneos, com valores de densidade próximos aos valores calculados, e bem maiores que as densidade de compósitos obtidos por prensagem a quente, corroborando com os resultados publicados por Venkatragavaraj et al. (2001).

Tabela 4: Densidades para os filmes compósitos PVDF-TrFe/BT preparados pelos métodos SC e WHP

Teor volumétrico de BT (ϕ)	ρ arquimedes (g/cm ³)		$\rho_{calculada}$ (g/cm ³)*
	SC (+/- 0,05)	WHP (+/- 0,02)	
0,15	2,03	2,40	2,48
0,30	2,60	2,94	3,11
0,45	3,21	3,60	3,73
0,50	3,14	3,98	3,94
0,55	3,39	4,05	4,15
0,60	3,19	4,31	4,35

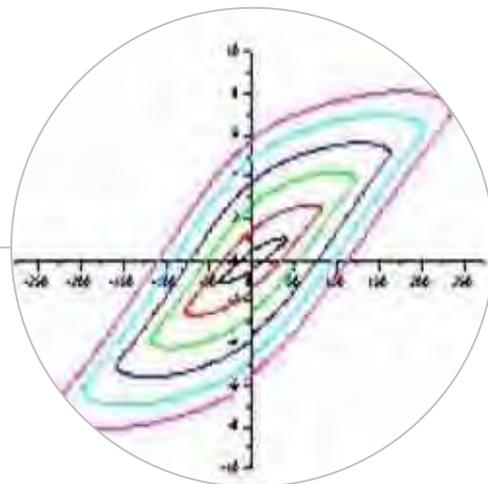
* $\rho_{calculada} = \rho_{P(VDF-TrFE)} \cdot (1-\phi) + \rho_{BT} \cdot \phi$

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

- Os pós de BT comercial calcinados a 1380°C, sem adição de ligantes, apresentaram alta cristalinidade e pureza. As partículas foram esféricas homogêneas e não porosas, com tamanho médio de partículas de 450nm, sendo ideais para a síntese de compósitos piezoelétricos.
- A adição da cerâmica BT não altera significativamente a cristalinidade do copolímero P(VDF-TrFe).
- O método de preparação WHP permitiu a obtenção de compósitos com superfícies lisas e microestrutura homogênea com boa distribuição das partículas na matriz polimérica. Para amostras com $\phi \leq 0,30$ a conectividade é essencialmente 0-3, para compósitos com $\phi > 0,30$ existe conectividade mista 0-3, para compósitos com $\phi > 0,30$ existe conectividade mista 0-3 e 1-3, para $\phi = 0,55$ a conectividade é mista 0-3 e 1-3 podendo ocorrer regiões conectadas 2-3.

Capítulo 2:

Caracterização Elétrica dos Compósitos P(VDF-TrFE)/BT



1.REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Piezoelectricidade e Polímeros Piezoelétricos

Os cristais chamados de piezoelétricos quando submetidos a uma deformação mecânica geram tensão elétrica (efeito piezoelétrico direto). O inverso também é verdadeiro, ou seja, se um destes cristais for submetido a um campo elétrico, irá produzir deformação mecânica derivada de sua contração ou expansão (efeito piezoelétrico inverso), conforme as ilustrações da figura 36.

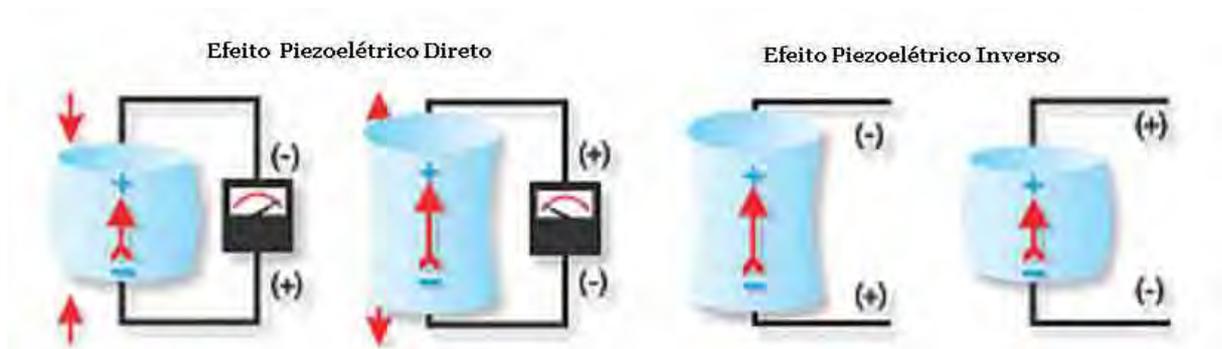


Figura 36: Ilustração do comportamento de um material piezoelétrico. (Disponível em: http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/index.html)

Entre a classe dos materiais poliméricos podemos encontrar alguns exemplares que possuem propriedades piezoelétricas. Fukada (1998), em um trabalho de revisão relatou as propriedades piezoelétricas de vários polímeros: Poliuréis aromáticas, que exibiram constante piezoelétrica $d_{31} = 20$ pC/N; Filmes de poliuretano (PU) com d_{33} da ordem de 600pC/N, apresentando inclusive constantes piezoelétricas superiores ao PZT, quando campos da ordem de 15MV/m são aplicados; Filmes orientados de ácido poli-L-lático, com $d_{14} = -10$ pC/N; Filmes monocristalinos de P(VDF-TrFE) com fator de acoplamento planar $k_{33} = 0,3$.

Entre os polímeros piezoelétricos conhecidos, o PVDF e seus copolímeros se destacam pelas inúmeras aplicações tecnológicas empregando suas propriedades piezoelétricas.

A piezoeletricidade do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) tem origem nos efeitos piezoelétricos intrínsecos das regiões cristalinas, tais como, dipolos elétricos, mudanças dimensionais nas fases cristalinas e amorfas, alterações reversíveis de cristalinidade e movimento de cargas de compensação durante a polarização dos cristalitos (ROLLIK, BAUER; GERHARD-MULTHAUPT, 1999).

Em linhas gerais, a piezoeletricidade do copolímero P(VDF-TrFE) pode ser explicada pela existência de dipolos em rígidas lamelas cristalinas, que se alinham sob ação de um campo elétrico externo. Quando tenciona-se um filme de P(VDF-TrFE) polarizado a região amorfa sofre deformação, aumentando de volume. Desta maneira, a polarização do material decai, pois polarização é o número de dipolos por unidade de volume, diminuindo o número de cargas positivas no anodo. Devido a

esse efeito dimensional o P(VDF-TrFE) apresenta coeficiente piezoelétrico negativo (BROADHURST, et al., 1978).

Além do efeito dimensional, a piezoeletricidade do copolímero é dependente de cargas locais para a compensação da polarização variável, quando o material é estirado ou comprimido. A remoção de cargas aprisionadas na interface lamela cristalina- fase amorfa pode causar significativa diminuição da resposta piezoelétrica do P(VDF-TrFE). Dentro desta ótica, melhores propriedades destes polímeros têm sido alcançadas pelo aumento de cargas da interface Maxwell-Wagner (ROLLIK, BAUER; GERHARD-MULTHAUPT, 1999).

1.2 Compósitos Piezoelétricos

A busca por materiais compósitos visa aliar a boas propriedades mecânicas e elásticas inerentes aos polímeros, com as propriedades piezoelétricas de certas cerâmicas ferroelétricas, tais como titanato zirconato de chumbo (PZT) e titanato de bário (BT). Furukawa et al, (1979) estudando o compósito PVDF/PZT, verificaram que a contribuição piezoelétrica do PZT no compósito é bem maior que a contribuição do PVDF. Verificaram também que as interações eletromecânicas entre PZT-PVDF exercem influência na constante piezoelétricas aparente, na frequência de ressonância e na dependência da temperatura nas propriedades do compósito. Em 1982 Yamada et al. (1982), concordando com as observações de Furukawa,

verificaram que a piezoelectricidade do compósito PVDF/PZT é devido a fase PZT. Neste trabalho, Yamada obteve constante piezoelétrica $d_{33} = 48$ pC/N.

O titanato de bário foi utilizado na preparação de compósitos por Gregorio et al. (1996). Estes autores estudaram o comportamento dielétrico dos compósitos PVDF/PZT e PVDF/BaTiO₃ e verificaram que em altas freqüências os compósitos apresentavam constante dielétricas menores que em baixas freqüências. Este comportamento foi associado a perdas causadas pelo movimento de domínios na interface cerâmica-polímero e também a um processo de polarização interfacial (mais intenso para o BaTiO₃).

Venkatragavaraj et al. (2001), notaram que ambas as constantes piezoelétricas d_{33} e g_{33} do compósito PVDF/PZT aumentam de valor com a adição de PZT. Naquele trabalho, os compósitos preparados pelo método hot press, com $\phi=0,50$ apresentaram boa flexibilidade e valores altos de d_{33} e g_{33} : 13,8 pC/N e $16,1 \times 10^{-3}$ Vm/N, respectivamente.

Em compósitos onde a matriz polimérica é piezoelétrica pode haver contribuição da fase polimérica na piezoelectricidade do compósito. Vários estudos foram realizados em compósitos deste tipo, conduzidos pela busca de materiais flexíveis super-piezoelétricos. Higashihata, Yagi e Sako (1986), verificaram que a matriz polimérica de P(VDF-TrFE) contribui na piezoelectricidade do compósito P(VDF-TrFE)/PZT. Como a piezoelectricidade do copolímero apresenta sinal negativo, o compósito com $\phi = 0,10$ apresenta $d_{31} = -16$ pC/N, e com $\phi = 0,35$ a piezoelectricidade é nula. O compósito com maior teor de cerâmica ($\phi=0,70$) apresentou $d_{31} = 70$ pC/N.

Murphy et al. (1992) trabalhando com filmes finos de compósitos PVDF-TrFe/(BT; PZT; PT; LaTiO₃) sintetizados por spin-coating, evidenciaram considerável aumento na atividade piroelétrica nos filmes de compósitos em relação a filmes de PVDF-TrFe.

Chan et al, (1998) verificaram em compósitos P(VDF-TrFE)/PTCa polarizados na mesma direção, que as atividades piezoelétricas das fases cerâmica e polímero tendem a cancelar uma a outra. Para compósitos com $\phi < 0,45$ a piezoeletricidade é negativa, enquanto que compósitos com $\phi > 0,45$ apresentam piezoeletricidade positiva.

Chan, Ng e Choy (1999), obtiveram constante piezoelétrica $d_{33} = 40 \text{ pC/N}$ para o compósito 0-3 P(VDF-TrFE)/PZT ($\phi=0,60$) com fase cerâmica e polimérica polarizados em direções opostas.

Mais recentemente, Turcu et al. (2002) trabalhando com compósitos PZT/epóxi ($\phi=0,30$), obtiveram altas constantes piezoelétricas: 412 e 400 pC/N para as conectividades 3-3 e 2-2 respectivamente.

1.3 Polarização em Compósitos Piezoelétricos

Como vimos a polarização ferroelétrica exerce forte influencia nos fenômenos intrínsecos responsáveis pela atividade piezoelétrica em polímeros e cerâmica. Neste item iremos estudar o significado da polarização ferroelétrica, a caracterização

ferroelétrica de materiais, assim como os aspectos técnicos envolvidos na polarização de compósitos P(VDF-TrFE)/cerâmica.

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem polarização elétrica mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Usualmente um material ferroelétrico é caracterizado através do ciclo de histerese, que consiste numa curva do deslocamento elétrico (D), versus campo elétrico (E).

A histerese ferroelétrica não é um sinal monolítico. Ela pode ser melhor entendida como uma função com suas componentes individuais. A componente mais notória da histerese ferroelétrica é a capacitância do material, que pode ser entendida como a capacidade de armazenar energia sob a ação de um campo elétrico.

Em um dielétrico existem 3 portadores de carga: **elétrons, núcleos e domínios dielétricos**. Ao aplicar-se um campo elétrico num material qualquer há mudança do centro de gravidade da **nuvem eletrônica**. A polarização de **núcleos** consiste no deslocamento de íons em função da orientação do campo elétrico externo. Os **domínios**, que possuem dipolos elétricos intrínsecos, respondem a um campo elétrico externo conferindo propriedades dielétricas e resposta piezoelétrica do material ferroelétrico.

Os portadores de carga reagem a um campo elétrico com diferentes velocidades. Este comportamento pode ser verificado numa curva de campo elétrico (E) contra frequência (figura 37).

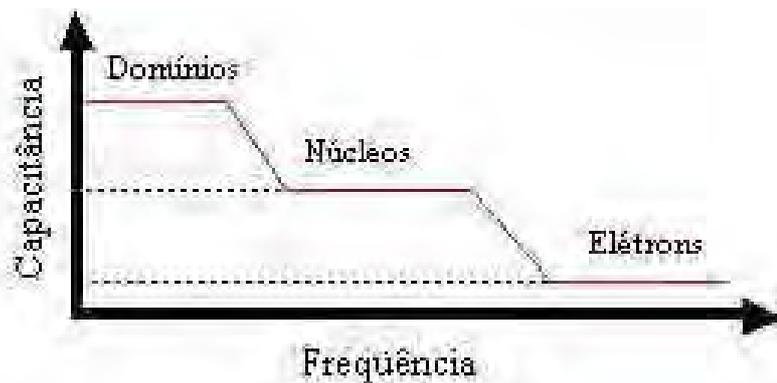


Figura 37: Ilustração da curva capacitância contra frequência (EVANS (2002) modificado)

A contribuição individual de cada tipo de portador de carga na capacitância do material pode ser determinada fazendo-se medidas em vários regimes de tensão-frequência.

A histerese é a curva de polarização em função do campo elétrico ou tensão; derivando em função da tensão temos:

$$\delta P / \delta V = (\delta Q / \delta V) / \text{Área capacitor} \quad (6)$$

Q = carga acumulada → Relacionada com a capacitância do material.

Existem 3 fontes de carga Q em um material ferroelétrico: polarização do material dielétrico; polarização remanescente dos domínios; fugas através do material. A medida da resposta dielétrica na polarização pode ser feita aplicando rampas de tensão durante um intervalo de tempo. Nesta programação, a amostra é submetida a uma variação de tensão (ΔV) por um curto intervalo de tempo e em seguida outra rampa de tensão é aplicada num intervalo de tempo maior. A primeira rampa de tensão permite estimar a corrente de fuga que origina-se na passagem de elétrons pela amostra com alta velocidade. Durante o segundo estágio, a campo

elétrico acaba por distorcer os cristais ferroelétricos provocando uma resposta dielétrica do material.

A variação da carga pelo campo irá fornecer a polarização de origem dielétrica. A memória remanescente, ou polarização remanescente, é medida aplicando um campo elétrico na amostra seguindo uma programação que varia de $+V$ a $-V$ passando pela posição $V=0$. Um material ferroelétrico ideal apresenta o comportamento descrito pela curva ilustrada na figura 38.

A curva P versus V é conhecida como curva de histerese, que é interpretada como a variação da polarização dos dipolos ferroelétricos em função do campo elétrico externo. As magnitudes de P_r e E_c , que caracterizam um material ferroelétrico, são denominadas de *polarização remanescente* e *campo coercitivo*, respectivamente. A *polarização remanescente* é a quantidade de polarização que permanece quando o campo é removido e, *campo coercitivo* é campo elétrico necessário para causar a reversão da polarização remanescente previamente induzida.

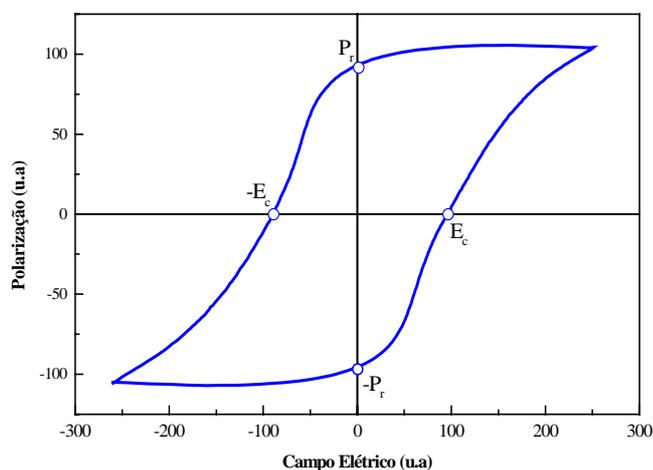


Figura 38: Representação da curva de histerese ferroelétrica.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação de compactos sinterizados de Titanato de Bário

Foram preparados compactos sinterizados de BT (*bulk*) para medidas dielétricas. Pós de BT calcinados a 800°C/5h foram agregados com solução aquosa de álcool polivinílico (PVA 2%) para formar *pellets*. O pó agregado foi prensado uniaxialmente a 3MPa em moldes de 12mm. Os compactos “verdes” foram prensados isostaticamente a 230MPa, e a seguir, sinterizados a 1380 durante 4 horas.

Compactos sinterizados com espessura 1mm receberam eletrodos de prata e seguiram para medidas dielétricas.

2.2. Deposição de eletrodos em filmes

Filmes de P(VDF-TrFE) e P(VDF-TrFE)/BT preparados pelo método WHP receberam eletrodos de ouro por deposição do metal evaporado em *sputtering*. Eletrodos circulares de 7mm de diâmetro foram depositados nas superfícies planas dos filmes.

Nas membranas de compósito, conduzidas aos ensaios de caracterização biológica *in vitro*, os eletrodos foram removidos e as amostras foram limpas com etanol em banho de ultra-som, após polarização do material.

2.3. Métodos de Caracterização.

2.3.1 Medidas Dielétricas

A Constante Dielétrica (ϵ'), é uma medida experimental que nos indica quantas vezes maior é a permissividade elétrica do material analisado em reação a permissividade elétrica no vácuo:

$$\epsilon' = \epsilon_0 / \epsilon \quad (7)$$

onde ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), e ϵ = permissividade elétrica do material.

Em outras palavras a Constante Dielétrica nos indica a rigidez dielétrica de um material, ou seja está diretamente relacionada com sua capacitância, conforme a equação a seguir:

$$\varepsilon' = C \cdot d_e / \varepsilon_0 \cdot A \quad (8)$$

onde C é a capacitância, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, d_e é a espessura da amostra e A a área do eletrodo.

Neste trabalho, realizou-se a caracterização dielétrica em um analisador de impedâncias modelo 4192A (5 Hz a 13MHz) da Hewlett Packard. A amostra é inserida num criostato que permite a obtenção de medidas no intervalo de temperatura entre -160 a 300°C. Para evitar o efeito da umidade na impedância das amostras, os experimentos foram conduzidos em vácuo.

Determinou-se a capacitância das amostras para frequências de 100Hz, 1; 10; 100kHz, entre 30 a 180°C.

2.3.2 Histerese ferroelétrica

Neste trabalho, as curvas de histerese ferroelétrica foram obtidas pelo método convencional de Sawyer-Tower. O diagrama esquemático deste método está ilustrado na figura 39. A capacitância da amostra (C_s) é medida pelo conjunto de capacitores variáveis, representados por C_F , que variam de capacitância a fim de estabelecer uma determinada tensão entre V_F e o terra da amostra (V_s):

$$C_s = C_F V_F / V_s \quad (9)$$

Este método apresenta como vantagens a simplicidade de montagem do sistema, como também a rapidez em que se obtém a curva de histerese.

As análises foram realizadas no equipamento Radiant Precision Materials Analyzer que fornece tensões de até 4000V, e mede a variação da corrente que

atravessa a amostra. As curvas de histerese foram levantadas a temperatura ambiente, com amostras submersas em silicone.

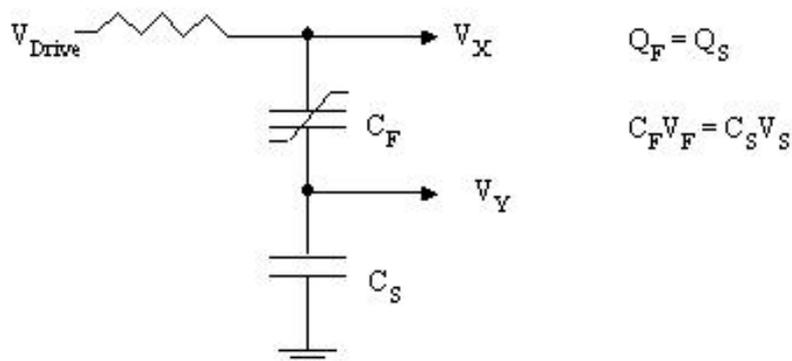


Figura 39: Diagrama eletrônico do circuito Sawyer-Tower (EVANS (2002)).

2.3.3 Polarização dos filmes

Para determinação do coeficiente piezoelétrico d_{33} , as amostras foram polarizadas imersas em silicone sob aquecimento (temperaturas entre 30 a 150°C), durante períodos de 15 a 90 minutos. Empregou-se para fornecer tensões elevadas a fonte Keithley 237, como também a fonte Trek 610, lotada no Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP.

2.3.4 Determinação do Coeficiente Piezoelétrico d_{33}

O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi determinado em filmes polarizados na mesma direção do estresse aplicado (direção 3) pelo equipamento Penneabaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester, da American Piezo Ceramics. Este equipamento, conectado a um multímetro (Micronta Digital Multimeter), após calibração com padrões piezoelétricos, fornece diretamente a leitura do coeficiente d_{33} em pC/N.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Influência das condições de prensagem nas propriedades dielétricas do P(VDF-TrFE) e compósitos P(VDF-TrFE)/BT.

Após a polarização elétrica de filmes de P(VDF-TrFE), observou-se que os mesmos não apresentavam nenhuma piezoeletricidade. Como vários trabalhos publicados na literatura relatam a piezoeletricidade de filmes de P(VDF-TrFE), sintetizados em condições semelhantes, a ausência de piezoeletricidade foi relacionada a um comportamento não ferroelétrico do material, que impossibilitou sua polarização.

Com efeito, não se observa a transição de Curie típica de materiais ferroelétricos, nas curvas de constante dielétrica ilustradas na figura 40. O aumento na constante dielétrica em função da temperatura é atribuído ao ordenamento cristalino. Apesar da adição de cerâmica aumentar a constante dielétrica, evidencia-

se que os filmes são pouco dielétricos. O pico observado na amostra de P(VDF-TrFE) em 148°C é relacionado a fusão do material.

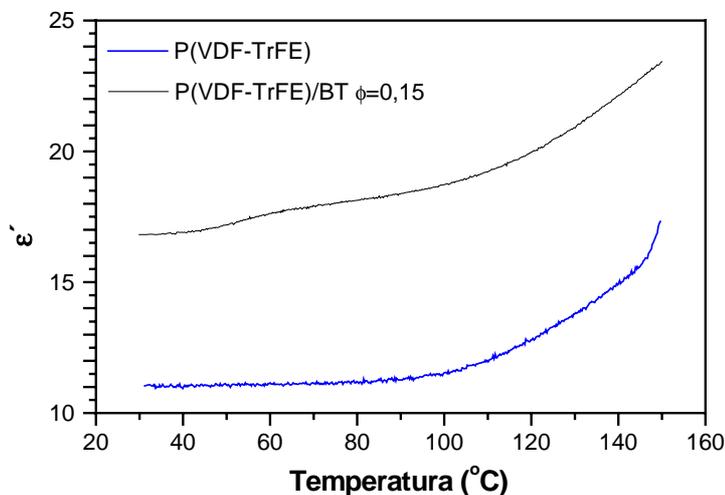


Figura 40: Variação da constante dielétrica com a temperatura, na frequência de 1KHz, para o copolímero e compósito P(VDF-TrFE)/BT com $\phi=0,15$, prensados a 180°C/5min e resfriados rapidamente.

Este resultado não era esperado, já que na literatura, a T_c para BT e P(VDF-TrFE) 80-20mol% são respectivamente 120 e 124°C (ALVES, 1992; JONA; SIRANE, 1962). A explicação para ausência de T_c nas amostras preparados por WHP e resfriadas rapidamente, apóia-se na transição de fases observada no diagrama da figura 41. Neste diagrama evidencia-se que o resfriamento do P(VDF-TrFE) 80/20mol% fundido causa a cristalização da fase HT (não ferroelétrica) seguida da fase LT (ferroelétrica). Como as amostras prensadas a 180°C foram resfriada rapidamente por imersão em gelo, pode-se inferir que as amostras cristalizaram-se predominantemente na fase HT, e portanto apresentaram constante dielétrica e ferroeletricidade muito baixa.

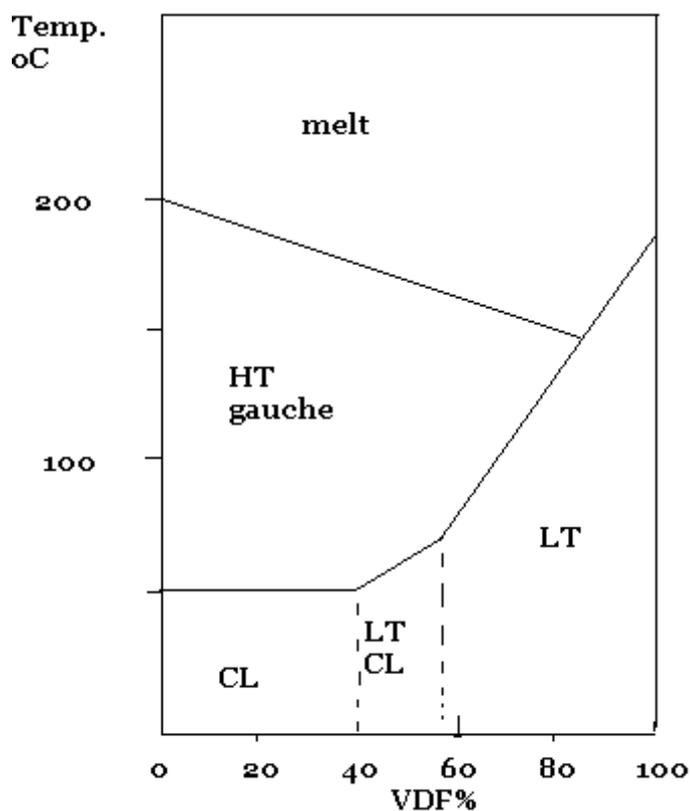


Figura 41: Diagrama de fases para amostras de P(VDF-TrFE).

Para cristalização do P(VDF-TrFE) na fase ferroelétrica, resfriou-se lentamente os filmes prensados, principalmente abaixo de 50°C, onde empregou-se taxa de resfriamento de 1°C/mim.

As curvas de constante dielétrica para copolímeros prensados e resfriados, nas condições descritas acima estão ilustradas na figura 42. Analisando estas curvas evidencia-se que houve transição de Curie em temperaturas muito próximas a temperatura de fusão do material (151°C). A constante dielétrica para o copolímero resfriado lentamente foi de 33 (a 1KHz), duas vezes maior que a obtida para o

copolímero resfriado rapidamente. Como era de se esperar, os filmes de copolímero e compósitos obtidos por WHP e resfriados lentamente apresentaram transição de fases ferro-paraelétrica.

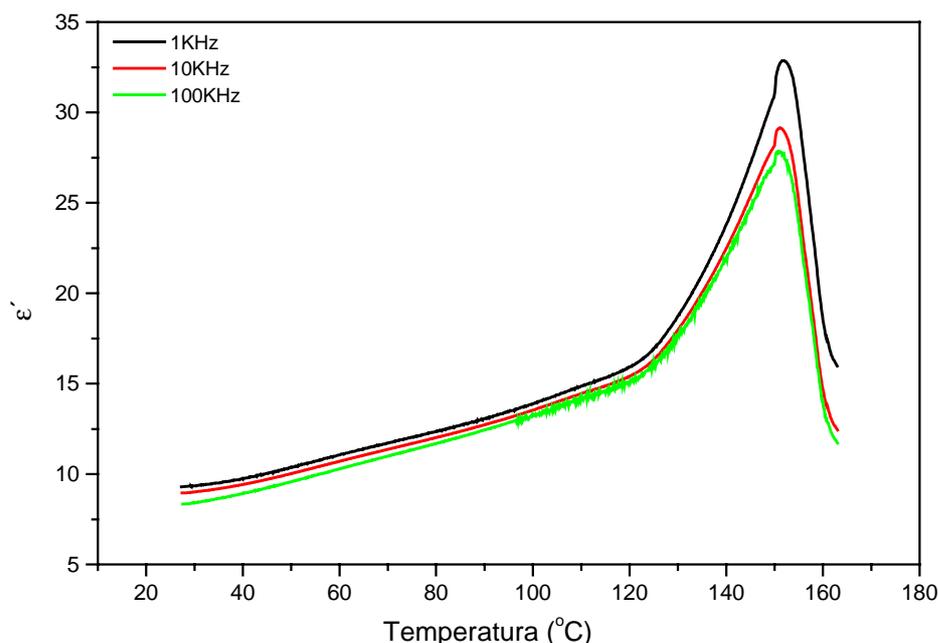


Figura 42: Variação da constante dielétrica com a temperatura para filme de P(VDF-TrFE), prensados a 180°C/5min, e resfriado a 1°C/min.

Para verificar as transições cristalinas entre as fases do P(VDF-TrFE) e do BT, facilitando a compreensão dos eventos dielétricos, termogramas de DSC foram obtidos empregando um MDSC modelo 2920, marca TA Instruments, lotado no DFQ, FEIS, UNESP.

Analisando os termogramas da figura 43, nota-se a presença de um pequeno pico exotérmico em 0°C associado a transformação trans-gauche de segmentos da cadeia polimérica em regiões não cristalinas. Estes eventos, também foram observados por Cheung, Chan e Choy (2001), em regiões de temperatura mais baixa

(-10°C). Nota-se também que a resina de P(VDF-TrFE) não apresentou transição de fase paraelétrica-ferroelétrica (T_c). No termograma do filme de P(VDF-TrFE) prensados e resfriados lentamente observa-se um “ombro” a 143°C atribuído a transição de fase do copolímero.

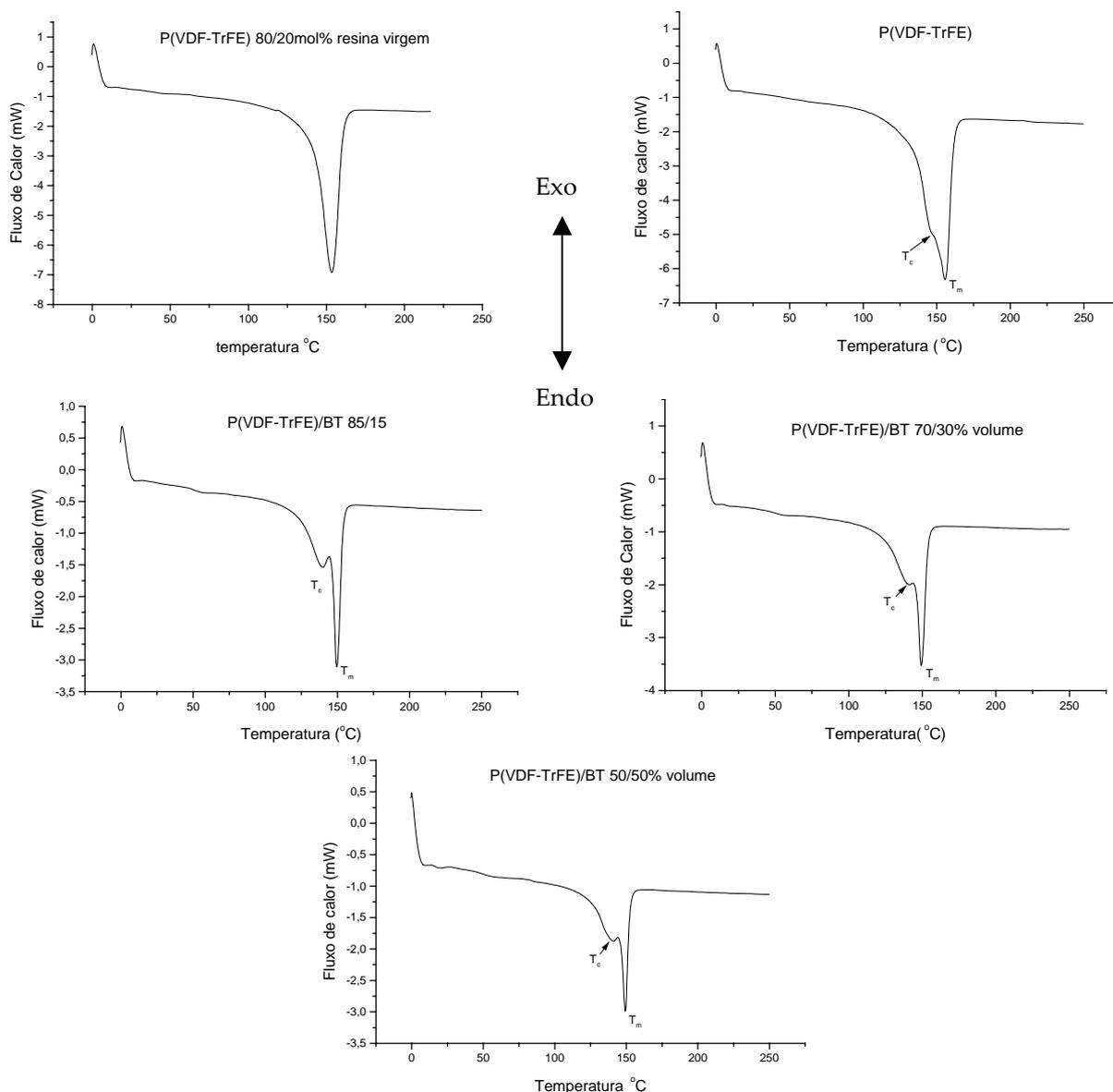


Figura 43: Termogramas de DSC de P(VDF-TrFE) na forma de resina virgem e filmes prensados e compósitos P(VDF-TrFE)/BT prensados e resfriados lentamente. Condições empregadas na análise: Atmosfera de N_2 , Rampa de 10°C/min, massa de amostra entre 7 a 12 mg.

Nas amostras dos filmes compósitos, observa-se um pico endotérmico a na região de 140°C relacionado à transição de fase para-ferroelétrica da fase polimérica ou cerâmica. Também pode-se notar a presença discreta de um ombro a 52°C, referente a transição da fase CL→LT do copolímero.

Analisando a figura 44, nota-se que a T_c do titanato de bário é de 141°C. Como os termogramas de DSC evidenciaram T_c do copolímero na região de 143°C, podemos afirmar que a transição de fase para-ferroelétrica ocorre em temperaturas coincidentes, tanto na cerâmica, quanto no copolímero.

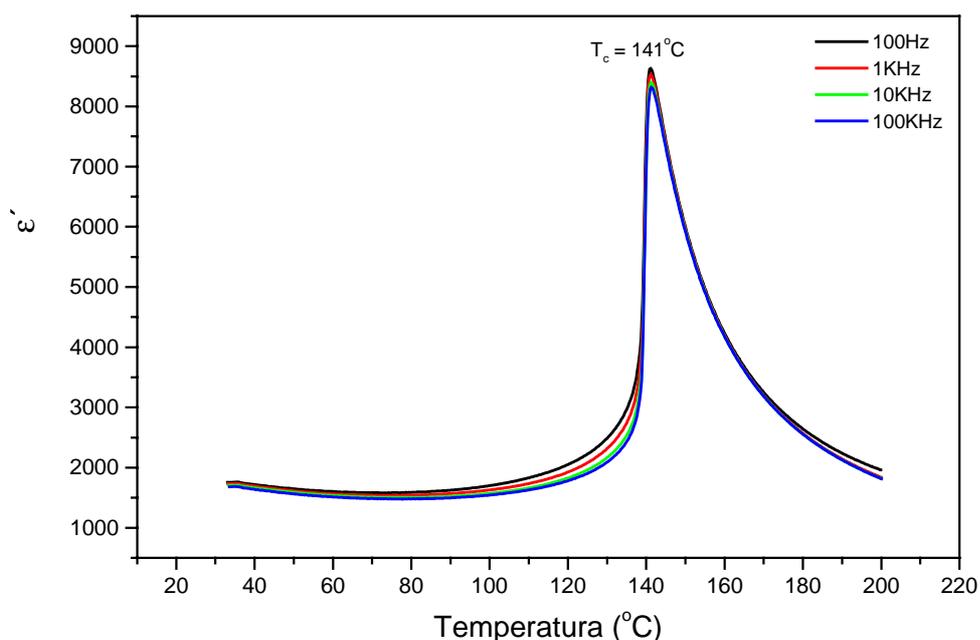


Figura 44: Variação da constante dielétrica com a temperatura do compacto de BT sinterizado a 1380°C.

Desta maneira, os procedimentos de polarização da fase cerâmica e da fase polimérica em direções opostas para aumentar a piezoelectricidade do compósito, conforme a proposta de Chan, Ng e Choy (1999), torna-se tecnicamente impossível, considerando os valores de T_c obtidos.

As temperaturas de Curie e de fusão, determinadas para o copolímero, BT e compósitos P(VDF-TrFE)/BT estão listadas na tabela 5. Nota-se que para amostras de copolímero as temperaturas T_c e T_m são poucos graus superiores as temperaturas dos compósitos. Não ocorre variação significativa destas temperaturas em função do acréscimo de cerâmica na amostra, revelando que a adição não altera significativamente a cristalinidade da fase polimérica. Estas observações concordam com os resultados de DRX, discutidos no capítulo 1 (item 3.7).

Tabela 5: Dados de T_c , T_m , obtidos por DSC. ϵ'_{\max} : constante dielétrica máxima, medida a 100KHz.

Material	T_c (°C)	T_m (°C)	ϵ'_{\max}
BT sinterizado	141,1**	*	8690
P(VDF-TrFE) Resina Virgem	*	153,8	*
P(VDF-TrFE)Prensado	143	155	33***
P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,15$	139,5	149,9	37
P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,30$	141,5	148,9	44
P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,45$	146,5	148,9	60
P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$	134,6	147,4	78

*Valores não obtidos. **Obtido pela curva de ϵ' contra temperatura.***Medido na frequência de 1KHz.

Analisando a figura 45, pode-se notar que a adição de BT aumenta a constante dielétrica do compósito. O compósito P(VDF-TrFE)/BT com $\phi=0,55$ foi o que apresentou maior constante dielétrica ($\epsilon'=78$). Este resultado era esperado pois a constante dielétrica do BT na T_c , em comparação com a constante observada para filmes de P(VDF-TrFE) é 260 vezes maior.

O aumento verificado na constante dielétrica do compósito favorece a polarização do material. Considerando um compósito formado por inclusões

esféricas numa matriz polimérica, o campo elétrico que atua sobre as inclusões cerâmicas (E_c) é dado por:

$$E_c = (3\epsilon_{\text{compósito}} / (2\epsilon_{\text{compósito}} + \epsilon_{\text{cerâmica}})) \cdot E_0 \quad (10)$$

onde E_0 é o campo elétrico aplicado na amostra.

Analisando esta equação, fica claro que quanto maior a constante dielétrica do compósito, maior será o campo elétrico efetivo sentido pelas partículas cerâmicas, favorecendo desta forma a polarização do material.

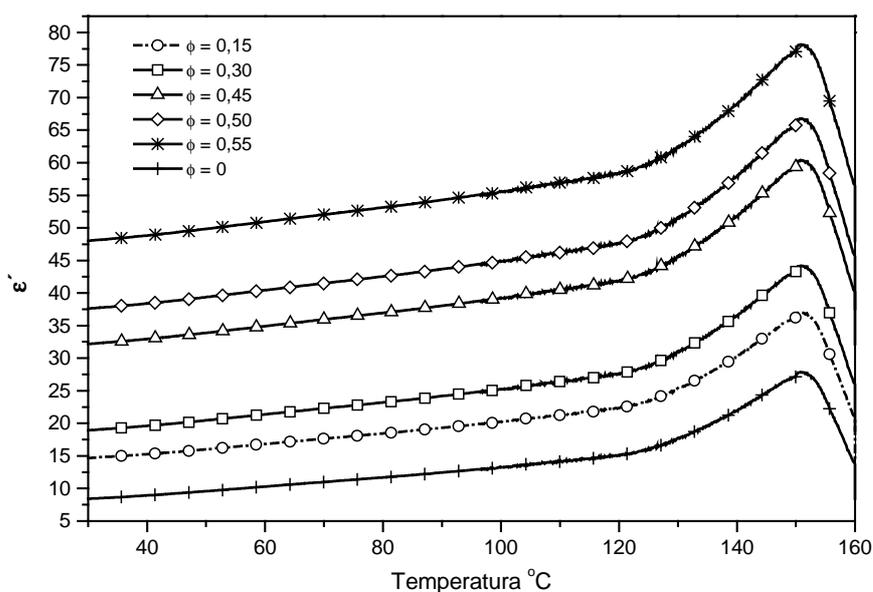


Figura 45: Variação da constante dielétrica com a temperatura de compósitos P(VDF-TrFE)/BT com ϕ entre 0 a 0,55, preparados por WHP. Freqüência: 1KHz

3.2. Estudo da Ferroeletricidade dos compósitos filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT.

A influência do aumento de ϕ no comportamento ferroelétrico de filmes compósitos de P(VDF-TrFE)/BT pode ser verificada na figura 46 e tabela 6.

Analisando estes dados, nota-se que a polarização remanescente (P_r) decresce com a diminuição do teor de cerâmica. No intervalo de concentração em cerâmica analisado, nota-se que existe aumento pronunciado da P_r quando o teor em cerâmica é igual ou maior que 40% em volume. Acima deste teor a polarização cresce lentamente até atingir $16,6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $\phi=0,55$. Este comportamento nos conduz a idéia que deve haver algum efeito de percolação quando $\phi\geq 0,40$. A descontinuidade nas curvas de histerese esta relacionada a condutividade dos compósitos.

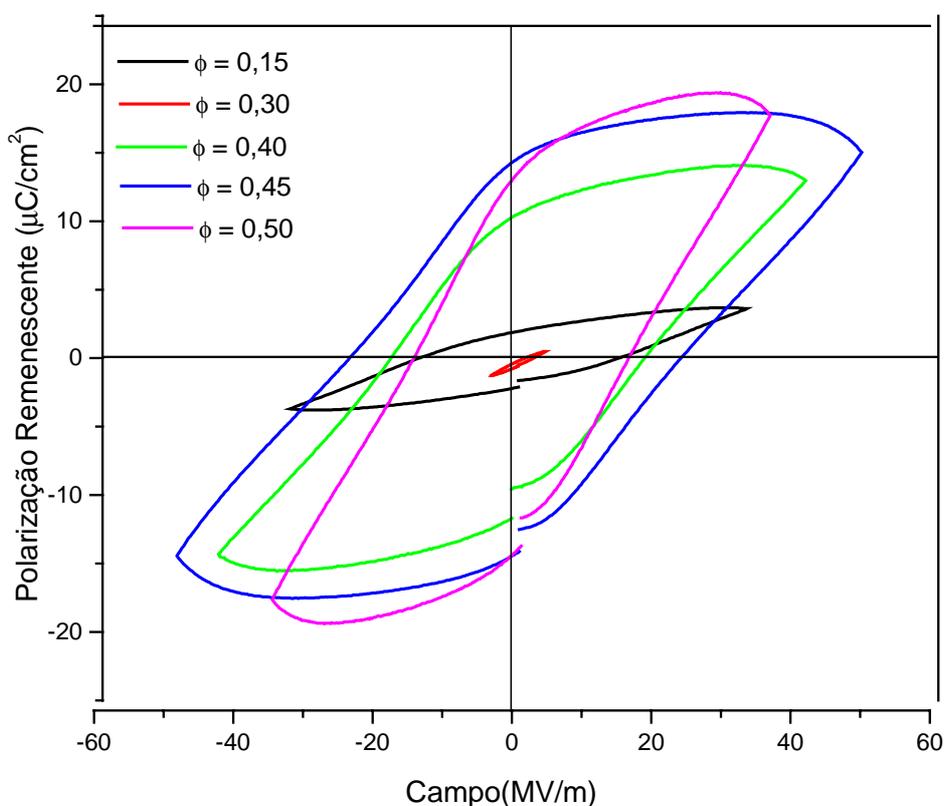


Figura 46: Curvas de Histerese P-E para filmes compósitos preparados por WHP com ϕ entre 0,15 e 0,50.

Tabela 6: Polarização remanescente, campo coercitivo e polarização espontânea para amostras de PVDF-TrFE/Bt submetidas a tensão de 4000V, na frequência de 0,05Hz. Obtidos por WHP

ϕ	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (MV/m)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
0,55	16,6	15,5	15,1
0,50	13,7	31,0	17,7
0,45	14,3	47,6	14,8
0,40	11,0	36,0	13,7
0,30**	0,02	1,33*	0,88
0,15**	2,04	28,5	3,66

**as amostra apresentaram rompimento dielétrico e foram polarizadas sob tensão de 3000V

Comparando os resultados obtidos com os listados na tabela 7, nota-se que as amostras com $\phi \geq 0,45$ apresentaram resultados de P_r e E_c melhores que outros publicados na literatura. Entre os compostos analisados, o P(VDF-TrFE)/BT com $\phi=0,50$ apresentou alta polarização remanescente e o menor campo coercitivo (15,5MV/m) entre as amostras polarizadas.

Tabela 7: Polarização remanescente e campo coercitivo de diferentes amostras coletadas na literatura.

Amostra	E_c (MV/m)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Referencia
BaTiO ₃ (BT)	0,2	26**	F. Jona
PZT	1.2	***	Y. Higashihata
P(VDF-TrFE) (80/20mol%)	65	2,5	N. Alves
PMN-PT/P(VDF-TrFE) 40/60%	35	8,1	K. H. Lam
PTC/P(VDF-TrFE) (65/35%)	25	14	C. J. Dias
PZT/P(VDF-TrFE) (62/38%)	9	***	Y. Higashihata
BST/P(VDF-TrFE) 50/50%	35	5,8	S. U. Adikary

**Valor de Polarização espontânea (P_s), que é ligeiramente maior que os valores de polarização remanescente.

***Valor não fornecido

Para investigar a origem da ferroeletricidade nos compósitos com altos teores de BT, foi estudado a evolução do campo elétrico no compósito PVDF-TrFE/BT

$\phi=0,55$. Pode-se notar, analisando a figura 47, que a polarização da amostra aumenta levemente enquanto o campo diminui de seu valor máximo até cerca da metade deste valor. Este fenômeno pode ser interpretado como não usual, já que a polarização deveria diminuir com a diminuição do campo elétrico, ao menos que exista uma fase em atraso em relação a frequência AC empregada.

Este fenômeno pode ser entendido como a contribuição de duas fases ferroelétricas atuando na polarização, com uma fase atrasada em relação a outra. Dias e Das-Gupta (1993) verificaram que em compósitos PTC/P(VDF-TrFE) somente a cerâmica contribui na polarização. Realmente os campos elétricos aplicados foram bem menores que o campo coercitivo do polímero (80MV/m). Dessa maneira, associamos o aumento da polarização, quando na descida do campo elétrico, à presença de partículas conectadas 0-3 e as conectadas 1-3 ou 2-3. O campo elétrico atua diretamente sobre as partículas nas regiões 1-3, enquanto que em regiões 0-3 as partículas cerâmicas dependem da transferência de cargas da fase polimérica, e daí a origem no atraso do chaveamento em relação a frequência do campo AC. Logo, quando o campo elétrico é alto, existe a contribuição destas 2 regiões no compósito, mas quando o campo decai abaixo de 7,5MV/m observa-se a contribuição somente da região 1-3, pois o campo elétrico efetivo nas partículas da região 0-3 é muito baixo, não contribuindo significativamente para polarização do compósito. Nestas circunstâncias não é verificado o atraso no chaveamento dos dipolos.

Logo, o efeito de percolação em função da conectividade 3-1, parece ser determinante na polarização dos compósitos, já que conforme verificamos no

capítulo 1, a partir de 40% em volume de cerâmica existe conectividade 0-3 e 1-3, e como vimos, a partir deste mesmo volume de cerâmica verifica-se um aumento pronunciado na polarização do material.

A baixa polarização obtida nos compósitos com $\phi=0,15$ e $\phi=0,30$, é devido ao fato de que o campo efetivo nas partículas cerâmicas é muito menor que o campo aplicado, pois a conectividade nestes compósitos é 0-3.

A frequência do campo AC também influencia na polarização dos compósitos, conforme podemos evidenciar na figura 47. O aumento da frequência AC provoca diminuição da polarização do material. Como não observamos saturação da polarização na menor frequência aceita pelo equipamento Radiant (0,05 Hz), acredita-se que em períodos de histerese superiores a 20s possa-se aumentar a polarização dos compostos.

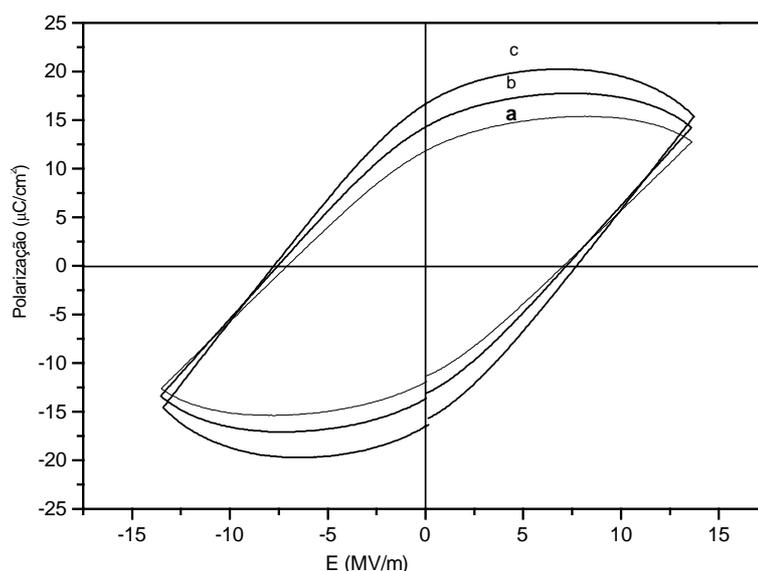


Figura 47: Curvas de Histerese P-E obtida aplicando-se 4000V nas frequências de: a) 0,1 Hz; b) 0,07Hz; c) 0,05Hz. Amostra: filme composto P(VDF-TrFE)/BT ($\phi=0,55$) preparado por WHP.

Analisando a figura 48 observamos que o método de preparação influencia fortemente na polarização ferroelétrica do material. Para as amostras preparadas por SC nas frações volumétricas $\phi=0,45$ e $0,55$, observa-se curvas de histerese atípicas com um grande “gap” entre o ponto final e inicial. Esta curva é explicada pela presença de polarizações parasitas devido a fatores intrínsecos da amostra, tais como: heterogeneidade, espaços vazios entre cargas e portadores; e armadilhas de elétrons na interface eletrodo-material. Conforme analisamos por MEV (capítulo 1, item 3.8) a microestrutura das amostras obtidas por SC é bastante heterogênea, e os resultados de densidade (capítulo 1, item 3.9), indicam a presença de bolhas de ar aprisionadas na microestrutura do material. Desta forma os resultados de P_r não devem ser considerados pois não representam a polarização do material. Apenas a curva para a fração $\phi=0,50$ representa a histerese do material. Pode-se constatar que a polarização remanescente do compósito preparado por SC ($P_r=2\mu\text{C}/\text{cm}^2$; $\phi=0,50$) é bem menor que a preparada por WHP ($P_r=13,7\mu\text{C}/\text{cm}^2$; $\phi=0,50$).

As amostras com $\phi=0,15$; $0,30$ e $0,40$ não puderam ser polarizadas porque os filmes romperam mesmo em tensões muito baixas.

Desta forma pode-se concluir que as amostras preparadas por SC não apresentam ferroeletricidade em função da microestrutura heterogênea e da presença de espaços vazios, conforme discutido no capítulo 1.

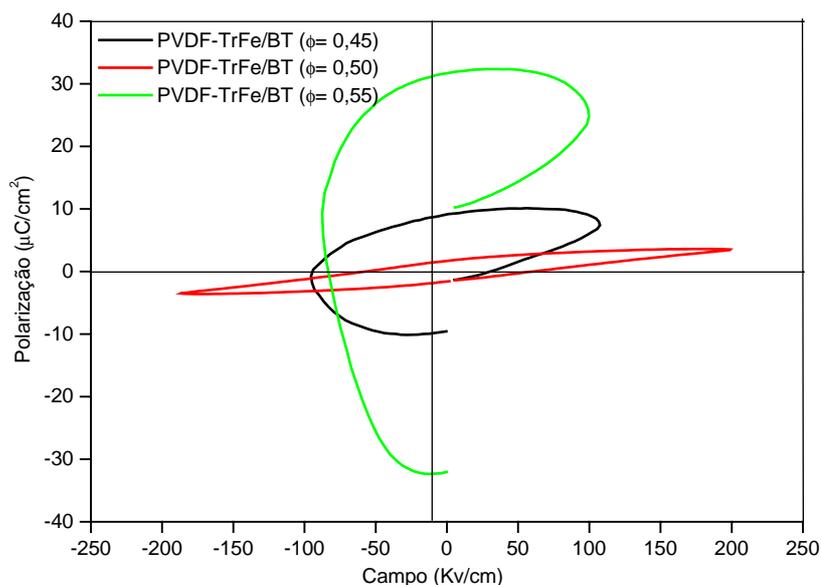


Figura 48: Curvas de Histerese P-E para filmes compostos preparados por SC com ϕ entre 0,45 e 0,55.

3.3. Influência do método SC e WHP na resistência elétrica dos filmes compostos: Curvas Tensão-Corrente.

Analisando as curvas V-I (figura 49) pode-se afirmar que os compostos apresentam alta resistência elétrica, mantendo praticamente constante a corrente elétrica com o aumento da tensão. Pode-se notar que todos os compostos preparados por SC, apresentaram picos de corrente para tensões mais elevadas, evidenciando a ruptura da amostra o que não ocorre com as amostras preparadas por WHP. Nota-se que as curvas V-I, referente a compostos com alto teor de cerâmica preparados por WHP, permanecem praticamente constante por todo o intervalo de tensão aplicado, não apresentando fugas de corrente.

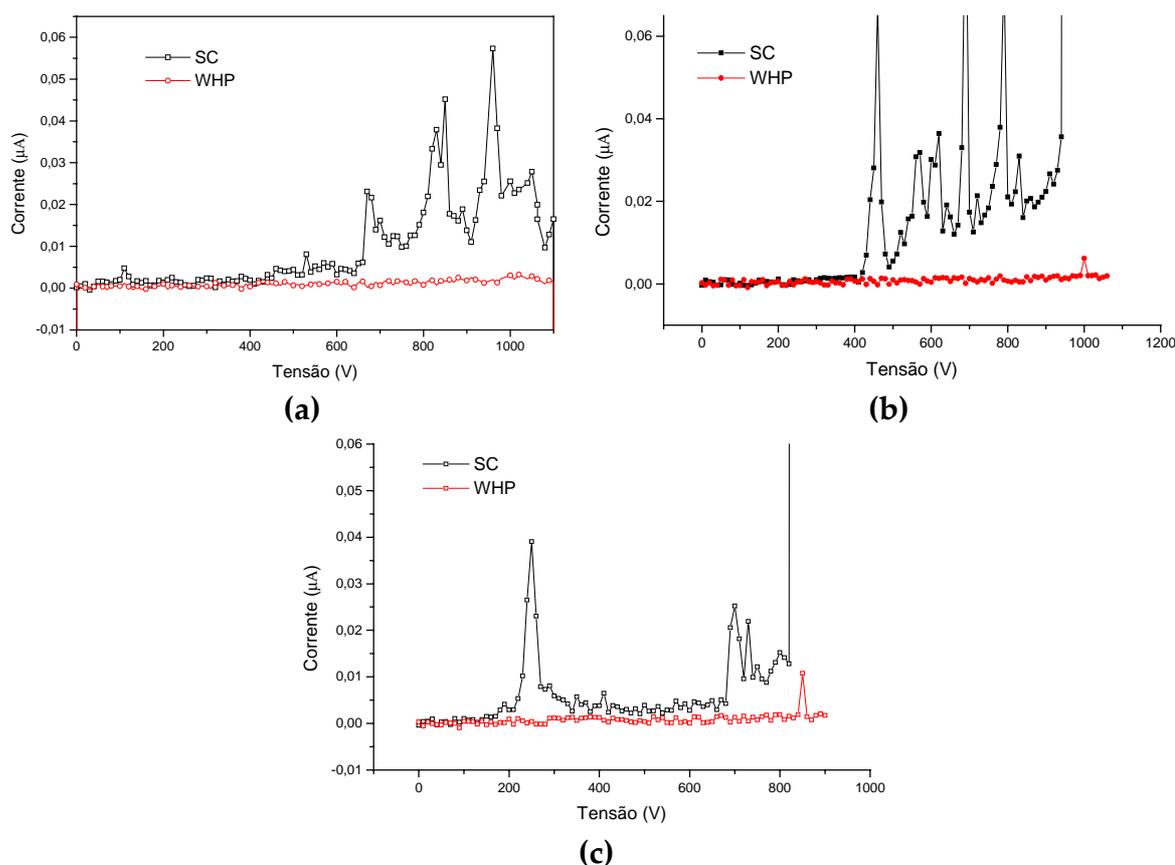


Figura 49: Curvas tensão x corrente de compostos PVDF-TrFE/BT pelo método de deposição em água e deposição em placa de vidro: (a) 55/45%, (b) 50/50% e (c) 45/55%.

3.4. Estudo da Piezoelectricidade dos filmes compostos P(VDF-TrFE) preparados por WHP.

O estudo das propriedades piezoelétricas foi conduzido para os compostos obtidos por WHP e resfriados lentamente sob pressão. Nestas amostras pode ser medido o valor da constante piezoelétrica d_{33} , utilizando um Piezo-Tester, da marca APC.

Para que um material ferroelétrico exiba piezoelectricidade é necessária a polarização DC do mesmo. O processo de polarização AC, discutido anteriormente, caracteriza a mobilidade dos dipolos ferroelétricos, fornecendo o campo necessário

para que ocorra o alinhamento dos dipolos. Como o movimento de parede de domínios ferroelétricos é um processo de grande inércia, faz-se necessário a polarização DC, por períodos prolongados. O aumento da temperatura também pode favorecer a polarização, já que aumenta a vibração nos planos cristalinos, tornando a estrutura de dipolos mais maleável.

A variação da temperatura durante o processo de polarização do compósito influencia na estabilidade dos portadores de carga. Estes, além de conduzirem as cargas elétricas no *bulk*, possuem um papel importante na compensação das cargas geradas pelo efeito piezoeletrico do material. A remoção destas cargas aprisionadas na microestrutura do material pode causar a perda irreversível da piezoeletricidade (ROLLIK, BAUER, GERHARD-MULTHAUPT, 1999). Ploss et al. (2000) aplicaram pulsos senoidais em compósitos PTCa/P(VDF-TrFE) durante vários minutos para carregar a interfase cerâmica-polímero. Sakamoto, Marin-Frank e Das-Gupta (2002) verificaram que a adição de pequenas quantidades de um semicondutor favorece a polarização do material e conseqüentemente as propriedades piezo-piroelétricas.

Desta forma, a polarização DC dos filmes de P(VDF-TrFE) empregou-se um período de 60 minutos, para garantir o carregamento da interface polímero-cerâmica, de cargas de compensação na fase cristalina e na fase polimérica (interface Maxwell-Wagner, MWI).

Filmes de P(VDF-TrFE) foram polarizados por campo DC de 25MV/m. Embora este campo seja inferior ao E_c (80MV/m) é esperado que o material assim polarizado exiba alguma piezoeletricidade. Analisando os resultados da tabela 8, em

amostras onde houve remoção do campo durante o resfriamento o d_{33} foi praticamente nulo. Este resultado é atribuído a destruição de cargas de compensação na interface lamela-fase amorfa (MWI) que são termicamente metaestáveis. Nota-se que o copolímero exibiu d_{33} quando o resfriamento de $T_p \rightarrow T_a$ ocorre com campo elétrico aplicado. A T_p acima de 100°C favorece a polarização do copolímero P(VDF-TrFE).

Tabela 8: d_{33} em função da temperatura de polarização de filmes de P(VDF-TrFE). Campo aplicado – $E_p = 25\text{MV/m}$; tempo de polarização – $t_p = 60\text{min}$.

Temperatura de polarização, T_p (°C)	d_{33} (pC/N +/-0,8)	$T_p \rightarrow T_{ambiente}$ com E_p
30	-1,2	Sim
60	-2,1	Sim
80	-6,0	Sim
100	-19,0	Sim
115	-18,1	Sim
130	-19,6	Sim
130	-1,1	Não

Na polarização DC dos filmes compósitos a temperaturas entre 95-100°C, o campo elétrico foi aplicado quando a amostra atingiu equilíbrio térmico. Após o período de 60 minutos o aquecimento foi desligado e o campo elétrico somente foi removido quando as amostras atingiram a temperatura ambiente.

Analisando a figura 50 pode-se verificar que o aumento da concentração de cerâmica diminui o valor nominal de d_{33} . Em compósitos com $\phi=0,5$ a constante piezoelétrica é próxima a zero. Considerando que o copolímero P(VDF-TrFE) apresenta coeficiente piezoelétrico negativo e o BT positivo, uma fase atua anulando

a piezoelectricidade da outra. Entre os compósitos os filmes com $\phi=0,10$ foram o que apresentaram maior valor de d_{33} ($-15,5\text{pC/N}$).

Outro aspecto relevante é a influência da espessura do filme no campo de polarização. Para filmes com espessura entre 30 a $60\mu\text{m}$, o campo máximo atingido sem provocar o rompimento da amostra foi de 15MV/m . No entanto, esse campo fica abaixo do menor campo coercitivo medido ($15,5\text{MV/m}$ para o compósito com $\phi=0,50$). Houve a necessidade de construir um molde que permitisse o controle da espessura durante a prensagem do material, já que, principalmente em compósitos com baixa fração volumétrica de cerâmica, ocorre o escoamento do compósito fluído na prensagem, diminuindo a espessura do material.

O molde desenvolvido consiste de uma folha de capton® recortada no centro. As espessuras dos compósitos prensados no molde foram de 90 a $100\mu\text{m}$. Para garantir que a pressão fosse aplicada efetivamente sobre o compósito, o volume do mesmo deve ser superior ao volume interno do molde.

Os filmes mais espessos suportaram o campo elétrico de 25MV/m permitindo a polarização DC e conseqüentemente a atividade piezoelétrica dos mesmos.

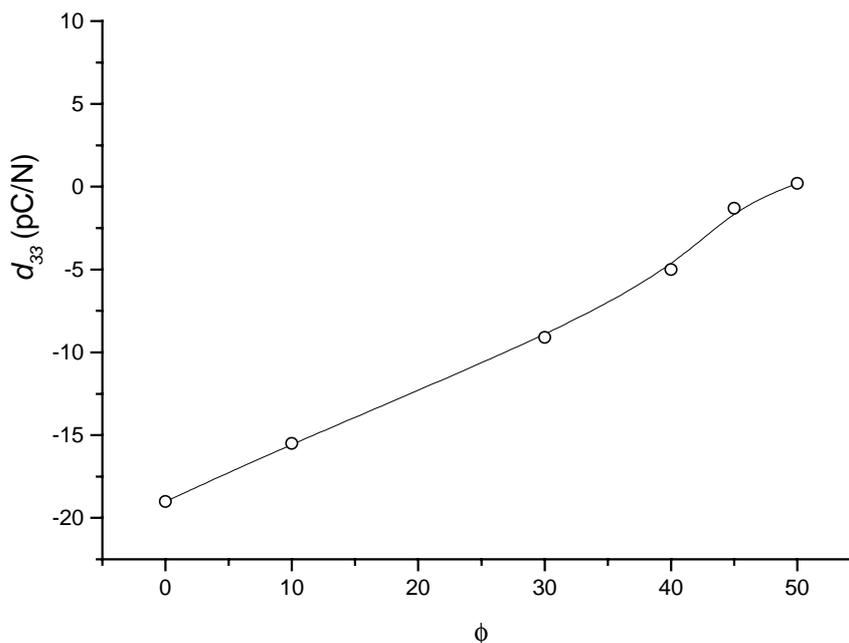


Figura 50: Variação do coeficiente piezoelétrico d_{33} em função da fração volumétrica em cerâmica de compósitos P(VDF-TrFE).

Para aumentar a atividade piezoelétrica de compósitos PZT/P(VDF-TrFE), Chan, Ng e Choy (1999), polarizaram a fase cerâmica e polimérica em direções opostas, obtendo assim um compósito de grande atividade piezoelétrica. O procedimento utilizado por estes autores, consiste em polarizar o compósito numa temperatura acima da T_c do copolímero e resfriar a amostra com o campo ligado (35MV/m). Em seguida, o compósito é aquecido a 50°C e um campo de magnitude menor (10MV/m), suficiente apenas para polarizar a fase cerâmica é aplicado em direção oposta.

Este procedimento é útil apenas em compósitos onde a cerâmica e o polímero apresentam T_c distantes. No nosso caso, como vimos no item 3.1 deste capítulo a transição de Curie de ambas os componentes, ocorrem na mesma temperatura, impossibilitando o emprego do procedimento descrito acima.

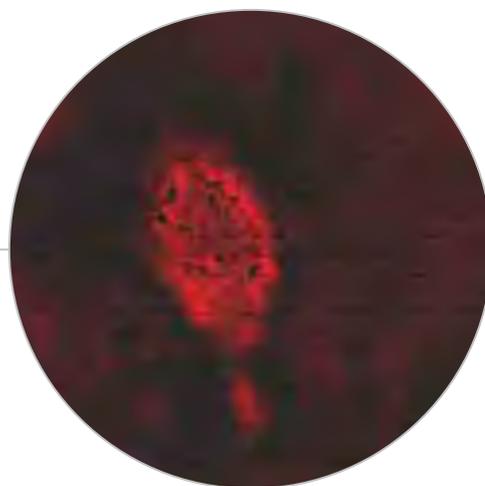
4. CONCLUSÕES PARCIAIS

- O copolímero prensado a quente e resfriado lentamente apresenta transição de fases ferroelétrica – paraelétrica e exibiram piezoeletricidade após a polarização DC.
- As temperaturas de Curie para o BT e para o P(VDF-TrFE) ocorrem entre 134 a 143°C, sendo muito próximas a temperatura de fusão do material. Este fato impossibilita a polarização DC da fase polimérica e cerâmica em direções opostas.
- A adição de BT aumenta a constante dielétrica do compósito, sendo o compósito P(VDF-TrFE)/BT com $\phi=0,55$ o que apresentou maior constante dielétrica relativa ($\epsilon'=78$).
- O método WHP favorece a polarização ferroelétrica. Sendo o compósito (VDF-TrFE)/BT com $\phi=0,55$ o que apresentou o maior valor de P_r (16,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).
- Compósitos obtidos por WHP e resfriados lentamente após a prensagem exibiram propriedades piezoelétricas após polarização DC. Para compósitos com $\phi=0,10$ o $d_{33} = -15,5$ pC/N, e com $\phi=0,50$, o d_{33} é próximo a zero.

Capítulo 3:

Biocompatibilidade de Compósitos

P(VDF-TrFE)/BT: Testes *In Vitro*



1.REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Os Biomateriais

A necessidade de substituir tecidos vivos destruídos, lesados ou comprometidos têm conduzido inúmeras pesquisas no mundo todo, convergindo médicos, biomédicos, dentistas, farmacêuticos, químicos, biólogos, físicos, entre outros, no estudo de materiais chamados de biomateriais, tal como suas interações com organismos vivos.

Biomateriais são materiais de origem natural ou sintética que são usados para direcionar, suplementar ou até mesmo substituir funções de tecidos vivos (BLACK, 1999). Quando estes materiais evocam mínima reação biológica são considerados *biocompatíveis*.

A **biocompatibilidade** é a característica de um material que quando usado em aplicações específicas, desenvolve respostas adequadas dos sistemas hospedeiros. A **bioatividade** de um material está relacionada a labilidade do mesmo, ou seja, a tendência de se ligar quimicamente aos tecidos adjacentes.

A escolha de um biomaterial envolve uma criteriosa avaliação do mesmo. Deve-se observar possíveis alterações fisiológicas e teciduais provocadas pelo material implantado, tal como os requisitos clínicos necessários para a aplicação desejada. Por exemplo, a reabilitação dentária por implantes possui características especiais por estar na boca (fluidos bucais), passando pela mucosa, periodonto e fixando em osso subjacente. A dissipação das forças oclusais no tecido mole e osso inclui o aspecto funcional, aliado a complexidade das condições ambientais (químicas e mecânicas) (MISCH, 2000).

No vasto campo dos biomateriais podemos encontrar inúmeros materiais avaliáveis. No entanto, neste trabalho, vamos direcionar as discussões para o tema *biomateriais empregado no tratamento ósseo*, mais especificamente, no campo da odontologia.

1.2 Reação Celular ao implante.

A reação mais comum do organismo para com um material estranho é expulsá-lo. Quando há ligação entre material-tecido não ocorre a eliminação do mesmo. Materiais particulados ou fluídos são digeridos por células gigantes, os macrófagos, e então eliminados. A resposta celular está relacionada ao processo de cura de uma lesão, onde o implante representa um fator adicional.

Uma típica resposta tecidual é primeiramente o surgimento de leucócitos polinucleados na região do implante, e posteriormente, a presença de macrófagos.

No entanto, caso o implante seja quimicamente ou fisicamente inerte ao tecido, pode não haver a presença de células gigantes e ao invés disto, uma fina camada de colágeno encapsula o implante. A presença de células gigantes muitas vezes está relacionada a processos inflamatórios. Todo material implantado induz a processos inflamatórios no início. Porém caso o material implantado seja incompatível com o tecido hospedeiro provocando irritação no mesmo, a inflamação torna-se aguda.

Em geral é muito difícil avaliar a resposta tecidual devido a ampla variação nos protocolos de experimentação utilizados. O grau de resposta tecidual varia de acordo com as naturezas físicas e químicas do implante (BLACK, 1999). A maioria dos metais provoca severas reações teciduais, devido a labilidade dos metais em relação a reações de oxidação (metal oxidado - estado energético mais baixo). As cerâmicas, tais como TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e $BaTiO_3$, provocam reações teciduais mínimas - formação de uma camada encapsulando o implante.

Os polímeros são considerados inertes aos tecidos, mas por outro lado, a presença de monômeros pode invocar reações teciduais adversas. Portanto, de certa forma, o grau de polimerização está relacionado com a biocompatibilidade.

1.3 Reparo ósseo.

A formação de osso novo nos seres humanos é controlada pela ação de dois eventos principais: o crescimento normal, que acontece durante toda a vida até cerca de 48-50 anos, e o crescimento induzido, provocado por uma fratura.

Eventos moleculares e celulares que ocorrem em resposta a um complexo equilíbrio de estímulos locais e sistêmicos agem na geração, manutenção e reparo do tecido ósseo (DEE et al., 1996). Deste modo a formação de osso ocorre de três maneiras distintas: osteogênese, osteocondução e osteoindução (GLOWACHI; SPECTOR; DAVIES, 1991).

A osteogênese, macroscopicamente falando, é a formação do osso pela transferência ou recolocação de osteoblastos viáveis, que atuam sintetizando osso em novos sítios. Por exemplo, os osteócitos são osteoblastos que migraram para a matriz óssea, mantendo a viabilidade do tecido.

Na osteocondução inicialmente é formado um material como uma malha onde vão crescer vasos e osteoblastos que migram das regiões de osteotomia ou fratura óssea. A osteocondução é principalmente ativa em traumas ósseos.

Na osteoindução células não esqueléticas desmineralizadas são diferenciadas em células mineralizadas e estruturadas através de estímulos indutivos (hormônios). Por exemplo, o osso desmineralizado ou imaturo é um material osteoindutivo, e desde que haja estímulo ocorre mineralização.

1.4 Osteogênese estimulada por Piezoelectricidade.

A influência de fenômenos elétricos nos processos biológicos do tecido ósseo tem sido intensamente pesquisada nos últimos anos. O estudo das propriedades

biofísicas do osso permitiu o desenvolvimento de tratamentos eficazes na cura de patologias e/ou distúrbios ósseos através da indução do processo de osteogênese.

As interações eletromecânicas agem regulando a proliferação, diferenciação e função celular. As fontes de energia elétrica residem intrinsecamente dentro do osso (potenciais de repouso), podendo resultar do esforço aplicado principalmente nas células do colágeno, que agem como transdutores para converter a energia mecânica em elétrica, gerando assim potenciais de repouso na faixa de microvolts. As diferenças de potencial dependem da viabilidade celular e do esforço mecânico aplicado.

A piezoelectricidade, ou seja, a capacidade de converter energia mecânica em elétrica e vice-versa, foi observada em diversos componentes extracelulares do osso, particularmente no colágeno (FUKADA; TAKAMATSU; YASUDA, 1975). O biopolímero do colágeno é constituído de unidades tropocolágenas. A carga real dessa macromolécula é positiva, isto porque a região da cabeça da unidade do tropocolágeno é mais positiva em relação a cauda. As unidades de tropocolágeno são associadas em fibrilas, fibras e feixes.

O significado biológico da piezoelectricidade constitui a parte mais importante dos fenômenos elétricos que regulam a atividade das células formadoras de osso. O resultado final de deformações mecânicas repetidas e de contrações musculares são pulsos de corrente elétrica que induz uma seqüência de fenômenos bioquímicos, causando uma série modificações na permeabilidade da membrana celular, e na síntese de adenosina monofosfato cíclico (AMP cíclico). Com aumento da corrente

elétrica a membrana torna-se mais permeável ao AMP, diminuindo assim o nível de AMP intracelular e desencadeando o processo de síntese de DNA e divisão celular (JONHSON; MORGAN; PERMAN, 1972).

A seguir iremos tratar detalhadamente o Periodonto, os problemas e as soluções encontradas para tratamento de patologias e osteointegração de implantes no osso alveolar.

1.5 O Periodonto e suas Funções

O periodonto pode ser classificado quanto a sua funcionalidade em **periodonto de fixação** e **periodonto de proteção**. O periodonto de proteção compreende o tecido conjuntivo da gengiva. O periodonto de fixação compreende o cimento, o osso alveolar e o ligamento periodontal (FIGUEIREDO; PARRA, 2002). O periodonto de fixação é fundamental para a garantir sustentação e estabilidade aos dentes permitindo a mobilidade dentária.

O ligamento periodontal é um tecido conjuntivo frouxo supra alveolar que circunda as raízes dos dentes unindo o cimento radicular ao osso alveolar (figura 51). Apresenta espessura em torno de 0,25mm.

O tecido conjuntivo predominante no ligamento periodontal é composto de 60% de fibras colágenas, 35% de vasos, nervos e matriz e 5% de fibroblastos. As células diferenciadas presentes são: osteoblastos (localizadas nas superfícies ósseas do ligamento são particularmente ativas), fibroblatos (células comuns em tecidos

conjuntivos, responsáveis pela síntese de fibras), cementoblastos (revestem a porção do cemento voltada para o ligamento), osteoclastos (células multinucleadas responsáveis pela reabsorção de osso) e fibroclastos (células mononucleadas parecidas com os fibroblastos responsáveis pela reabsorção de fibrilas durante a renovação fisiológica do ligamento periodontal).

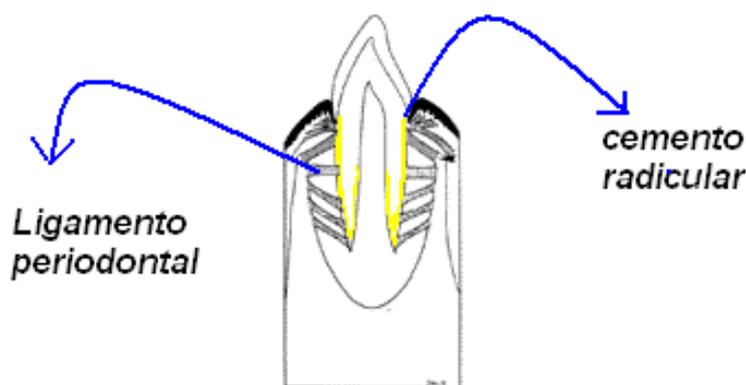


Figura 51: Representação do ligamento periodontal.

O tecido conjuntivo do periodonto é rico em fibras com as mais variadas funções, das quais podem-se destacar as fibras colágenas que predominam no tecido conjuntivo gengival e constituem o mais essencial componente do periodonto. As fibras elásticas, presentes no tecido conjuntivo da gengiva, e do ligamento periodontal são altamente vascularizadas. Os grupos de fibras presentes no ligamento gengival e ligamento periodontal estão representados na figura 52. Em adicional, ligamento periodontal é abundante em fibras nervosas sensoriais capazes de transmitir sensações táteis, de pressão e dor.

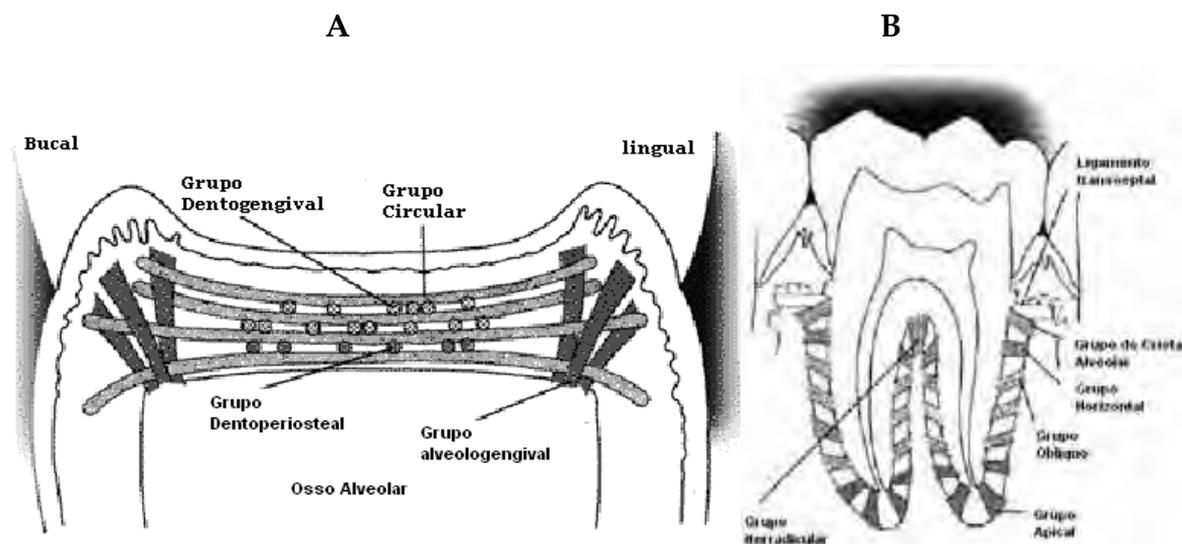


Figura 52: Fibras do ligamento gengival (2A), e fibras do ligamento periodontal (2B), (FIGUEIREDO e PARRA, 2002)

O suprimento sanguíneo gengival é responsável pela viabilidade celular deste tecido, também sendo particularmente importante nos processos de cicatrização do periodonto.

Dentre as funções desempenhadas pelo ligamento periodontal destaca-se a função física, formadora, sensorial, nutritiva e homeostática.

O ligamento periodontal é responsável pela sustentação dos dentes. Quando um dente se movimenta o resultado de forças que atuam sobre ele durante a mastigação, faz com que o espaço periodôntico seja estreitado e o ligamento seja comprimido. Outras regiões do espaço periodôntico serão distendidas e alargadas. As fibras colágenas dos ligamentos atuam como amortecedores. As fibras colágenas podem ser distendidas quando um dente é girado excessivamente.

O ligamento periodontal transmite forças oclusais para o osso absorvendo boa parte dos choques. Quando uma força axial (compressão) é aplicada sobre os dentes, existe uma tendência ao deslocamento da raiz para dentro do alvéolo, as fibras

oblíquas alteram sua forma ondulada, assumindo uma extensão máxima, sustentando a maior parte da força axial impactante.

Quantidades inadequadas de volume ósseo são causas comuns para a não osteointegração de implantes dentários (LEKHOLM, et al., 1986). Consideráveis esforços tem sido realizados no desenvolvimento de técnicas e biomateriais para aumentar o volume ósseo no sentido de promover aumento de área óssea em contato com o implante (HAMMERLE, et al., 2002).

1.6 Metodologias empregadas para aumentar o volume ósseo

Atualmente quatro métodos são utilizados para promover a osteointegração de implantes dentários aumentando as taxas de formação óssea e aumento do volume ósseo no local do implante:

- Osteoindução pelo uso apropriado de fatores de crescimento (REDDI; WEINTROUB; MUTHUKUMARAN, 1987) .
- Osteocondução: um material enxertado funciona como um hospedeiro para a nova formação óssea (BURCHARDT, 1983).
- Osteogênese induzida: uma fratura é provocada cirurgicamente e os dois fragmentos são lentamente unidos.

- Regeneração Tecidual Guiada (GTR): pela ação de uma membrana (barreira), permite a manutenção de um espaço para ser preenchido com osso (DAHLIN, et al., 1988; DAHLIN; ANDERSSON; LINDE, 1991; HAMMERLE, et al., 1996).

Entre estas técnicas a regeneração tecidual guiada (GTR) tem mostrado os melhores resultados para preencher defeitos em implantes periodontais (NYMAN, et al., 1990; HAMMERLE, et al., 1998; SIMION, et al., 2001). Os resultados significativos popularizaram a técnica GTR, de forma que, atualmente é uma prática clínica comumente aplicada em vários países.

1.7 Regeneração Tecidual Guiada (GTR)

Durante a última década o uso de GTR agregou consideráveis melhorias no tratamento de defeitos ósseos. Os implantes dentários foram os primeiros beneficiários por esta técnica.

A GTR foi desenvolvida por Dahlin et al. (1988) para regenerar defeitos ósseos localizados . A cura por GTR envolve todos os passos da neo-formação óssea: o uso de uma barreira mecânica (membrana) cria um espaço protegido formando um **coágulo sanguíneo; células osteoprogenitoras** invadem este espaço; a reabsorção do coágulo se dá preferencialmente pelas células **osteoprogenitoras em diferenciação**, pois o espaço protegido evita a competição das células dos tecidos moles adjacentes; os **osteoblastos** se justapõem na matriz extracelular formada principalmente por

tecido conectivo, o qual após a mineralização forma o **osso novo** (FRIEDMANN, et al., 2002).

Pacientes com implantes dentários apresentando problemas de dimensões buco-palatal (fenestrações) foram tratados com membrana bioabsorvível Resolut[®] (MAYFIELD, et al., 1997). Entre os 17 implantes tratados com GTR, 14 exibiram cobertura completa do osso alveolar, e apenas 3 implantes não foram totalmente recobertos por osso. Os resultados obtidos por Mayfield et al. (1997) demonstraram um significativo aumento da neo-formação óssea marginal ao peri-implante. Em outro trabalho, Dahlin et al. (1991), utilizou com sucesso a técnica de GTR para implantes fenestrados utilizando membranas de PTFE. Nestes estudos os autores concluíram que a GTR aumenta a formação óssea ao redor do implante, e que o periósteo, por si só, não é capaz de promover a osteointegração de implantes de titânio.

Buser et al. (1996), estudaram a evolução da formação óssea pela técnica de GTR em implantes periodontais. O conjunto de 12 implantes estudados foram osteointegrados com sucesso. Buser conclui que o emprego de membrana de PTFE (GoreTex) promove uma reação tecidual favorecendo a regeneração óssea no local do implante com formação de osso duro.

Dahlin et al. (1998) utilizou o recobrimento com membranas de PTFE sobre implantes periodontais tipo rosca-soquete. Os resultados após 7 meses evidenciaram a regeneração tecidual guiada sobre os implantes com a formação de tecido fibroso.

As membranas de PTFE associadas com preenchimentos de biovidros também foram empregadas com sucesso no tratamento de furcações molares (YUKNA, et al., 2001).

Até o final da década de noventa, a grande maioria dos trabalhos relatados na literatura empregando GTR, foram para membranas de teflon (e-PTFE – politetrafluoretileno expandido). No entanto, as membranas de teflon apresentam uma desvantagem: a necessidade de um segundo procedimento cirúrgico para a retirada do material, já que o teflon não é reabsorvido pelo organismo. Para suprir esta deficiência membranas reabsorvíveis tem sido desenvolvidas. Estudos *in vitro* e *in vivo* demonstraram resultados animadores para membranas de celulose alcalina (NOVAES; NOVAES, 1992; NOVAES; NOVAES, 1993; SALATA, et al., 2001), de colágeno (BROCARD, et al., 2000; BRUNEL, et al., 2001; BUNYARATAVEJ e WANG, 2001; CARPIO, et al., 2000; FRIEDMANN, et al., 2002; HAMMERLE, et al., 2001) e de ácido poliláctico e ácido poliglicólico (KIKUCHI, et al., 2004; MAYFIELD et al, 1998; ROSEN e REYNOLDS, 2001;).

Utilizadas como barreira de GTR em implantes transmucosais a membrana de colágeno Bio-Gide® regenerou 95% de defeitos com até 3mm (HAMMERLE; LANG, 2001). Nestes trabalhos, e na revisão publicado por Bunyaratavej e Wang (2001), os resultados de regeneração óssea utilizando membranas de colágeno são comparáveis aos encontrados para barreiras não absorvíveis de PTFE. O desenvolvimento de ligações cruzadas no colágeno contribui para o retardo no tempo de degradação do colágeno e aumento da taxa de regeneração tecidual (BUNYARATAVEJ e WANG, 2001). Estes avanços contribuíram para o uso disseminado de membranas de

colágeno em periodontia, já que a reabsorção do material diminui o número de intervenções cirúrgicas no paciente.

Os compósitos foram introduzidos no estudo de GTR com a finalidade de minimizar os efeitos do meio fisiológico em membranas reabsorvíveis, já que vários estudos citaram problemas de colapso e rompimento de membranas reabsorvíveis antes de se completar o processo de regeneração. Ignatius et al. (2001), demonstrou que em 28 semanas no ambiente fisiológico, a membrana reabsorvível de poli(ácido-láctico), sofre degradações e suas propriedades mecânicas acabam comprometendo as funções necessárias para GTR. Enquanto que o compósito poli(ácido-láctico)/trifosfato de cálcio apresentou propriedades mecânicas constantes nas primeiras 8 semanas, e não houve comprometimento das propriedades mecânicas até a 28ª semana.

Kikuchi et al. (2000), aplicou membranas de compósito trifosfato de cálcio/poli(ácido-láctico-ácido-glicólico-caprolactona), TCP/PLCL, em defeitos ósseos na mandíbula e tibia, obtendo reparo ósseo após 12 semanas. Em outro trabalho Kikuchi et al. (2004), demonstrou que o compósito TCP/PLCL mantém a termoplaticidade e a resistência mecânica sob ambiente fisiológico após 12 semanas. Neste trabalho, Kikuchi também verificou a propriedade de auto-regulação do pH no ambiente onde o compósito é inserido contribuindo para o aumento do tempo de biodegradação.

Compósitos poli(ácido-láctico)/osso desmineralizado seco foram utilizados com sucesso no tratamento de 9 pacientes com implantes fenestrados, o quais foram completamente recobertos com osso viável (ROSEN; REYNOLDS, 2001).

O osso natural por ser osteocondutivo tem sido empregado com sucesso em preenchimentos ósseos, e também como espaçador em GTR. Friedmann et al. (2002) utilizou com sucesso osso bovino mineral em conjunto com uma barreira reabsorvível de colágeno (Ossix™) para promover aumento de osso da mandíbula.

Pode-se perceber que vários estudos foram conduzidos em regeneração óssea guiada, obtendo na maioria dos casos a regeneração e aumento de volume ósseo independente da membrana ser reabsorvível ou não. Nos trabalhos denominados Case-Series que reportam implantes em humanos, observa-se que a osteointegração do implante ocorreu após um período mínimo de 7 meses, conforme a revisão publicada por Hammerle, Jung E Feloutzis (2002). Apesar deste período ser inferior ao necessário para que o processo de osteogênese ocorra espontaneamente, é importante que materiais candidatos a GTR possam desencadear e acelerar os processos celulares no sentido de diminuir o período de regeneração óssea.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Citotoxicidade in vitro segundo norma ASTM F895-84

A metodologia utilizada na avaliação do potencial citotóxico foi a ASTM F895-84. Esta metodologia é usada para avaliar o potencial citotóxico de novos materiais e formulações, sendo apropriada para materiais de vários formatos. Este método utiliza linhagem celular NCTC clone 929 de tecido conjuntivo de camundongo (CCL1 ATCC-USA). Utiliza-se esta linhagem celular devido suas ótimas características, e também devido a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

O meio de cultura líquido é preparado pela solução de MEM (Meio Essencial Mínimo), L-glutamina, soro bovino e antibióticos. As células são multiplicadas no meio de cultura líquido durante 48 horas. O meio de cultura líquido é substituído por agar vermelho neutro, que permite a solidificação. A amostra é colocada sobre o novo meio de cultura e incubado por 24 horas. Caso a amostra libere componentes tóxicos, estes poderão difundir no meio de cultura formando um gradiente de concentração de células afetadas. A área corada que contém células vivas indica o

índice de zona (IZ), que é proporcional a área não corada pelo corante vital. As observações são realizadas em microscópio óptico (200X). OS índices IZ são obtidos pela comparação do controle negativo, que contem material atóxico (USP Negative Control Plastic) e do controle positivo, que contém material totalmente tóxico (fenol).

Os testes de citotoxicidade foram realizados no Instituto “Adolfo Lutz” em São Paulo. Foi submetido ao teste a amostra de PVDF-TrFE/BT $\phi=0,10$.

2.2 Biocompatibilidade in vitro

Os testes de biocompatibilidade *in vitro* foram realizados pelos pesquisadores Dr. Márcio Beloti, e o Prof. Dr. Adalberto Luis Rosa, no Departamento de Cirurgia Oral e Maxilofacial e Periodontia da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – FORP, Universidade de São Paulo.

2.2.1 – Cultura de células..

Células de osso alveolar humano foram utilizadas neste experimento, tendo aprovação do Comitê de Ética da FORP. Para diferenciação osteoblástica as células foram cultivadas em meio de cultura mínimo com modificação α , suplementado com 10% de soro fetal bovino (Gibco, Grand Island, NY, USA), 50 μ g/mL de gentamicina (Gibco), 0,3 μ g/mL fungizona (Gibco), dexametazona 10⁻⁷M (Sigma, St Louis, MO, USA), 5 μ g/L de ácido ascórbico (Gibco) e 2,16g/L de β -glicerofosfato. Estas condições de cultura induzem a diferenciação osteoblástica (ROSA e BELOTI, 2003).

Durante o período de incubação as células foram mantidas a 37°C em uma atmosfera umidificada contendo 5% de CO₂ e 95% de ar sintético. O meio de cultura foi trocado a cada 48 horas.

2.2.2 – Montagem das placas de Cultura..

A placas de cultura é composta por 24 poços de poliestireno. Este material representa o ambiente ideal para o desenvolvimento da cultura de células. A fixação das membranas no fundo do poço é de fundamental importância para manter a estabilidade, e evitar flutuações da amostra durante a troca do meio de cultura. A fixação foi obtida pela colagem das membranas em lamínulas de vidro e colocação das mesmas nos poços da placa.

As células ósseas cultivadas foram depositadas sobre as membranas de controle (teflon comercial) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT, na concentração de 2×10^4 células por poço. Antes da fixação das membranas nas placas, as mesmas foram esterilizadas por óxido de etileno.

2.2.3 Eventos Celulares.

Adesão celular, proliferação celular, viabilidade e morfologia celular, conteúdo de proteína total e atividade de fosfatase alcalina (ALP) são parâmetros fundamentais para o estudo da biocompatibilidade e bioatividade *in vitro*. Estes parâmetros foram determinados segundo a metodologia descrita por Rosa e Beloti (2003) e Xavier et al. (2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Testes de biocompatibilidade estabelecem critérios de aprovação e reprovação para controle de material implantado em organismos. Nestes testes, parâmetros de estudos das interações do organismo e do material são avaliados, objetivando graduar as respostas, tanto do hospedeiro quanto do material, estabelecendo um critério de tolerância com mínimo risco ao hospedeiro.

A *International Organization for Standardization (ISO)*, por cerca de dez anos, reuniu trabalhos num documento conhecido como ISO 10993 – *Biological Evaluation of Medical Devices*. Este documento consiste num conjunto de normas para avaliação de dispositivos e materiais de uso médico.

Na comunidade europeia, a partir de 1998, todo dispositivo de uso médico comercializado deve estar em conformidade com a ISO 10993. No ano de 1995, a agência norte-americana *Food and Drug Administration*, apresentou o memorando

#G95-1, que estabelece regras específicas para o uso da norma ISO 10993 no mercado norte-americano.

No Brasil a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), que controla a comercialização de dispositivos empregados na área médica, estabeleceu em 2000 um conjunto de normas NBR-ISO específicas, que aos poucos, vem incorporando as recomendações da ISO 10993.

Como vimos, a avaliação de um biomaterial deve passar por estudos de biocompatibilidade, e sempre que possível, empregar testes padronizados, ou de confiabilidade reconhecida. Neste trabalho, a citotoxicidade de membranas do compósito P(VDF-TrFE)/BT foi avaliada *in vitro* utilizando o protocolo F895-84 - American Society for Testing and Materials (ASTM), e testes de biocompatibilidade *in vitro* empregando culturas de células de tecidos ósseos humano, foram conduzidos.

Nos cap. 1 e 2 empregamos o termo “filme” para designar as amostras empregadas na caracterização estrutural e elétrica. Neste capítulo, as amostras do compósito P(VDF-TrFE)/BT serão chamadas de “membranas” considerando que este termo é mais conhecido por dentistas e médicos.

3.1 ASTM F895-84 (modificada): Avaliação do potencial de citotoxicidade *in vitro*.

A avaliação do potencial citotóxico consiste num dos protocolos fundamentais para implantação de materiais em organismos vivos. Os ensaios empregados na avaliação citotóxica da membrana de P(VDF-TrFE)/BT 90/10 % em volume ($\phi=0,10$), foram realizados na Seção de Culturas Celulares do Instituto Adolfo Lutz (IAL), em São Paulo, sob supervisão da Dra. Áurea Silveira Cruz.

Os resultados são obtidos pela comparação dos índices de zona da membrana com índices do controle negativo (discos de papel atóxico) e positivo (fragmento de látex tóxico). A porcentagem de células degenerada indica o índice de zona (IZ), que é proporcional a área não corada pelo corante vital. A norma ASTM F895-84, estabelece os critérios, listados na tabela 9, para classificação do potencial de citotoxicidade *in vitro* em relação ao IZ. O índice de zona é observado por Microscópio óptico, utilizando aumento de 200X.

Tabela 9: Classificação do parâmetro IZ segundo a norma ASTM F895-84

IZ	Descrição	Classificação
0	Nenhuma zona sob e ao redor da amostra	Nenhuma
1	Alguma alteração ou degeneração celular sob a amostra	Fraca
2	Zona limitada sob a amostra	Leve
3	Zona entre 0,5 a 1,0 cm ao redor da amostra	Moderada
4	Zona maior que 1,0 cm ao redor da amostra	Severa

Conforme pode ser verificado analisando a tabela 10, a membrana do compósito PVDF-TrFE/BT $\phi=10$, apresentou IZ igual a 0 em todas as placas. Desta forma, pode-se concluir que a referida membrana não apresentou efeito tóxico para a linhagem celular utilizada (NCTC clone 929).

Tabela 10: Resultados de IZ obtidos na leitura das placas de culturas celulares em quadruplicatas.

Material	Índices de Zona nas Placas de Culturas Celulares			
	Nº1	Nº2	Nº3	Nº4
PVDF-TrFE/BT ($\phi=0,10$)	0	0	0	0
Controle Negativo	0	0	0	0
Controle Positivo	4	4	4	4

A toxicidade de um material está associada aos produtos liberados em sua biodegradação (partículas, fragmentos e íons). Metais de alto peso atômico são particularmente tóxicos aos organismos (Pb, Hg, Cd, entre outros). Outro aspecto importante é o nível de solubilidade e transferência do produto. Sabe-se que os íons Ti^{+4} e Cr^{+6} reagem localmente em baixas concentrações, enquanto o Co^{+2} , Ni^{+2} podem permanecer dissolvidos e circular nos fluidos corporais. (MISCH, 2000). A degradação de metais, no ambiente biológico, é devido a processos de oxidação devido a agressividade do meio fisiológico.

Dentro desta ótica, acredita-se que a membrana do compósito P(VDF-TrFE)/BT não sofra degradação, mesmo se implantado por períodos prolongados. O processo de prensagem garante que mesmo as partículas de BT superficiais estejam

protegidas por uma fina camada de P(VDF-TrFE), conforme evidenciamos por microscopia de força atômica. A resina do copolímero, produzida pela Elf-Atochem, é indicada para proteção de superfícies expostas a ambientes altamente oxidantes, dada a estabilidade química deste material.

3.2 Biocompatibilidade de membranas do compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (não piezoelétrico).

Os testes de biocompatibilidade foram realizados com a contribuição do pesquisador Dr. Márcio M. Beloti e supervisionados pelo Prof. Dr. Adalberto L. Rosa, nas dependências do Departamento de Cirurgia Oral e Maxilofacial e Periodontia da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – FORP, Universidade de São Paulo.

Nos experimentos de biocompatibilidade, foram empregadas membranas de P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$, obtidas pelo método WHP com resfriamento lento. As membranas com cerca de 90 μ m de espessura foram divididas em dois lotes:

- Membranas não polarizadas: Lote M;
- Membranas polarizadas: $E_p = 20\text{MV/m}$; $T_p = 100^\circ\text{C}$; $t_p = 30\text{min}$: Lote MP.

Utilizou-se como controle membranas comerciais de e-PTFE, marca Bionnovation (Bauru, SP). Lote: C. O controle da cultura é o poço de Poliestireno (PS).

Os experimentos foram realizados em quintuplicatas. A seguir são apresentados os resultados médios de cada parâmetro avaliado. Os experimentos empregaram osteoblastos humanos incubados conforme os procedimentos descritos em Materiais e Métodos.

3.2.1 Adesão Celular

A adesão celular nas membranas M e MP, ao final de 24 horas, é maior que para a membrana C, indicando que o evento é afetado pela presença da membrana M e MP (¹: $p=0,001$), sendo na seguinte ordem: $C < M = MP$.

Estes dados estão representados na figura 53.

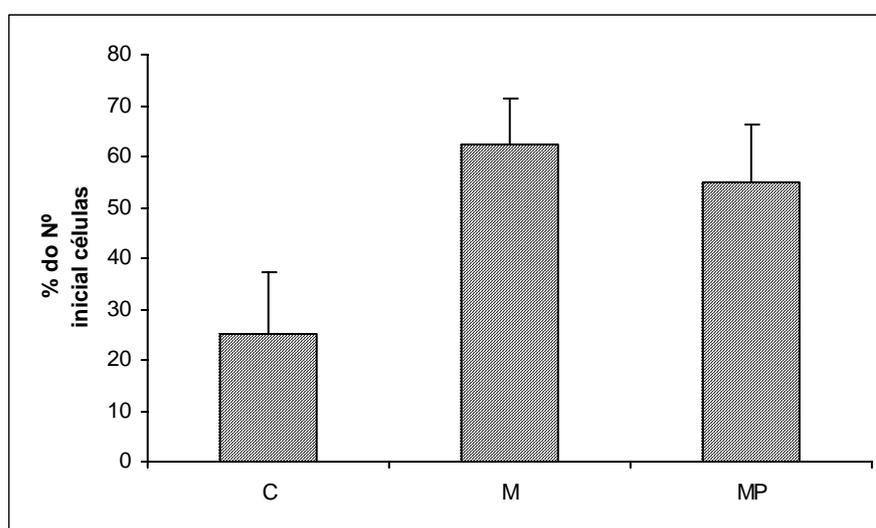


Figura 53: Adesão de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósitos P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), expressa como porcentagem de células aderidas em relação ao número de células inicialmente plaqueado ($2,0 \times 10^4$), ao final de 24 horas.

¹ANOVA: ANalysis Of VAriance. É uma tabela que permite analisar a variância de dados entre grupos.

seqüência de eventos envolvendo adesão, proliferação e expressão do fenótipo

(DELIGIANNI, et al., 2001). Desta maneira a adesão celular é um evento primordial e determinante para o progresso da osteogênese, seja no reparo ósseo, ou na osteointegração de implantes.

A adesão celular num material, é mediada por receptores da membrana celular, que interagem com proteínas responsáveis pela ligação entre célula-material. A adesão celular pode ser aumentada por proteínas que mimetizam a matriz extracelular (ECM). As proteínas ECM possuem capacidade reconhecida de regular a adesão celular (ANSELME, 2000). Fibronectina, laminina e vitronectina são as ECM mais conhecidas.

Neste estudo, evidenciamos que a adesão de osteoblastos nas membranas M e MP é, em média, 2 vezes maior se comparadas com as membranas C. Embora desconhecemos se a fibronectina presente no soro se liga preferencialmente à superfície da membrana M e MP, Klee et al. (2003) demonstraram que a adesão celular é induzida pela fibronectina ligada covalentemente à superfície do polímero PVDF com superfície modificada. A fibronectina é constituída de duas subunidades similares (α e β), unidas por 2 pontes de enxofre ligadas às carboxilas do a.a. terminal (BLAS, 2004) – figura 54. A ligação com o substrato se dá pela quebra das pontes de enxofre e formação de novas ligações covalentes.



Figura 54: Sítios de ligação da fibronectina (Blass, 2004).

Desta forma, a adesão por fibronectina é afetada pelo ambiente químico. Pelo que notamos no modelo proposto por Klee et al. (2001), a ligação fibronectina-PVDF se dá por reações de substituição nucleofílicas, seguida de eliminação. Logo, considerando a estrutura molecular do P(VDF-TrFE) $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2)\text{-}$, e do PTFE $-(\text{CF}_2\text{-CF}_2)\text{-}$, pode-se dizer que o ataque nucleofílico da fibronectina seguido da eliminação do próton H^+ , no caso do P(VDF-TrFE) e de F^- , no caso do PTFE, fornece produtos de eliminação mais estáveis para o substrato de P(VDF-TrFE).

Embora as considerações acima sejam meramente especulativas, um fino controle dos íons presentes no soro durante a incubação, poderia fornecer evidências sobre os mecanismos de adesão célula-membrana.

A diferença na adesão de osteoblastos entre as membranas testadas também poderia ser relacionada com as topografias das superfícies. No entanto, não acreditamos que a topografia seja determinante na adesão celular, considerando que experimentos semelhantes, não verificaram qualquer relação entre a topografia e a adesão celular (XAVIER, 2003).

Nenhuma diferença estatística foi denotada na adesão sobre as membranas M e MP. Estas membranas possuem a mesma composição e o mesmo ambiente

químico. Apesar da membrana MP ter sido polarizada este fato não afetou a adesão celular, a qual parece estar relacionada somente ao ambiente químico da superfície.

3.2.2 Proliferação Celular

A proliferação celular sobre as membranas M e MP foi aumentada em relação à membrana C (ANOVA: $p=0,026$), na seguinte forma $C < M = MP$. Este evento é tempo-dependente, sendo maior ao final de 10 dias do que ao final de 1 dia. Estes dados estão representados na figura 55.

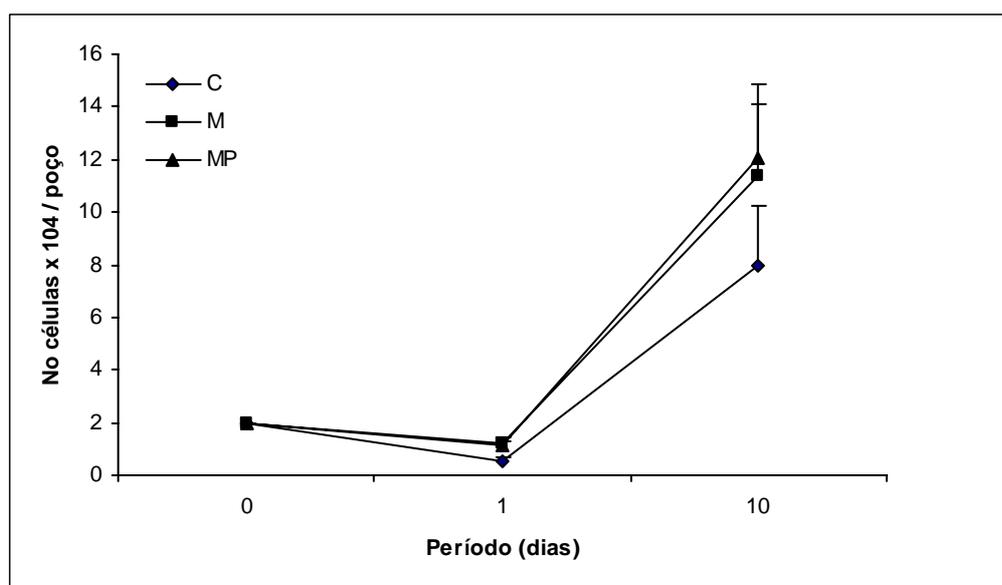


Figura 55: Proliferação de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), avaliada aos 0, 1 e 10 dias.

A queda da proliferação celular ao final de 1 dia pode ser relacionada à progressão da diferenciação dos osteoblastos, assim como relatado por Owen et al. (1990) e Beloti (2003) em sua dissertação de mestrado.

O maior número de células proliferadas sobre as membranas MP e M em relação à membrana C, ao final de 10 dias, está relacionado ao número de células inicialmente aderidas, e também a maior taxa de proliferação observada entre 1 e 10 dias. Como a diferença na inclinação das retas de crescimento populacional é pequena, acredita-se que a maior proliferação encontrada para M e MP seja fundamentalmente devida ao evento de adesão dos osteoblastos.

Aqui, novamente, o efeito da polarização das membranas não afetou os resultados de proliferação celular.

3.2.3 Viabilidade Celular

A viabilidade celular dos osteoblastos não foi afetada sobre as membranas C, M, e MP (ANOVA: $p=0,133$) e também não sofreu alteração em relação ao período de cultura (ANOVA: $p=0,479$). Estes dados estão representados na figura 56.

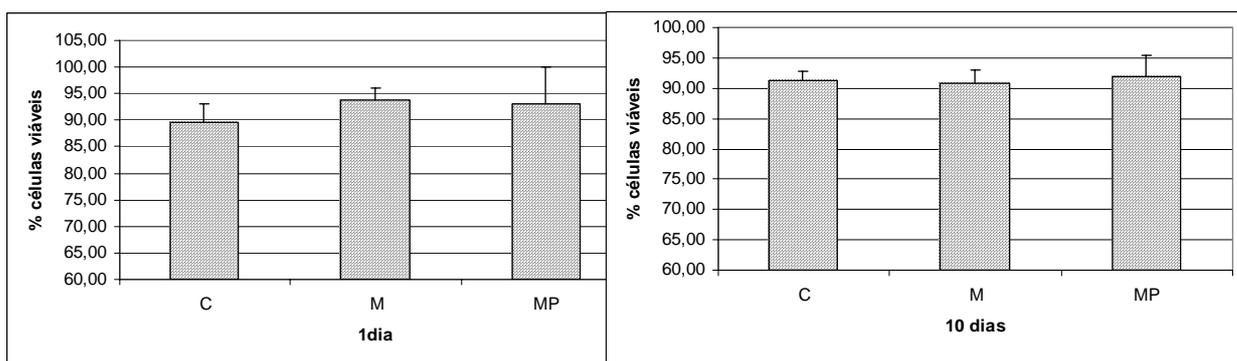


Figura 56: Viabilidade de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), expressa em porcentagem de células viáveis aos 1 e 10 dias.

A toxicidade do meio pode provocar alterações morfológicas nas células diminuindo a viabilidade das células encubadas.

Analisando a figura 56, nota-se que a viabilidade celular não é alterada em função da membrana ou do tempo, sendo estatisticamente igual a viabilidade do grupo PS - placa (poliestireno) - ou seja, 90,24 ($\pm 1,90$)%, para 1 dia e 92,15 ($\pm 1,90$)%, para 10 dias, de células viáveis. Estes resultados indicam que as membranas não apresentaram efeito tóxico sobre a cultura de osteoblastos, concordando com o teste de citotoxicidade em cultura de células de camundongo (cap. 3 ítem 3.1).

3.2.4 Conteúdo de proteína total (CPT)

O conteúdo de proteína total foi afetado significativamente pela presença das membranas M e MP (ANOVA: $p=0,0001$), sendo da seguinte maneira: $C < M = MP$. O conteúdo de proteína total foi um evento tempo-dependente (ANOVA: $p=0,013$) na seguinte ordem: em 14 dias o CPT é estatisticamente igual a 21 dias, sendo menor em 7 dias - (7 dias $<$ 14 dias = 21 dias).

Estes dados estão representados na figura 57.

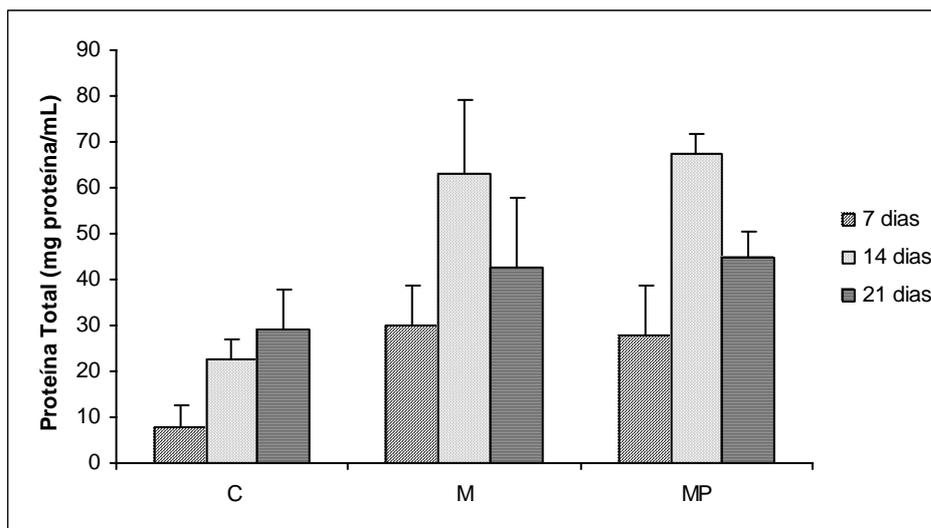


Figura 57: Conteúdo de proteína total produzido por osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), aos 7, 14 e 21 dias.

3.2.5 Atividade ALP.

A atividade ALP foi afetada pelo tempo de cultura (ANOVA: $p=0,03$) da seguinte maneira: 7 dias = 21 dias < 14 dias. A atividade ALP foi afetada pelas membranas M e MP (ANOVA: $p=0,0001$), aos 7 e 14 dias, da seguinte maneira: C < M = MP. Aos 21 dias C = M = MP

Estes dados estão representados na figura 58.

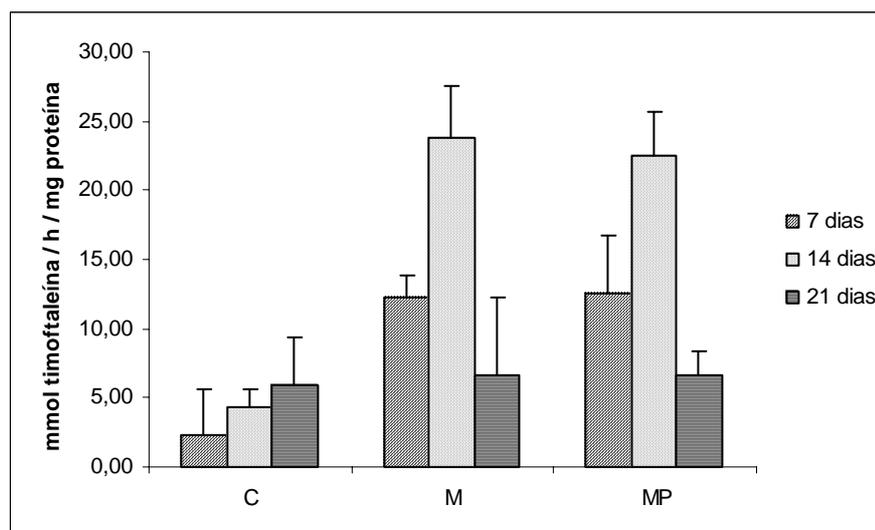


Figura 58: Atividade de ALP de osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ (M) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ polarizado (MP), aos 7, 14 e 21 dias.

Os resultados mostraram que o total de proteína produzida e a atividade da fosfatase alcalina aumentam na presença da membrana M e MP em comparação com a membrana comercial. Em todos os períodos avaliados, o conteúdo total de proteína é maior para as membranas M e MP, indicando que o compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ aumenta a atividade de síntese dos osteoblastos.

O conteúdo de proteína total e a atividade de ALP foram estatisticamente iguais para as membranas M e MP, indicando que não houve qualquer evento celular eletroestimulado.

A atividade de síntese de células pode ser afetada pela rugosidade da superfície. Martin et al. (1995) observaram que a produção de proteína é inibida em superfícies muito lisas.

A atividade da fosfatase alcalina também aumentou nas culturas que utilizaram M e MP em comparação com a membrana comercial. A atividade de ALP

atingiu um pico em 14 dias nas culturas com M e MP. Em culturas de células humanas existe correlação entre a atividade de ALP e a mineralização extracelular. Desta maneira, pode-se dizer que as membranas M e MP induziram o processo de mineralização. Este dado foi confirmado por microscopia óptica, figura 59, onde pode-se observar a formação de nódulo de mineralização sobre a membrana de P(VDF-TrFE)/BT. Na membrana comercial de teflon, não se observou a mineralização da matriz celular.

A formação de nódulos de mineralização é o evento final da osteogênese *in vitro*. Este importante resultado indica que as membranas M e MP podem aumentar a formação óssea em diversas situações clínicas. Como as membranas preparadas apresentam flexibilidade, biocompatibilidade *in vitro*, e não são permeáveis, poderiam ser boas alternativas para uso em regeneração tecidual guiada (GTR).

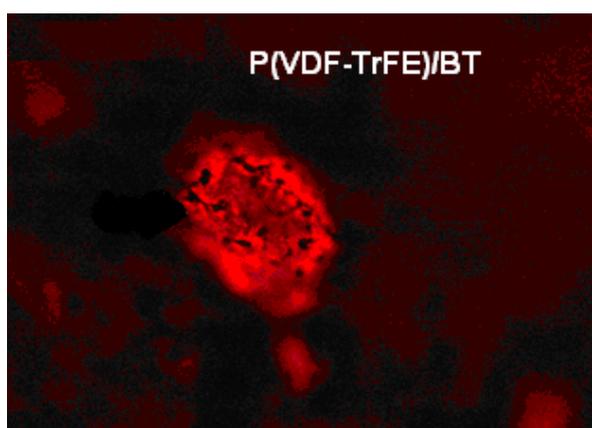


Figura 59: Fotomicrografia de membranas coradas por vermelho de alizarina. Objetiva: 10X.

3.3 Biocompatibilidade de membranas do compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (piezoelétrico).

Nos experimentos de biocompatibilidade, foram empregadas membranas de P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$, obtidas pelo método WHP com resfriamento lento. As membranas com cerca de 90 μ m de espessura foram divididas em dois lotes:

- Membranas não piezoelétricas: **Lote M2**;
- Membranas piezoelétricas: $E_p = 20\text{MV/m}$; $T_p = T_a$; $t_p = 30\text{min}$: **Lote MP2**. Estas membranas apresentam **atividade Piezoelétrica** (conforme Cap. 2 ítem 3.4).

Utilizou-se como controle membranas comerciais de e-PTFE, marca TEFGEN (LifeCore Inc. USA). **Lote C2**. O controle da cultura é o poço de Poliestireno (PS).

Os resultados de adesão celular, proliferação, viabilidade celular, conteúdo de proteína total e atividade de ALP não diferem muito do experimento anterior (que utilizou controle Bionnovation e membrana polarizada de P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$). Portanto os resultados foram listados na tabela 11, e ilustrados nas figuras 60 a 65.

Tabela 11: Eventos tempo-dependente e membrana-dependente em ensaios *in vitro*, utilizando osteoblastos humanos (segundo experimento).

Evento	Dependência da Membrana	Dependência do tempo
Adesão celular	C2 < M2 = MP2 (p=0,001)*	
Proliferação celular	C2 < M2 < MP2 (p=0,0001)	1dia < 7dias = 10dias (p=0,001)
Viabilidade celular	C2 = M2 = MP2 (p=0,481)	7dias = 10dias (p=0,618)
Conteúdo de Proteína Total	C2 = M2 = MP2 (p=0,07)	7 dias < 14dias < 21dias (p=0,001)
Atividade de ALP	C2 < M2 = MP2 (p=0,007)	21dias < 14dias = 7dias (p=0,001)

* A adesão celular no Controle (2º experimento) é menor que para o grupo do compósito não polarizado, sendo este último, estatisticamente igual ao grupo do compósito polarizado.

Entre os resultados na tabela 11, podemos notar que apenas os eventos de proliferação celular e atividade de ALP diferiram daquele primeiro experimento.

A proliferação celular do segundo experimento, foi dependente da membrana na seguinte ordem: C2<M2<MP2, indicando que ao final de 10 dias, a membrana piezoelétrica favoreceu a proliferação celular. Este resultado pode estar relacionado a um número de células pouco maior cultivadas sobre MP2 no período de 1 dia, quando inicia-se o processo de diferenciação osteoblástica. No entanto, como os resultados de eventos celulares relacionados à atividade de síntese, apresentaram o mesmo comportamento do primeiro experimento nada podemos dizer a respeito da eletroestimulação da osteogênese por efeitos piezoelétricos.

No entanto, assim como demonstrou o primeiro experimento, os resultados obtidos empregando C2, M2 e MP2 sugerem que o compósito possa induzir o processo de mineralização, pois foi observado a formação de nódulos de mineralização aos 21 dias (figura 60). A elucidação da possibilidade de alguma interação piezoelétrica entre membrana-célula seria de grande interesse científico, pois, embora várias modalidades clínicas utilizem efeito piezoelétrico na regeneração óssea, pouco se conhece dos efeitos de materiais piezoelétricos sobre células ósseas. Para tal, existe a necessidade de estimular *in vitro* a membrana piezoelétrica. Nesta ótica, poderia-se empregar a metodologia de estimulação por ultrassom proposta por Sant'Anna et al. (2004).

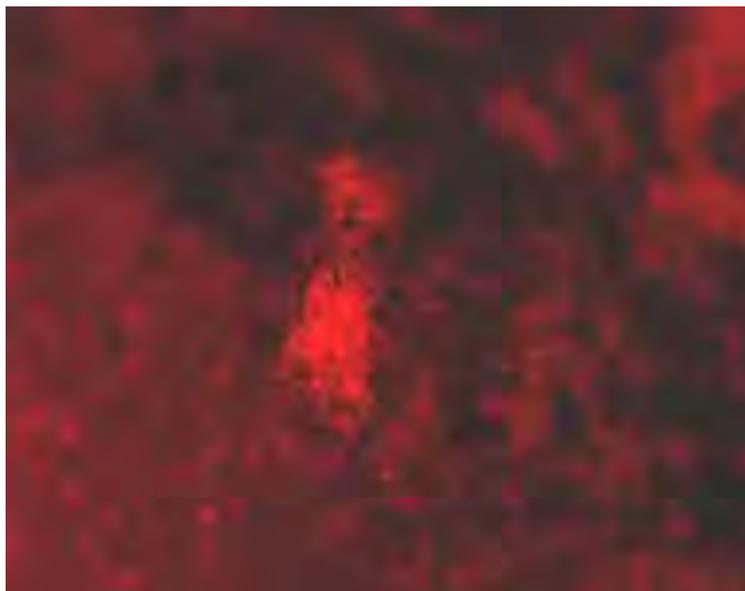


Figura 60: Fotomicrografia das membranas MP2 coradas por vermelho de alizarina. Objetiva: 10X.

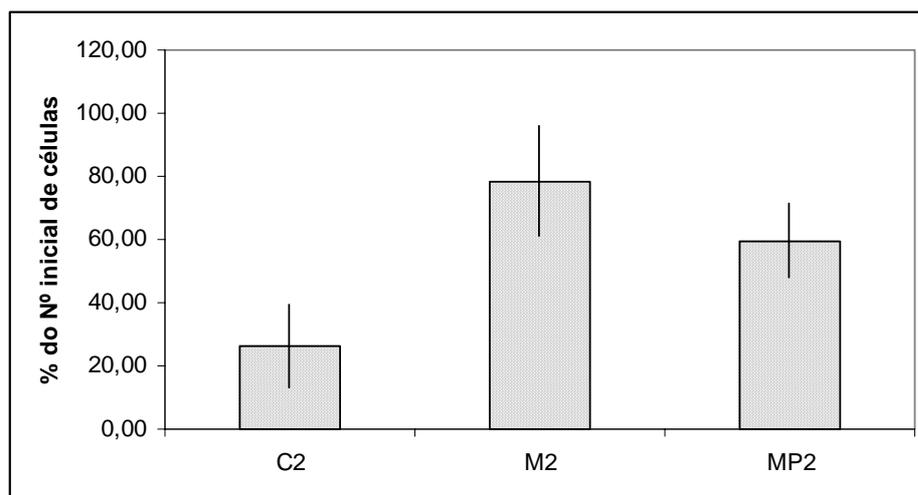


Figura 61: Adesão de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), expressa como porcentagem de células aderidas em relação ao número de células inicialmente plaqueado ($2,0 \times 10^4$), ao final de 24 horas.

Apesar da adesão celular no grupo M2 ser maior que MP2 (gráfico), estatisticamente são iguais já que pela análise de variância realizada por ANOVA o índice p foi maior que 0,01

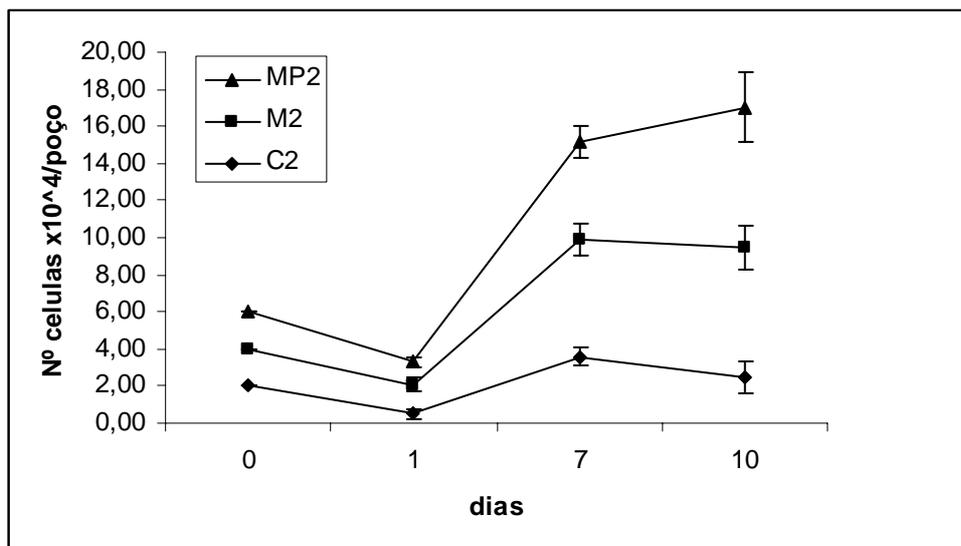


Figura 62: Proliferação de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), avaliada aos 0, 1, 7 e 10 dias.

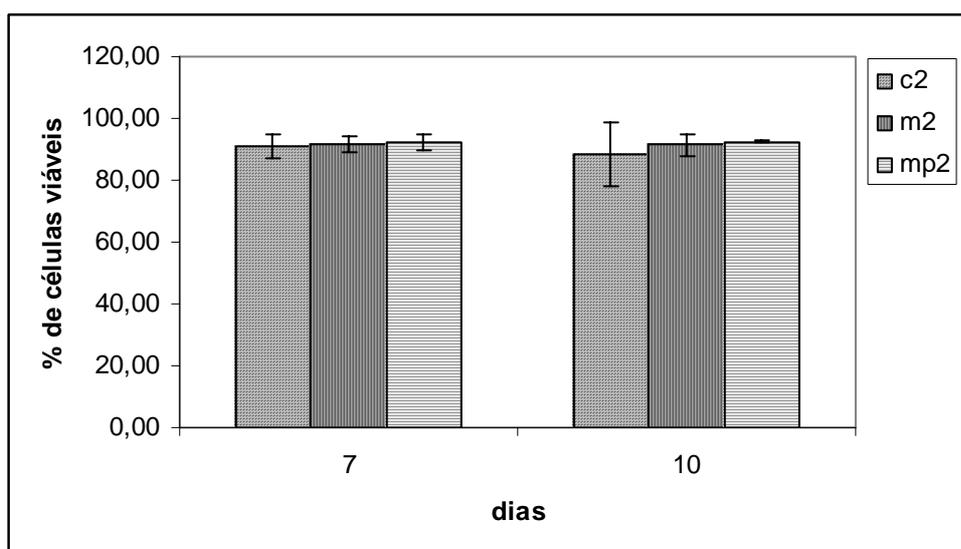


Figura 63: Viabilidade de osteoblastos humanos sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), expressa em porcentagem de células viáveis aos 1 e 10 dias.

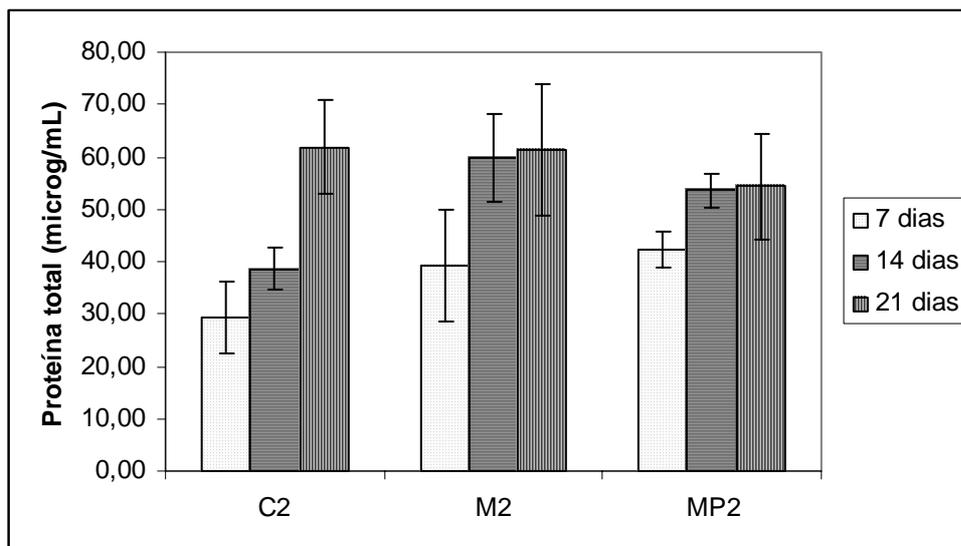


Figura 64: Conteúdo de proteína total produzido por osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), aos 7, 14 e 21 dias.

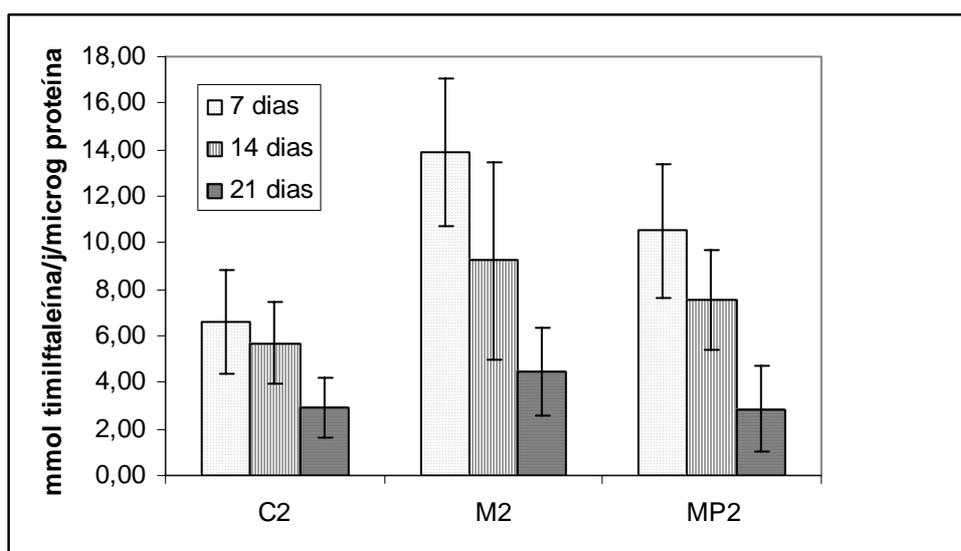


Figura 65: Atividade de ALP de osteoblastos humanos encubados sobre membrana comercial (C2), de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ (M2) e de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ polarizado (MP2), aos 7, 14 e 21 dias.

CONCLUSÕES

- O método de preparação WHP permitiu a obtenção de compósitos com superfícies lisas e microestrutura homogênea, com boa distribuição das partículas na matriz polimérica. Mesmo para compósitos com alto teor de cerâmica ($\phi=0,55$) a flexibilidade do compósito não foi comprometida.
- Compósitos obtidos por WHP e resfriados lentamente após a prensagem exibiram propriedades piezoelétricas após polarização DC.
- A membrana do compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ não apresentou efeito citotóxico em células de camundongo (NCTC clone 929).
- A membrana de compósito P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,50$ afetou a adesão celular, proliferação celular, conteúdo de proteína total e atividade ALP, indicando melhor biocompatibilidade *in vitro* quando comparada a membrana comercial de e-PTFE.
- Para as membranas P(VDF-TrFE)/BT $\phi=0,10$ e $\phi=0,50$, piezoelétricas ou não, induziram a formação de nódulos de mineralização, enquanto que nas membranas comerciais testadas não ocorre este evento. Desta maneira, estes compósitos podem ser uma alternativa para uso em Regeneração Tecidual Guiada (GTR).

REFERÊNCIAS

ALVES, N. **Estudo da polarização ferroelétrica no copolímero P(VDF-TrFE)**. 1992. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

ANSELME, K. Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 49, n. 2, p. 155-166, Feb. 2000.

ANSOURIAN, M. N. et al. Transducer for detecting fetal breathing movements using PVDF film. **Physiological Measurement**, v. 14, n. 3, p. 365-372, Aug. 1993.

BANNO, H. et al. Piezoelectric and acoustic properties of piezoelectric flexible composites. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 1987.

BAR-COHEN, Y. **Electroactive Polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges**. 2nd ed. Bellingham: SPIE, 2004. 816 p.

BASSETT, C. A. L.; MITCHELL, S. N.; GASTON, S. R. Pulsing electromagnetic field treatment in ununited fractures and failed arthrodeses. **Journal of The American Medical Association**, v. 247, n. 5, p. 623-628, 1982.

BATRA, A. K. et al. Studies on DTGS : PVDF composites for pyroelectric infrared detectors. **Integrated Ferroelectrics**, v. 63, p. 673-675, 2004.

BAUER, F. et al. Ferroelectric energy-conversion with PZT ceramics under shock loading. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 5/6, p. 268-271, 1980.

BELOTI, M. M. **TAK-778**: avaliação in vitro do potencial para induzir osteogênese e osseointegração de titânio. 2003. 94 f. Tese (Mestrado em Medicina) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

BERA, J.; SARKAR, D. Formation of BaTiO₃ from barium oxalate and TiO₂. **Journal of Electroceramics**, v. 11, n. 3, p. 131-137, Dec. 2003.

BHIMASANKARAM, T.; SURYANARAYANA, S. V.; PRASAD, G. Piezoelectric polymer composite materials. **Current Science**, v. 74, n. 11, June 1998.

BLACK, J. **Biological performance of materials**: fundamentals of biocompatibility. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1999. 463 p.

BLAS, Y. S. **Mecanismos fisiopatológicos del crecimiento de la hemorragia intracerebral**: estudio de marcadores biológicos de daño endotelial y de inflamación. 2004. 148 f. Tese (Doutorado em Medicina e Cirurgia) – Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2004.

BONFIELD, W. et al. Hydroxyapatite reinforced polyethylene - a mechanically compatible implant material for bone-replacement. **Biomaterials**, v. 2, n. 3, p. 185-186, 1981.

BRANAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. The adsorption of gas in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-320, 1938.

BRIGHTON, C. T. The treatment of non-unions with electricity. **Journal of Bone Joint Surgery American**, v. 63, n. 5, p. 847-851, June 1981a.

BRIGHTON, C. T. Treatment of nonunion of the tibia with constant direct current. **Journal of Trauma**, v. 21, n. 8, p. 189-195, Mar. 1981b.

BROADHURST, M. G. et al. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – a model. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, Oct. 1978.

BROCARD, D. et al. A multicenter report on 1,022 consecutively placed ITI implants a 7-year longitudinal study. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 15, n. 5, p. 691-700, Sept./Oct. 2000.

BRUNEL, G. et al. Bioabsorbable materials for guided bone regeneration prior to implant placement and 7-year follow-up: report of 14 cases. **Journal of Periodontol**, v. 72, n. 2, p. 257-264, Feb. 2001.

BUNYARATAVEJ, P.; WANG, H. L. Collagen membranes: A review. **Journal of Periodontology**, v. 72, n. 2, p. 215-229, Feb. 2001.

BURCHARDT, H. The biology of bone graft repair. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 174, p. 28-42, 1983.

BUSER, D. et al. Long-term stability of osseointegrated implants in bone regenerated with the membrane technique. **Clinical Oral Implant Research**, v. 7, n. 2, p. 175-183, June 1996.

BYUTNER, O. G.; SMITH, G. D. Conformation properties of poly(vinylidene fluoride). A quantum chemistry study of model compounds. **Macromolecules**, v. 32, n. 25, p. 8376-8382, Dec. 1999.

CALLEGARI, B.; BELANGERO, W. D. Análise da interface formada entre o polifluoreto de vinilideno (piezoelétrico e não peizoelétrico) e o tecido ósseo de ratos. **Acta Ortopédica Brasileira**, v. 12, n. 3, p. 160-166, jul./set. 2004.

CARPIO, L. et al. Guided bone regeneration around endosseous implants with anorganic bovine mineral. A randomized controlled trial comparing bioabsorbable versus non-resorbable barriers. **Journal of Periodontology**, v. 71, n. 11, p. 1743-1749, Nov. 2000.

CHAN, H. L. W.; CHEN, Y.; CHOY, C. L. Thermal hysteresis in the permittivity and polarization of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 composites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 3, n. 6, p. 800-805, Dec. 1996.

CHAN, H. L. W.; NG, P. K. L.; CHOY, C. L. Effect of poling procedure on the properties of lead zirconate titanate vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 20, p. 3029-3031, May 1999.

CHAN, H. L. W. et al. Pyroelectric and piezoelectric properties of lead titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 composites. **IEEE Transactions on Dielectrics And Electrical Insulation**, v. 5, n. 4, p. 505-512, Aug. 1998.

CHANGXING, C. et al. Improved piezoelectrics for hydrophone applications based on calcium-modified lead titanate/poly(vinylidene fluoride) composites. **Sensors and Actuators A**, v. 65, p. 76-85, 1998.

CHATTERJEE, S.; STOJANOVIC, B. D.; MAITI, H. S. Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 3, p. 702-710, Feb. 2003.

CHENG, L. P. Effect of temperature on the formation of microporous PVDF membranes by precipitation from 1-octanol/DMF/PVDF and water/DMF/PVDF system. **Macromolecules**, v. 32, p. 6668-6674, 1999.

CHEUNG, M. C.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Dielectric relaxation in barium titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene composites. **Ferroelectrics**, v. 264, n. 1/4, p. 1721-1726, 2001.

CHOY, S. H. et al. Study of 1-3 PZT fibre/epoxy composite force sensor. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 81, n. 4, p. 817-821, Sept. 2005.

CUI, C. et al. Improved piezoelectric ceramic/polymer composites for hydrophone applications. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1391-1392, 1997.

CUI, C. et al. Improved piezoelectrics for hydrophone applications based on calcium-modified lead titanate/poly(vinylidene fluoride) composites. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 65, p. 76-85, 1998.

DAHLIN, C.; ANDERSSON, L.; LINDE, A. Bone augmentation at fenestrated implants by an osteopromotive membrane technique. A controlled clinical study. **Clinical Oral Implant Research**, v. 2, p. 159-165, 1991.

DAHLIN, C. et al. Healing of bone defects by guided tissue regeneration. **Plastic and Reconstructive Surgery**, v. 81, n. 5, p. 672-677, May 1988.

DAHLIN, C. et al. Histological morphology of the e-PTFE/tissue interface in humans subjected to guided bone regeneration in conjunction with oral implant treatment. **Clinical Oral Implant Research**, v. 9, n. 2, p. 100-106, Apr. 1998.

DASGUPTA, D. K.; DOUGHTY, K. Polymer ceramic composite-materials with high dielectric-constants. **Thin Solid Films**, v. 158, n. 1, p. 93-105, Mar. 1988.

DAVIS, G. T. et al. Electric-field-induced phase-changes in poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 4998-5002, Oct. 1978.

DAVIS, G. T. et al. Structural and dielectric investigation on the nature of the transition in a co-polymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol-percent). **Macromolecules**, v. 15, n. 2, p. 329-333, Mar./Apr. 1982.

DEE, K. C. Conditions which promote mineralization at the bone-implant interface: a model in vitro study. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 209-215, Jan. 1996.

DELIGIANNI, D. D. et al. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. **Biomaterials**, v. 22, n. 11, p. 1241-1251, June 2001.

DIAS, C. J.; DASGUPTA, D. K. Hysteresis measurements on ferroelectric composites. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 10, p. 6317-6321, Nov. 1993.

DIAS, C. J.; DASGUPTA, D. K. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets. **IEEE Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**, v. 3, n. 5, p. 706-734, Oct. 1996.

DOLL, W. W.; LANDO, J. B. Polymorphism of poly[vinylidene fluoride]. 4. The structure of high-pressure-crystallized poly[vinylidene fluoride]. **Journal of Macromolecular Science-Physics**, v. B4, n. 4, p. 889-898, 1970.

DORNHOFFER, J. L. Dornhoffer ossicular replacement prosthesis. **Laryngoscope**, v. 109, n. 4, p. 678-679, Apr. 1999.

DURAN, P. et al. BaTiO₃ formation by thermal decomposition of a (BaTi)-citrate polyester resin in air. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 197-209, Jan. 2001.

EGUSA, S.; IWASAWA, N. Piezoelectric paints - preparation and application as built-in vibration sensors of structural-materials. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 6, p. 1667-1672, Mar. 1993.

EVANS, J. Ferroelectrics materials tutorial: what we are looking for? **Radiant Technologies**, 2002. Disponível em: <<http://www.ferroelectric testers.com/html/specs.html#tut>> . Acesso em: 13 ago. 2004.

FAN, G. N.; HUANGPU, L. X.; HE, X. G. Synthesis of single-crystal BaTiO₃ nanoparticles via a one-step sol-precipitation route. **Journal of Crystal Growth**, v. 279, n. 3/4, p. 489-493, June 2005.

FANG, T. T.; WU, M. S.; TSAI, J. D. C-13 NMR study of the solution chemistry of barium titanium citrate gels prepared using the Pechini process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2984-2988, Dec. 2002.

FIGUEIREDO, M. C.; PARRA, S. L. N. Aspectos normais da membrana periodontal e osso alveolar. **Medcenter**, 2002. Disponível em: <<http://www.odontologia.com.br>>. Acesso em: 25 ago. 2004.

FINE, E. G. et al. Improved nerve regeneration through piezoelectric vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer guidance channels. **Biomaterials**, v. 12, n. 8, p. 775-780, Oct. 1991.

FRIEDMANN, A. et al. Histological assessment of augmented jaw bone utilizing a new collagen barrier membrane compared to a standard barrier membrane to protect a granular bone substitute material. A randomized clinical trial. **Clinical Oral Implant Research**, v. 13, n. 6, p. 587-594, Dec. 2002.

FUKADA, E. New piezoelectric polymers. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 37, n. 5B, p. 2775-2780, May 1998.

FUKADA, E.; TAKASHIT, S. Piezoelectric effect in polarized poly (vinylidene fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 7, p. 960, 1969.

FUKADA, E.; TAKAMATSU, T.; YASUDA, I. Callus formation by electret. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 14, n. 12, p. 2079-2080, 1975.

FURUKAWA, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 24, n. 3, p. 375-394, June 1989.

FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E. Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric-field. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 2, p. 1135-1141, Feb. 1980.

FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 7, p. 4904-4912, July 1979.

FURUKAWA, T. et al. Ferroelectric behavior in the co-polymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 2, p. L109-L112, 1980.

FURUKAWA, T. et al. Ferroelectric phase-transition in a co-polymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. **Ferroelectrics**, v. 32, n. 1/4, p. 61-67, 1981.

GIMENES, R. et al. Composites PVDF-TrFE/BT used as bio-active membranes for enhancing bone regeneration. In: BAR-COHEN, Y. (Ed.). **Proceedings of SPIE: Smart Structures and Materials 2004: electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)**. Bellingham: SPIE, 2004. v. 5385, p. 539-547.

GLOWACHI, J.; SPECTOR, M.; DAVIES, J. E. **The bone-biomaterial interface**. Toronto: University of Toronto Press, 1991.

GOEL, M. Recent developments in electroceramics: MEMS applications for energy and environment. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1147-1154, Sept. 2004.

GOOVAERTS, H. G. et al. A comparative clinical-study of fetal phono-sensors and movement-sensors from Amsterdam, Cambridge and Edinburgh. **Journal of Biomedical Engineering**, v. 13, n. 6, p. 495-499, Nov. 1991.

GREGORIO JR., R.; BOTTA, M. M. Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 36, n. 3, p. 403-414, Feb. 1998.

GREGORIO JR., R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase contents and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, n. 5, p. 589-870, Apr. 1994.

GREGORIO, R.; CESTARI, M.; BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of beta-PVDF/PZT and beta-PVDF/BaTiO₃ composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 11, p. 2925-2930, June 1996.

GUILD, F. J.; BONFIELD, W. Predictive modeling of hydroxyapatite polyethylene composite. **Biomaterials**, v. 14, n. 13, p. 985-993, Oct. 1993.

HAMMERLE, C. H. F.; LANG, N. P. Single stage surgery combining transmucosal implant placement with guided bone regeneration and bioresorbable materials. **Clinical Oral Implant Research**, v. 12, n. 1, p. 9-18, Feb. 2001.

HAMMERLE, C. H. F.; JUNG, R. E.; FELOUTZIS, A. A systematic review of the survival of implants in bone sites augmented with barrier membranes (guided bone regeneration) in partially edentulous patients. **Journal of Clinical Periodontology**, v. 29, n. 3, p. 226-231, 2002.

HAMMERLE, C. H. F. et al. A novel model system for the study of experimental bone formation in humans. **Clinical Oral Implant Research**, v. 7, n. 1, p. 38-47, Mar. 1996.

HAMMERLE, C. H. F. et al. Successful bone formation at immediate transmucosal implants. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 13, n. 4, p. 522-530, July/Aug. 1998.

HARRISON, W. B.; LIU, S. T. Pyroelectric properties of flexible PZT composites. **Ferroelectrics**, v. 1/4, n. 27, p. 125-128, 1980.

HASEGAWA, R.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Molecular conformation and packing of poly(vinylidene fluoride) - stability of 3 crystalline forms and effect of high-pressure. **Polymer Journal**, v. 3, n. 5, p. 591-596, 1972.

HENCH, L. I.; ENTHRIDGE, E. **Biomaterials**: an interfacial approach. New York: Academic Press, 1982.

HENCH, L. L. Bioceramics - from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p. 1487-1510, July 1991.

HIGASHIHATA, Y.; YAGI, T.; SAKO, J. Piezoelectric properties and applications in the composite system of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer and PZT ceramics. **Ferroelectrics**, v. 68, p. 63-75, 1986.

HSIANG, H. I. et al. Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 15, p. 3809-3815, Mar. 2001.

HSU, C. C.; GEIL, P. H. Morphology-structure-property relationships in ultraquenched poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**, v. 56, n. 9, p. 2404-2411, Nov. 1984.

HSU, T. C.; GEIL, P. H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂). **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 4, p. 1219-1232, Apr. 1989.

HUANG, J. et al. Evaluation of Bioglass® and hydroxyapatite-reinforced polyethylene composites after aging in simulated body fluid. **Bioceramics**, v. 11, p. 165-168, 1998.

HWANG, U. Y.; PARK, H. S.; KOO, K. K. Low-temperature synthesis of fully crystallized spherical BaTiO₃ particles by the gel-sol method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 12, p. 2168-2174, Dec. 2004.

IGNATUS, A. A. et al. A composite polymer/tricalcium phosphate membrane for guided bone regeneration in maxillofacial surgery. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 58, n. 5, p. 564-569, Oct. 2001.

ISHII, F.; ODAJIMA, A.; OHIGASHI, H. Ferroelectric transition in vinylidene-trifluoroethylene copolymer studied by nuclear magnetic-resonance method. **Polymer Journal**, v. 15, n. 12, p. 875-882, 1983.

JOHNSON, G. S.; MORGAN, W. D.; PASTAN, I. Regulation of cell motility by cyclic AMP. **Nature**, v. 235, p. 54-56, Jan. 1972.

JONA, F.; SIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Pergamon, 1962. 402 p.

KARA, H. et al. Interpenetrating PZT/polymer composites for hydrophones: models and experiments. **Ferroelectrics**, v. 265, p. 317-332, 2001.

KARR, S. G. et al. Transducer system for the noninvasive recording of arterial-pressure contours. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 13, n. 5, p. 425-442, 1985.

KAWAI, H. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 7, p. 975-982, 1969.

KIKUCHI, M. et al. In vitro test and application of beta-tricalciumphosphate /poly-(lactide-glycolic acid-epsilon-caprolactone) composite. **Bioceramics Key Engineering Materials**, v. 192-1, p. 677-680, 2000.

KIKUCHI, M. et al. Development of guided bone regeneration membrane composed of β -tricalcium phosphate and poly(L-lactide-co-glycolide-co- ϵ -caprolactone) composites. **Biomaterials**, v. 25, n. 28, p. 5979-5986, Dec. 2004.

KLEE, D. et al. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) to improve the osteoblast adhesion. **Biomaterials**, v. 24, n. 21, p. 3663-3670, Sept. 2003.

KOBAYASHI, M.; TASHIRO, H.; TADOKORO, H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 8, n. 2, p. 158-171, Mar./Apr. 1975.

KOIZUMI, N.; HAIKAWA, N.; HABUKA, H. Dielectric behavior and ferroelectric transition of copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. **Ferroelectrics**, v. 57, n. 1/4, p. 99-119, 1984.

KRAFT, G. et al. Ambulatory recording of respiration. Preliminary experience with a piezoelectric transducer. **Journal of Ambulatory Monitoring**, v. 5, p. 79-83, 1992.

KWOK, K. W.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Lead Zirconate Titanate/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 1-3 composites for ultrasonic transducer applications. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 46, n. 3, p. 626-637, May 1999.

LAM, K. H. et al. Dielectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0-3 composites. **Microelectronic Engineering**, v. 66, n. 1/4, p. 792-797, Apr. 2003.

LANDO, J. B.; OLF, H. G.; PETERLIN, A. Nuclear magnetic resonance and x-ray determination of structure of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry**, v. 4, n. 4PA1, p. 941, 1966.

LAROCHE, G. et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial - from polymeric raw-material to monofilament vascular suture. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 12, p. 1525-1536, Dec. 1995a.

LAROCHE, G. et al. Polyvinylidene fluoride monofilament sutures - Can they be used safely for long-term anastomoses in the thoracic aorta. **Artificial Organs**, v. 19, n. 11, p. 1190-1199, Nov. 1995b.

LEE, M. H.; HALLIYAL, A.; NEWNHAM, R. E. Poling studies of piezoelectric composites prepared by coprecipitated PbTiO_3 powder. **Ferroelectrics**, v. 87, p. 71-80, 1988.

LEKHOLM, U. et al. Marginal tissue reactions at osseointegrated titanium fixtures (II). A cross-sectional retrospective study. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 15, n.1, p. 53-61, Feb. 1986.

LEVASSORT, F. et al. Effective electroelastic moduli of 3-3(0-3) piezocomposites. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 46, n. 4, p. 1028-1034, July 1999.

LEVASSORT, F. et al. Modeling of highly loaded 0-3 piezoelectric composites using a matrix method. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 45, n. 6, p. 1497-1505, Nov. 1998.

LI, J. C. et al. Geometry and electronic structure of PVDF/TrFE copolymer. **Synthetic Metals**, v. 135/136, p. 471-472, Apr. 2003.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**: Oxford classic text in the physical sciences. Oxford: Oxford University Press, 2001. 680 p.

LOVINGER, A. J. Crystallization and morphology of melt-solidified poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 18, n. 4, p. 793-809, 1980.

LOVINGER, A. J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. **Macromolecules**, v. 15, n. 1, p. 40-44, Jan./Feb. 1982a.

LOVINGER, A. J. et al. Crystalline forms in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol%). **Macromolecules**, v. 15, n. 2, p. 323-328, Mar./Apr. 1982b.

MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; SAKAMOTO, W. K. Study of pyroelectric activity of PZT/PVDF-HFP composite. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 469-473, 2003.

MARTIN, J. Y. et al. Effect of titanium surface-roughness on proliferation, differentiation, and protein-synthesis of human osteoblast-like cells (MG63). **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 3, p. 389-401, Mar. 1995.

MAYFIELD, L. et al. Guided bone regeneration in dental implant treatment using a bioabsorbable membrane. **Clinical Oral Implant Research**, v. 8, n. 1, p. 10-17, Fev. 1997.

MAYFIELD, L. et al. Clinical and radiographic evaluation following delivery of fixed reconstructions, at GBR treated titanium fixtures. **Clinical Oral Implant Research**, v. 9, n. 5, p. 292-302, Oct. 1998.

MAZUR, K. Polymer-ferroelectric ceramic composites. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap. 11, p. 539-610.

MIDURA, R. J. et al. Pulsed electromagnetic field treatments enhance the healing of fibular osteotomies. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 23, n. 5, p. 1035-1046, Sept. 2005.

MILLER, R. L.; RAISONI, J. Single-crystals of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 14, n. 12, p. 2325-2326, 1976.

MISCH, C. E. Biomateriais usados em implantes dentários. In: MISCH, C. E. **Implantes dentários contemporâneos**. 2. ed. São Paulo: Santos, 2000. cap. 20, p. 271-302.

MURPHY, C. E.; RICHARDSON, T.; ROBERTS, G. G. Thin-film pyroelectric inorganic organic composites. **Ferroelectrics**, v. 134, n. 1/4, p. 189-194, 1992.

NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. 895 p.

NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 5, p. 525-536, 1978.

NOVAES, A. B.; NOVAES, A. B. IMZ implants placed into extraction sockets in association with membrane therapy (Gengiflex) and porous hydroxyapatite: a case report. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 7, p. 536–540, 1992.

NOVAES, A. B.; NOVAES, A. B. Bone formation over a TiAl6V4 (IMZ) implant placed into an extraction socket in association with membrane therapy (Gengiflex). **Clinical Oral Implant Research**, v. 4, n. 2, p. 106–110, 1993.

NYMAN, S. R. et al. Bone regeneration adjacent to titanium implants using guided tissue regeneration. A report of 2 cases. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 5, n. 1, p. 9-14, 1990.

OHARA, Y. et al. PZT-polymer piezoelectric composites: a design for an acceleration sensor. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 36, n. 2, p. 121-126, Apr. 1993.

OR, S. W.; CHAN, H. L. W. Mode coupling in lead zirconate titanate/epoxy 1-3 piezocomposite rings. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 8, p. 4122-4129, Oct. 2001.

OSAKI, S.; ISHIDA, Y. Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 13, n. 6, p. 1071-1083, 1975.

OWEN, T. A. Progressive development of the rat osteoblast phenotype invitro - reciprocal relationships in expression of genes associated with osteoblast proliferation and differentiation during formation of the bone extracellular-matrix. **Journal of Cellular Physiology**, v. 143, n. 3, p. 420-430, June 1990.

PARDO, L.; MENDIOLA, J.; ALEMANY, C. Theoretical treatment of ferroelectric composites using Monte-Carlo calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 10, p. 5092-5097, Nov. 1988.

PLOSS, B.; PLOSS, B. Influence of poling and annealing on the nonlinear dielectric permittivity of PVDF-TrFE copolymers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 5, n. 1, p. 91-95, Feb. 1998.

PLOSS, B. et al. Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, n. 4, p. 517-522, Aug. 2000.

PREST, W. M.; LUCA, D. J. Formation of γ -phase from α -polymorphs and β -polymorphs of polyvinylidene fluoride. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 10, p. 5042-5047, Oct. 1978.

REDDI, A. H.; WEINTROUB, S.; MUTHUKUMARAN, N. Biologic principles of bone induction. **Orthopedic Clinics of North America**, v. 18, n. 2, p. 207-212, Apr. 1987.

RITTENMYER, K. et al. Piezoelectric 3-3 composites. **Ferroelectrics**, v. 41, n. 1/4, p. 323-329, 1982.

ROBERTSON, D.; COCHRAN, S. Experimental investigation of alternative pre-stress components for a 3-1 connectivity multilayer piezoelectric-polymer composite ultrasonic transducer. **Ultrasonics**, v. 40, n. 1/8, p. 913-919, May 2002.

ROLLIK, D.; BAUER, S.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Separate contributions to the pyroelectricity in poly(vinylidene fluoride) from the amorphous and crystalline phases, as well as from their interface. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 6, p. 3282-3288, Mar. 1999.

ROSA, A. L.; BELOTI, M. M. Rat bone marrow cell response to titanium and titanium alloy with different surface roughness. **Clinical Oral Implants Research**, v. 14, n. 1, p. 43-49, Feb. 2003.

ROSEN, P. S.; REYNOLDS, M. A. Guided bone regeneration for dehiscence and fenestration defects on implants using an absorbable polymer barrier. **Journal of Periodontology**, v. 72, n. 2, p. 250-256, Feb. 2001.

SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRENCH, P.; DASGUPTA, D. K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 100, n. 2/3, p. 165-174, Sept. 2002.

- SAKAMOTO, W. K.; SHIBATTA-KAGESAWA, S. T.; MELO, W. L. B. Voltage responsivity of pyroelectric sensor. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 77, n. 1, p. 28-33, Sept. 1999.
- SALATA, L. A. et al. In vitro and in vivo evaluation of e-PTFE and alkali-cellulose membranes for guided bone regeneration. **Clinical Oral Implants Research**. v. 12, n. 1, p. 62-68, Feb. 2001.
- SALLOWAY, A. J. et al. The active control of sound reflection-transmission coefficients using piezoelectric composite-materials. **Ferroelectrics**, v. 134, n. 1/4, p. 89-91, 1992.
- SALTZMAN, C.; LIGHTFOOT, A.; AMENDOLA, A. PEMF as treatment for delayed healing of foot and ankle arthrodesis. **Foot & Ankle International**, v. 25, n. 11, p. 771-773, Nov. 2004.
- SANT'ANNA, E. F. Effect of low intensity pulsed ultrasound and BMP-2 on rat bone marrow stromal cell gene expression. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 23 n. 3, p. 646-652, May 2005.
- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, jan./fev. 1993.
- SAVAKUS, H. P.; KLINKER, K. A.; NEWNHAM, R. E. PZT-epoxy piezoelectric transducers: a simplified fabrication procedure. **Materials Research Bulletin**, v. 16, n. 6, p. 677-680, June 1981.
- SHROUT, T. R.; SCHULZE, W. A.; BIGGERS, J. V. Simplified fabrication of PZT-polymer composites. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 1553-1559, 1979.
- SIMION, M. et al. Long-term evaluation of osseointegrated implants inserted at the time or after vertical ridge augmentation. A retrospective study on 123 implants with I-5 year follow-up. **Clinical Oral Implant Research**, v. 12, n. 1, p. 35-45, Fev. 2001.

SMITH, W. A.; AULD, B. A. Modeling 1-3 composite piezoelectrics - thickness-mode oscillations. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 38, n. 1, p. 40-47, Jan. 1991.

SONG, D. D.; YANG, D. C.; FENG, Z. L. Formation of beta-phase microcrystals from the melt of PVF₂-PMMA blends induced by quenching. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 1A, p. 57-64, Jan. 1990.

STARITA, A. et al. A system for foot load-transfer analysis for rehabilitative purposes. **Journal of Biomechanics**, v. 18, n. 7, p. 549-549, 1985.

STOJANOVIC, B. D. et al. Structure study of donor doped barium titanate prepared from citrate solutions. **Science of Sintering**, v. 36, n. 3, p. 179-188, Sept./Dec. 2004.

SU, X. T.; YAN, Q. Z.; GE, C. C. Recent developments of low-temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder. **Progress in Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 430-436, May 2005.

TAJITSU, Y. et al. Crystalline phase-transition in the co-polymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. **Applied Physics Letters**, v. 36, n. 4, p. 286-288, Feb. 1980.

TAKAHASHI, N.; ODAJIMA, A. Ferroelectric reorientation of crystallites in polyvinylidene fluoride. **Ferroelectrics**, v. 32, n. 1/4, p. 49-59, 1981.

TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. Crystal-structure of form-III of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, n. 13, v. 5, p. 1317-1318, Sept./Oct. 1980.

TANAKA, R.; TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Annealing effect on the ferroelectric phase transition behavior and domain structure of vinylidene fluoride (VDF)-trifluoroethylene copolymers: a comparison between uniaxially oriented VDF 73 and 65% copolymers. **Polymer**, v. 40, n. 13, p. 3855-3865, June 1999.

TANDON, R. P. et al. Dielectric, piezoelectric and acoustical properties of high-performance piezorubber composite hydrophone. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 15, p. 1182-1184, Aug. 1993.

TANG, B. et al. Nondestructive evaluation of model adhesive joints by PVDF piezoelectric film sensors. **Experimental Mechanics**, v. 33, n. 2, p. 102-109, June 1993.

TANGWIWAT, S.; MILNE, S. J. Barium titanate sols prepared by a diol-based sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 12/13, p. 976-980, May 2005.

TASHIRO, K. Crystal structure and phase transition of PVDF and related copolymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap. 2, p. 63-181.

TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Structure and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, v. 32, n. 1/4, p. 167-175, 1981.

TASHIRO, K. et al. Structure and ferroelectric phase-transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers: 2. VDF 55% copolymer. **Polymer**, v. 25, n. 2, p. 195-208, Feb. 1984.

TODA, M. A PVF₂ piezoelectric bimorph device for sensing presence and position of other objects. **IEEE Transactions on Electronics Devices**, v. 26, p. 815-825, 1979.

TURCU, S. et al. Piezoelectric properties of novel oriented ceramic-polymer composites with 2-2 and 3-3 connectivity. **Journal of Electroceramics**, v. 9, n. 3, p. 165-171, Dec. 2003.

VALENTINI, R. F. et al. Electrically charged polymeric substrates enhance nerve-fiber outgrowth invitro. **Biomaterials**, v. 13, n. 3, p. 183-190, 1992.

VENKATRAGAVARAJ, E. et al. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 34, n. 4, p. 487-492, Feb. 2001.

WANG, D. Y.; LI, K.; CHAN, H. L. W. High frequency 1-3 composite transducer fabricated using sol-gel derived lead-free BNBT fibers. **Sensors and Actuators A-Physical**, v. 114, n. 1, p. 1-6, Aug. 2004.

WANG, L. et al. PbTiO₃-P(VDF-TeFE) composites for piezoelectric sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 66, n. 1/3, p. 266-268, July 2000.

WANG, M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. **Biomaterias**, v. 24, n. 13, p. 2133-2151, June 2003.

WANG, M.; NI, J.; WENG, J. In vitro bioactivity and mechanical performance of tricalcium phosphate/polyhydroxybutyrate composites. **Bioceramics**, v. 14, p. 429-432, 2001.

WANG, M. et al. Manufacture and evaluation of bioactive and biodegradable materials and scaffolds for tissue engineering. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 12, n. 10/12, p. 855-860, 2001.

WEINHOLD, S.; LITT, M. H.; LANDO, J. B. The crystal-structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 13, n. 5, p. 1178-1183, Sept./Oct. 1980.

XAVIER, S. P. et al. Response of rat bone marrow cells to commercially pure titanium submitted to different surface treatments. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 3 p. 173-180, Mar. 2003.

YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate polymer composite. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 6, p. 4328-4332, June 1982.

YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. Ferroelectric-to-paraelectric phase-transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene co-polymer. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 2, p. 948-952, Feb. 1981.

YAMAMOTO, T.; URABE, K.; BANNO, H. BaTiO₃ particle-size dependence of ferroelectricity in BaTiO₃ polymer composites. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1: Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 32, n. 9B, p. 4272-4276, Sept. 1993.

YUKNA, R. A. et al. Clinical comparison of bioactive glass bone replacement graft material and expanded polytetrafluoroethylene barrier membrane in treating human mandibular molar class II furcations. **Journal of Periodontology**, v. 72, n. 2, p. 125-133, Fev. 2001.

ZHANG, Q. M. et al. Characterization of the performance of 1-3 type piezocomposites for low-frequency applications. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 3, p. 1403-1410, Feb. 1993.