

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**UNESP**

**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ROSSANO GIMENES**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE**  
**COMPÓSITOS POLÍMERO/CERÂMICA COM**  
**POTENCIAL DE APLICAÇÕES MÉDICAS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Ap. Zaghete Bertochi.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Neri Alves.

**ARARAQUARA**  
**2001**

## ***Comissão Examinadora***

*Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi*  
*Orientadora* (Instituto de Química - UNESP)

*Prof. Dr. Mário Cilense.*  
(Instituto de Química - UNESP)

*Prof. Dr. Orivaldo Lopes da Silva*  
(Escola Engenharia de São Carlos - USP)

Gimenes, Rossano

Preparação e Caracterização de Compósitos Polímero/Cerâmica com  
Potencial de Aplicações Médicas. Rossano Gimenes. Araraquara, 2001.

Dissertação – Mestrado - Instituto de Química – Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.  
p.119

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

1. Polímero –PVDF
2. Cerâmica –BT, PZTN
3. Compósitos
4. Ferroeletricidade - Piezoeletricidade
5. Biocompatibilidade
6. Osteogênese

## **CURRICULUM VITAE**

**ROSSANO GIMENES**

NASCIMENTO 18-12-1976 – Araraquara SP

FILIAÇÃO Euclides Renaldo Gimenes

Neuza Rodrigues Gimenes

RESIDÊNCIA Rua Mário Augusto Máscia, 05 - Bairro Chácara Velosa

14806-530 Araraquara – SP

Fone: (0xx16) 2244249

e-mail: rossgime@posgrad.iq.unesp.br

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Bacharel em Química - Instituto de Química da UNESP – Araraquara, de 1995 a 1998.

Mestrado em Química – Instituto de Química da UNESP – Araraquara. Ano de ingresso: 1999. Término: agosto de 2001.

### **ESTÁGIOS DESENVOLVIDOS**

Bolsista do CNPq (Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa) de março/96 a dezembro/97. Estágio de treinamento em Cerâmica Fina e Eletroeletrônica.

Bolsista da FAPESP (Fundação de Apoio e Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) de janeiro/98 a dezembro/98. Estágio de treinamento em caracterização de cerâmicas piezoelétricas.

Estagiário do Departamento de Analítica da Universidade de Valencia, ESPANHA, de janeiro a março/97, desenvolvendo metodologia de análise de águas minerais e apoio as atividades didáticas do departamento.

Bolsista da FAPESP de março/99 a abril/01, desenvolvendo projeto de mestrado na área de Biomateriais (em andamento).

## APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

VIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Guaratinguetá – 1996.

12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – Águas de Lindóia – 1996.

IX Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Ilha Solteira – 1997.

42º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica e 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractários – Poços de Caldas – 1998.

3<sup>rd</sup> Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials – Bonito (MS) – 1998.

13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT) – Curitiba – 1998.

43º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica e 4º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractários – Poços de Caldas – 1998.

44º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica e 5º Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios y Refractários – Florianópolis – 1999.

2<sup>nd</sup> International Latin-American Conference on Powder Technology – Foz do Iguaçu - 1999.

XL Congresso Brasileiro de Química – Recife – 2000.

XL Congreso Sociedad Española de Cerámica y Vidrio – Onda Castellon, Espanha- 2000.

## CURSOS E ATIVIDADES EXTRA CURRICULARES

Membro da Empresa Júnior dos Alunos do Instituto de Química atuando na área de marketing, de junho 1995 a dezembro de 1996.

Membro Titular da Comissão de Pesquisa e Ensino do Instituto de Química da Unesp durante os anos de 96 a 98.

Estágio Docência na disciplina Processos Orgânicos Industriais (3º ano Bacharelado) desenvolvido no IQ-UNESP de março/00 a setembro/00.

Cristais Líquidos, XXVII Semana da Química de 26 out a 01 nov 1997.

Duração 10 horas.

Tratamento de Águas residuais, Lixo e compostagem, XXVII Semana da Química, 26 out a 01 nov 1997. Duração 15 horas.

Gestão da Qualidade Total, UNESP de 12-13 nov 1998. Duração 8 horas.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### TRABALHOS COMPLETOS EM EVENTOS

- Caracterização Elétrica e Piezoelétrica da Cerâmica PZT Dopada com Nióbio e Refinamento dos Dados de DRX pelo Método de Rietveld. R. GIMENES, M.A. ZAGUETE, J.A. VARELA, C.O. PAIVA-SANTOS, W.C. LAS, M. CILENSE. In 42° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA.
- Efeito do Nióbio sobre as Propriedades da Cerâmica PZT. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A. VARELA, M. CILENSE, C.O. PAIVA-SANTOS, W.C. LAS. In 12° CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT.
- Síntese e Caracterização Ferroelétrica e Piezoelétrica da Cerâmica PZT Dopada com Nióbio. R. GIMENES, M.A. ZAGUETE, J.A. VARELA, C.O. PAIVA-SANTOS, M. CILENSE, W.C. LAS. In 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT.
- Controle da Microestrutura do PZT pelo Uso de Sementes. L.G.S. PEREIRA, J.A. VARELA, M.A. ZAGUETE, M. CILENSE, E.H. BOLONESE, G. GASPAROTO, R. GIMENES. In 45° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA.

### TRABALHOS RESUMIDOS EM EVENTOS

- Efeito do Nióbio sobre as Propriedades da Cerâmica PZT. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A. VARELA, W.C. LAS. In: VIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA.
- Caracterização da Cerâmica PZT Dopada com Nióbio pelo Método de Ritveld de Refinamento. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A. VARELA, C.O. PAIVA-SANTOS, W.C. LAS. In: IX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA.
- Electrical and Piezoelectrical Characterization of Nb Doped PZT Ceramic and Data Refining by Rietveld Method. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A. VARELA, C.O. PAIVA-SANTOS. In: 3<sup>RD</sup> BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASSES AND RELATED MATERIALS.
- Influência do Niobio nas Propriedades da Cerâmica PZT. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE. In: XXVII SEMANA DA QUÍMICA.
- Synthesis and Characterization Of HA, BT, PZTN Ceramics to Preparation of Composites With Medical Applications. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A.

VARELA, C.O. PAIVA-SANTOS, M. CILENSE, T. CALVO. In: 2<sup>ND</sup> INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY.

- Surface Roughness Effect On The B's Values In Crystal Structure Refinement by The Rietveld Method. C.O. PAIVA-SANTOS, . R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, R.F.C. MARQUES, M. JAFELICCI JR, P.R. BUENO. In: 43<sup>o</sup> CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA.
- Influência da Temperatura na Cristalização das Fases  $\alpha$  e  $\beta$  do Fluoreto de Poli(Vilideno) – PVDF. R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, C.O. PAIVA-SANTOS, J.A. VARELA, T. CALVO. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA.
- Effect of BT Powder Addition on Ferroelectric Properties Of Copolymer P(VDF-TrFE). R. GIMENES, M.A. ZAGHETE, J.A. VARELA, M. CILENSE, C.O. PAIVA-SANTOS, C. WISNIEWSKI, J.A. GIACOMETTI. In: XL CONGRESO SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO.
- Synthesis of New Oxynitrides Via Ammonolysis Of Metallic Molybdates and Wolframates and Their Characterization. M.L. MARTÍNEZ-SARRIÓN, L. MESTRES, J. FERNÁNDEZ, M PLANA, M VLASSOV, R GIMENES. In: 6<sup>th</sup> FIGIPS MEETING OF INORGANIC CHEMISTRY (Barcelona, 2001).

#### ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- MULTIVARIATE QUALITY CONTROL STUDIES APPLIED TO CA(II) AND MG(II) DETERMINATION BY A PORTABLE METHOD. **J.B. MARZO, M.J. MEDINA HERNANDEZ, S. SAGRADO, E. BONET, R. GIMENES.** *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, 12, 5, 1998.
- ELECTRICAL AND PIEZOELECTRICAL CHARACTERIZATION Nb DOPED PZT CERAMIC. **R. GIMENES; M. A. ZAGHETE; J. A. VARELA; M. CILENSE; C. O. PAIVA-SANTOS; W. C. LAS.** Aceito para publicação no BOLETIN DA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VÍDRIO.
- INFLUÊNCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO EN LA CRISTALIZACIÓN Y RUGOSIDAD DE PELÍCULAS DELGADAS DE LiNbO<sub>3</sub> DEPOSITADAS POR EL MÉTODO “SPIN COATING”. **A.Z. SIMÕES, A.H.M. GONZÁLEZ, R. GIMENES, A.A. CAVALHEIRO, M. CILENSE, M.A. ZAGHETE, B. STOJANOVIC, J.A. VARELA.** Aceito para publicação no BOLETIN DA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VÍDRIO.

## **AGRADECIMENTOS:**

A Prof. Maria Ap. Zaghete Bertochi, pela orientação, dedicação, e principalmente pela amizade e pela preocupação com o fator humano.

Aos amigos do LIEC por terem me ajudado sempre e colocarem “suas vidas em risco”

Aos Professores Carlos O. Paivas Santos, Mario Cilense e José Arana Varela por me ajudarem sempre que necessário durante a execução do trabalho

A funcionária Irene pela ajuda no IV

Ao Célio Wisniewski pela amizade e pela colaboração na análise ferroelétrica.

Ao prof. Giacometti pela amizade e pela ajuda.

Ao amigo Nelson Ferreira pela grande ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao prof Orivaldo pelas dicas e pela amizade.

Finalmente, a FAPESP (proc. 99/00002-4) pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. Introdução.....                                                                     | 01 |
| I.1. Aspectos Gerais.....                                                              | 02 |
| I.2. Definição de um Biomaterial.....                                                  | 02 |
| I.3. Tipos de biomateriais aplicados.....                                              | 03 |
| II. Objetivos.....                                                                     | 06 |
| III. Revisão Bibliográfica.....                                                        | 08 |
| III.1. O Tecido Ósseo. ....                                                            | 09 |
| III.2. Biofísica: Propriedades Piezoelétricas do Osso.....                             | 11 |
| III.3. Processos de Formação do Osso e de cura de Fraturas. ....                       | 12 |
| III.4. Biomateriais: Solução para o trauma ósseo. ....                                 | 14 |
| III.5. Reação do Organismo aos Implantes. ....                                         | 15 |
| II.5.1. Reação Celular ao implante. ....                                               | 16 |
| II.5.2. Efeitos Sistêmicos. ....                                                       | 16 |
| III.6. O Uso do polímero PVDF como um Biomaterial.....                                 | 17 |
| III.6.1. PVDF: A descoberta de sua ferroeletricidade. ....                             | 17 |
| III.6.3. Estrutura Cristalina. ....                                                    | 18 |
| III.6.4. Processos de Obtenção de $\beta$ -PVDF. ....                                  | 20 |
| III.6.5. Conversão da fase $\alpha$ em outras fases polares.....                       | 21 |
| III.6.6. O Copolímero poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) – P(VDF-TrFE) ..... | 23 |
| III.6.7. PVDF: Uso bem sucedido em cirurgias cardiovasculares.....                     | 23 |
| IV. Materiais e Métodos.....                                                           | 25 |
| IV.1. Método Pechini de Preparação.....                                                | 26 |
| IV.2. Preparação de soluções precursoras. ....                                         | 27 |
| IV.3. Síntese do pó de PZTN. ....                                                      | 28 |
| IV.4. Síntese do pó de BT pelo método Pechini ....                                     | 28 |
| IV.5. Síntese de pós de BT e PZTN altamente cristalinos.....                           | 29 |
| IV.6. Moagem dos pós em moinho Atritor.....                                            | 29 |
| IV.7. Fracionamento dos pós por centrifugação.....                                     | 29 |
| IV.8. Preparação de Filmes de PVDF Puro.....                                           | 30 |
| IV.9. Preparação dos filmes de PVDF-PMMA.....                                          | 32 |
| IV.10. Preparação dos filmes compósitos PVDF/PZTN; PVDF/BT; PVDF/HA.....               | 32 |
| IV.11. Preparação de filmes PVDF-TrFE e PVDF-TrFE/Cerâmica (compósito).....            | 33 |
| IV.12. Métodos de Caracterização.....                                                  | 34 |
| IV.13. Avaliação do Potencial de Citotoxicidade <i>in vitro</i> .....                  | 40 |
| IV.14. Testes <i>In Vivo</i> . Implantação do Material em Coelhos Nova Zelândia.....   | 41 |

---

---

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. Resultados Experimentais e Discussões.....                                                                | 45  |
| V.1. Caracterização dos Pós Cerâmicos.....                                                                   | 46  |
| V.2. Caracterização de Filmes de PVDF puro e blendas PVDF-PMMA.....                                          | 53  |
| V.3. Caracterização dos compósitos de PVDF/cerâmica.....                                                     | 61  |
| IV.4. Caracterização de PVDF e P(VDF-TrFE) por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....              | 68  |
| V.5. Caracterização de copósitos PVDF/BT e P(VDF-TrFE)/BT por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 72  |
| V.6. Estudo da Polarização Ferroelétrica de compósitos polímero/BT pelo Método de Rampas de Tensão (RT)..... | 85  |
| V.7. Avaliação da Citotoxicidade <i>in vitro</i> do PVDF-TrFE/BT.....                                        | 91  |
| V.8. Avaliação dos Implantes.....                                                                            | 92  |
| VI. Conclusões.....                                                                                          | 103 |
| VII. Referências Bibliográficas.....                                                                         | 105 |
| Apêndice .....                                                                                               | 111 |

## RESUMO

O projeto desenvolvido buscou o estudo sistemáticos de compósitos com potencial de aplicação médica. Pós cerâmicos de Titanato Zirconato de Chumbo dopado com 0,4 mol% de nióbio (PZTN) e Titanato de Bário (BT) foram preparados pelo método Pechini. Utilizou-se também pó de hidroxiapatita de origem comercial (OSTEOSYNTH) Os pós de PZT+0,4mol%Nb e BT foram compactados e sinterizados a 1100°C/4h. Os compactos sinterizados foram moídos para garantir pós de alta cristalinidade. Foram obtidos filmes compósitos polímero/cerâmica com cerca de 40µm de espessura, pela homogeneização da solução de fluoreto de polivinilideno (PVDF)/dimetil formamida (DMA) com os pós cerâmicos. Os filmes foram depositados pelo espalhamento de solução sobre placa de vidro e também pela técnica spin coating. Também foram obtidos filmes de PVDF puro e do copolímero P(VDF-TrFE) 60/40 mol%. Os filmes foram cristalizados em temperaturas de 70 a 100°C. As estruturas cristalinas dos filmes foram verificadas por IV e DRX. Resultados de DRX demonstraram que filmes de PVDF obtidos por solução cristalizam preferencialmente na fase  $\alpha$ . Os filmes de copolímero apresentaram somente uma fase polar. As microestruturas dos compósitos observada por MEV revelaram que o aumento da concentração de cerâmica favorece a formação de aglomerados. Os filmes foram submetidos a polarização pelo método de Rampas de tensão. A polarização ferroelétrica observada para os filmes de P(VDF-TrFE)/BT foi atribuída a orientação dos dipolos na fase ferroelétrica do polímero. Testes de citotoxicidade revelaram que o P(VDF-TrFE)/BT 90/10% é um material atóxico. Experimentos *in vivo* indicaram que o compósito pode induzir o reparo do osso lesado.

## ABSTRACT

The developed project seeks the systematic studies of composites with medical application. Niobium doped Lead Titanate Zirconate (PZTN) and Barium Titanate (BT) powders were prepared by Pechini method. Commercial hydroxyapatite powder was used in this project. The PZTN and BT powders were compacted and sintered at 1100 °C for 4 hours. Sintered compacts were milled to obtaining powders with high crystallinity. Composites films polymer/ceramic of 40 µm thick were obtained by mixture of poly(vinylidene fluoride)/dimethylacetamide (DMA) solution with ceramic powders. The films were manufactured by spreading of solution onto a glass sheet and also it was obtained by spin coating method. PVDF pure and P(VDF-TrFE) 60/40 %mol copolymer were obtained. The films were crystallized at temperatures ranges from 70°C at 100°C. Films structures were verified by IR and XRD analysis. XRD results demonstrated that PVDF films obtained by solution cast it crystallized in the phase  $\alpha$  preferably. Only one polar phase was observed for copolymer films. The microstructure of the composites obtained by MEV revealed that an increase in the ceramic concentration favours the formation of agglomerates. The films were poled by ramp voltage method. Electrical polarization was observed to P(VDF-TrFE)/BT films and it was attributed to dipolar alignment in polymer ferroelectric phase. A Cytotoxic test shows that P(VDF-TrFE)/BT 90/10 mol% is an atoxic material. *In vivo* composite implanted shows that this material can induce bone repair.

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1: Níveis de organização de um típico osso longo.....                                                                                                                              | 10 |
| FIGURA 2: Seqüência de eventos que ocorrem após a fratura do osso.....                                                                                                                    | 13 |
| FIGURA 3: Potencial elétrico medido ao longo de um osso de rato antes e depois de uma fratura. Note que no lugar da fratura tem um aumento do potencial eletronegativo.....               | 14 |
| FIGURA 4: Diagrama esquemático do esferulito com estrutura lamelar.....                                                                                                                   | 18 |
| FIGURA 5: Estrutura cristalina e conformação molecular da fase $\alpha$ : (a) Rede Elementar; (b) Projeção da Rede na Conformação $TG^+TG^-$ .....                                        | 19 |
| FIGURA 6: Estrutura cristalina e conformação molecular da fase $\beta$ : (a) Rede Elementar; (b) Cadeia Molecular na Conformação Zig-Zag planar.....                                      | 20 |
| FIGURA 7: Diagrama esquemático mostrando as inter-relações entre as quatro fases do PVDF. Onde T, temperatura; P, pressão; E, Campo elétrico. Diagrama proposto por Davis et al [72]..... | 22 |
| FIGURA 8: Esboço do Dispositivo Extensor. O substrato é colocado sobre a placa de vidro.....                                                                                              | 32 |
| FIGURA 9: Diagrama funcional esquemáticos dos módulos do sistema de polarização por Rampa de Tensão (RT).....                                                                             | 38 |
| FIGURA 10: Procedimento de anestesia geral do coelho.....                                                                                                                                 | 41 |
| FIGURA 11: Fotografia do procedimento de tricotomia na membro a ser operado....                                                                                                           | 42 |
| FIGURA 12: Ato cirúrgico: A. anestesia local; B. local da osteotomia; C. Osteotomia Distal.....                                                                                           | 43 |
| FIGURA 13: Espectro de IV do pó cerâmico de PZTN, obtido em pastilha de KBr.                                                                                                              | 47 |
| FIGURA 14: Espectro de IV do pó cerâmico de BT, obtido em pastilha KBr.....                                                                                                               | 48 |
| FIGURA 15: Espectro de IV do pó de HA, obtido em pastilha de KBr.....                                                                                                                     | 50 |
| FIGURA 16: MEV da 2ª partição do pó de BT.....                                                                                                                                            | 51 |
| FIGURA 17: MEV da 1ª partição do pó de BT.....                                                                                                                                            | 51 |
| FIGURA 18: MEV da 4ª partição do pó de BT.....                                                                                                                                            | 51 |
| FIGURA 19: MEV da 1ª partição do pó de PZTN.....                                                                                                                                          | 51 |
| FIGURA 20: MEV da 3ª partição do pó de PZTN.....                                                                                                                                          | 52 |
| FIGURA 21: MEV da 3ª partição do pó de HÁ.....                                                                                                                                            | 52 |
| FIGURA 22: MEV da 5ª partição do pó de HÁ.....                                                                                                                                            | 52 |
| FIGURA 23: Espectro de IV do filme de PVDF puro, fundido a 210°C, quench a – 15°C e recozido a 120°C/ 24 horas.....                                                                       | 54 |
| FIGURA 24: Espectro de IV de filmes de PVDF puro, fundido a 210°C, quench a -15°C e recozido a 120°C/ 24 horas. Amostras 1 e 2.....                                                       | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 25: Espectro de IV dos filmes de PVDF obtidos sob as seguintes condições: (a) cristalizado a 70°C/30 min; (b) fundido em 220°C, recozido a 60°C/12h; (c) fundido em 220°C, quench a T. ambiente, recozido a 60°C/12h.....                                                                                                                                                                                           | 55 |
| FIGURA 26: Espectro de IV de 400 a 1000 cm <sup>-1</sup> das blendas de PVDF-PMMA.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 57 |
| FIGURA 27. Difratoogramas de Raios X para filmes de PVDF puro preparados em diferentes condições: (a) fundido 210°C/10 min, quench -15°C e recozido a 120°C/24h; (b) fundido 210°C/10 min, quench -8°C e recozido a 120°C/24h; (c) cristalizado a 100°C/60 minutos; (d) cristalizado a 70°C/60 minutos. Note que as setas pontilhadas indicam picos da fase $\alpha$ e setas contínuas indicam picos da fase $\beta$ ..... | 58 |
| FIGURA 28: Filmes de PVDF puro cristalizados em diferentes temperaturas: (a) fundido a 220°C, quench a temperatura ambiente e recozido a 60°C/12 horas; (b) fundido a 220°C, resfriado até 60°C e recozido a 60°C/12 horas; (c) cristalizado a 70°C/30 min.....                                                                                                                                                            | 59 |
| FIGURA 29: DRX das blendas PVDF cristalizado a 70°C: (a) PVDF+30%PMMA, (b)PVDF+ 15%PMMA, (c)PVDF +10%PMMA, (d)PVDF +5%PMMA, (e)PVDF puro.....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 60 |
| FIGURA 30: DRX de filmes cristalizados a 70°C/30 min.: (a) PVDF puro; (b)13% de HA; (c)23% de HA; (d)29% de HA.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| FIGURA 31: DRX de filmes cristalizados a 60°C/30min, nas seguintes composições: (a)PVDF puro; (b)PVDF/PZTN 87/13% (volume); (c)PVDF/PZTN 77/23% (volume); (d)PVDF/PZTN 71/29% (volume).....                                                                                                                                                                                                                                | 62 |
| FIGURA 32: Fragmento de DRX: (a) amostra de PVDF/PZTN 77/23 % volume cristalizada a 70°/min. (b) pó de PZTN calcinado a 700°C/4h.....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 63 |
| FIGURA 33: DRX de filmes cristalizados a 70°C/30 min, nas seguintes composições: (a) PVDF puro; (b) PVDF/BT 87/13 % volume; (c) PVDF/BT 77/23 %volume; (d) PVDF/BT 79/21 %volume; (e) PVDF/BT 66/34 %volume.....                                                                                                                                                                                                           | 64 |
| FIGURA 34: DRX de filmes cristalizados a 100°C durante 15 horas. Os DRX foram plotados na mesma escala.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 65 |
| FIGURA 35: Espectro de IV de filmes cristalizados a 70°C/30min, onde: (a)PVDF puro; (b)PVDF/HA 87/13%; (c)PVDF/HA 77/23 %; (d)PVDF/HA 71/29.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 66 |
| FIGURA 36: Espectro de IV de filmes PVDF/PZTN com as seguintes frações em volume: (a)PVDF puro; (b)87/13%; (c)77/23%; (d)71/29%; (e)66/34 %.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 67 |
| FIGURA 37: Espectro de IV de filmes PVDF/BT cristalizados a 70°C/30 min, nas seguintes frações em volume: (a)PVDF puro; (b)87/13%; (c)77/23%;                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| (d)71/29%; (e)66/34 %.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 68 |
| FIGURA 38: Termogramas de DSC obtidos sob taxa de aquecimento de 10°C/mim para amostras do copolímero PVDF-TrFE 60/40 mol%.....                                                                                                                                                                                              | 69 |
| FIGURA 39: Termogramas de DSC obtidos sob taxa de aquecimento de 10°C/mim para amostras de PVDF.....                                                                                                                                                                                                                         | 70 |
| FIGURA 40: Termogramas de DSC obtidos no intervalo de -100 a 250°C sob taxa de aquecimento de 10°C/mim, para amostra de PVDF fundido a 200°C e recozido a 60°C.....                                                                                                                                                          | 72 |
| FIGURA 41: Micrografias de MEV para amostras de PVDF/BT 87/13 %volume: (a) espessura; (b)superfície lisa (aumento 300X); (c)superfície rugosa (aumento 300X); (d)superfície lisa (aumento 3k); (e)superfície rugosa (aumento 3k).....                                                                                        | 74 |
| FIGURA 42: Micrografias de MEV para amostras de PVDF/BT 66/34 %volume: (a) espessura; (b)superfície lisa (aumento 300X); (c)superfície rugosa (aumento 300X); (d)superfície lisa (aumento 3k); (e)superfície rugosa (aumento 3k).....                                                                                        | 75 |
| FIGURA 43: Micrografias de MEV para amostras de PVDF/BT 50/50 %volume: (a)perfil; (b)face inferior – superfície lisa (aumento 300X); (c)face superior - superfície rugosa (aumento 300X); (d)superfície lisa (aumento 3k); (e)superfície rugosa (aumento 3k).....                                                            | 76 |
| FIGURA 44: Micrografias de MEV para amostras de PVDF-TrFE/BT 85/150% em volume: (a) espessura; (b)superfície lisa (aumento 300X); (c)superfície rugosa (aumento 300X); (d)superfície lisa (aumento 2k); (e)superfície rugosa (aumento 2k).....                                                                               | 79 |
| FIGURA 45: Micrografias de MEV do compósito P(VDF-TrFE)/BT 95/5% preparado por spincoating: (a) elétron retroespalhado (1,5K); (b) elétron secundário (1,5K); (c) superfície lisa, retroespalhado -1k; (d) superfície rugosa, retroespalhado – 1k; (e) espessura, secundário -1,5K; (f) espessura, retroespalhado -1,5K..... | 80 |
| FIGURA 46: Micrografias de MEV para filmes de P(VDF-TrFE)/BT 90/10% preparados por spincoating: (a) superfície lisa (aumento 1,5k); (b) superfície rugosa (aumento 1,5k); (c) superfície lisa (aumento 2K); (d) superfície rugosa (aumento 2K), 1k; (e) espessura (aumento 200X); (f) espessura (aumento 500X).....          | 81 |
| FIGURA 47: Micrografias de MEV para filmes de P(VDF-TrFE)/BT 80/20% preparado por spincoating: (a) superfície lisa (aumento 1,5k); (b) superfície rugosa (aumento 1,5k); (c) superfície lisa (aumento 3K); (d) superfície rugosa (aumento 3K), 1k; (e) espessura (aumento 500X); (f) espessura (aumento 500X).....           | 82 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 48: Micrografias de MEV para filmes de P(VDF-TrFE)/BT 90/10% volume preparados por prensagem a 140°C e força aplicada de 10 ton. (a) superfície inferior; (b) superfície superior; (c) perfil da amostra.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 84  |
| FIGURA 49: Evolução da corrente em função da tensão aplicada de uma amostra de PVDF/BT 66/34% volume.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 87  |
| FIGURA 50: Variação da densidade de Corrente total ( $J_t$ ) em função do Campo para uma amostra de PVDF-TrFE 60/40 mol% cristalizada a 100°C/12h.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 88  |
| FIGURA 51: Variação da polarização ferroelétrica estável, $\Delta P_E$ , para uma amostra de PVDF-TrFE 60/40 mol%. A polarização remanescente é obtida nesta curva fazendo $\Delta P_E/2$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 88  |
| FIGURA 52: Variação da densidade de Corrente total ( $J_t$ ) em função do Campo para uma amostra de P(VDF-TrFE)/BT 90/10 % preparada por prensagem.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 89  |
| FIGURA 53: Variação da polarização ferroelétrica, $\Delta P_E$ , para uma amostra de P(VDF-TrFE)/BT 90/10 % preparada por prensagem.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 90  |
| FIGURA 54: Radiografias de tíbias de coelho Nova Zelândia submetido a cirurgia de implante: a) tibia direita após a cirurgia de implante; b) tibia esquerda após a cirurgia de implante; c) tibia direita após o sacrifício; d) tibia esquerda após o sacrifício.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 95  |
| FIGURA 55: Esquema Ilustrativo da disposição fragmento de tibia no micrótomo para confecção dos cortes histológicos. Visto de perfil.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 97  |
| FIGURA 56: Fotomicrografia de tecido ósseo de tibia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia. (MLC, GC, corte histológico longitudinal de 0,7µm de espessura, corado com HE, aumento 160x). a) Osso neo-formado; setas azuis indicam núcleos periféricos; setas amarelas indicam vasos sangüíneos; b1) osso antigo; b2) Interface osso antigo – osso neo-formado.....                                                                                                                                                           | 98  |
| FIGURA 57: Fotomicrografia de tecido ósseo de tibia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia de implante. (MLC, GE, corte histológico longitudinal de 0,7µm de espessura, corado com HE). a 1) Osso neo-formado; setas azuis indicam núcleos periféricos; setas amarelas indicam vasos sangüíneos; a 2) Tecido vascularizado com intensa atividade mitótica invaginando-se em direção a região 1; setas branca indicam a presença de vários núcleos; (aumento 320x); b1) osso antigo; b2) osso neo-formado; (aumento 160x)..... | 101 |
| FIGURA 58: Fotomicrografia de tecido ósseo de tibia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia de implante; (MLC, GE, corte histológico longitudinal de 0,7µm de espessura, corado com HE). a) angiogênese;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| (1) Destaque para os vasos sanguíneos no interior das lacunas; (aumento 320x);                                                                                                               |     |
| b) Região (1) ampliada: destaque para hemácias, indicadas pelas setas azuis.....                                                                                                             | 102 |
| FIGURA 59: Ilustração do ciclo de histerese de um material ferroelétrico.....                                                                                                                | 112 |
| FIGURA 60: Perfil do campo elétrico em uma amostra ferroelétrica carregada com corrente constante. Unidades em escala arbitrária.....                                                        | 115 |
| FIGURA 61: Variação do campo elétrico no tempo, para regime sem polarização ferroelétrica. Curva: (A) sem condução elétrica, e (B) com condução elétrica.....                                | 116 |
| FIGURA 62: Curva de polarização típica de uma amostra de PVDF utilizando o método de Corrente Contínua.....                                                                                  | 117 |
| FIGURA 63: Perfil da densidade de corrente elétrica, pela técnica RT, para um material ferroelétrico. Curva (A): sem condução, $J_C(t) = 0$ . Curva (B): com condução, $J_C(t) \neq 0$ ..... | 119 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Condições utilizadas na separação de pós cerâmicos por centrifugação. A velocidade de rotação é dada em rpm e o tempo em minutos.....                                                                                                                         | 30 |
| Tabela 2: Área superficial (BET) obtida para os pós de PZTN calcinados a 700°C/3 horas, BT calcinado a 850°C/3h e HA (Osteosynth).....                                                                                                                                  | 46 |
| Tabela 3: Bandas de absorção e respectivas vibrações de alguns grupos presentes nos pós.....                                                                                                                                                                            | 49 |
| Tabela 4: Conjunto de bandas de absorção das fases $\alpha$ e $\beta$ .....                                                                                                                                                                                             | 53 |
| Tabela 5: Relação entre absorbância a 840cm <sup>-1</sup> (fase $\beta$ ) e a 765cm <sup>-1</sup> (fase $\alpha$ ) calculadas através do gráfico da Transmitância versus Comprimento de Onda, para as amostras de PVDF cristalizadas em diferentes temperaturas.....    | 56 |
| Tabela 6: Relação entre absorbância a 840cm <sup>-1</sup> (fase $\beta$ ) e a 765cm <sup>-1</sup> (fase $\alpha$ ), para as amostras de PVDF/Cerâmica cristalizadas a 70°/30min. A relação $A_{830}/A_{765}$ para o PVDF puro cristalizado a 70°/30min foi de 13,5..... | 66 |
| Tabela 7: Temperaturas de fusão, $T_m$ e de Curie, $T_c$ , determinadas por DSC de amostras de PVDF e PVDF-TrFE 60/40mol%.....                                                                                                                                          | 70 |
| Tabela 8: Resultados obtidos na leitura das placas de culturas celulares em quadruplicatas. IZ, índice de zona, é a área não corada pelo corante vital. IL, índice de lise, é a porcentagem de células degeneradas. IR, índice resposta, é a relação IZ/IL.....         | 92 |

## **I. INTRODUÇÃO**

## **I.1. Aspectos Gerais**

Com o desenvolvimento da ciência e a expansão de grupos multidisciplinares em todo mundo, a área dos biomateriais destaca-se no cenário atual, integrando físicos, químicos, biólogos, engenheiros, farmacêuticos, médicos, dentistas entre outros, no desenvolvimento de soluções para as mais diversas enfermidades. Neste aspecto, os biomateriais representam um importante e significativo papel na saúde da sociedade moderna. Em números, a indústria de biomateriais faturou no ano de 1998, cerca fatura 12 bilhões de dólares, sendo U\$ 2,3 bilhões apenas no campo dos tecidos ósseos (BONFIELD et al., 1995). Existe projeções que a taxa de crescimento anual para biomateriais em aplicações clínicas, seja de 7-12% (BONFIELD et al., 1995). O ritmo acelerado com que avança a busca por novos biomateriais, a reposição de órgãos e tecidos, e a aproximação aparente entre o humano e o biônico, movidos pelas aspirações tecnológicas da medicina moderna vêm contribuindo para o aumento da expectativa de vida, trazendo esperança e vida nova para milhares de pessoas em todo o mundo.

Por exemplo, na medicina podemos destacar o uso de biomateriais em próteses moduladas para várias partes do corpo, suportes de órgãos, peles artificiais, materiais para o preenchimento ósseo, restaurações dentárias, vasos sangüíneos, órgãos artificiais; encapsulamento drogas, entre muitos outros.

## **I.2. Definição de um Biomaterial**

Em 1974, no 6º Simpósio Internacional de Biomateriais, um biomaterial foi definido como uma substância sistematicamente e farmacologicamente inerte destinada para implantação ou incorporação com um sistema vivo. Porém, baseado na bioatividade de certos implantes novos conceitos foram criados. Em 1982, HENCH & ETHRIDGE definiram um biomaterial como sendo qualquer substância, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem tecidos, órgãos ou funções do corpo.

A definição HENCH & ETHRIDGE (1982) englobam os conceitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade, e esta é aceita atualmente. A biocompatibilidade é a característica de um material que quando usado em aplicações específicas, desenvolve respostas adequadas dos sistemas hospedeiros. A biofuncionalidade de um material,

também chamada de bioatividade, é a capacidade de desempenhar a função desejada dada as suas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, ópticas entre outras.

A escolha de um biomaterial envolve uma criteriosa avaliação do mesmo. Deve-se observar possíveis alterações fisiológicas e teciduais provocadas pelo material implantado. Abaixo encontram-se resumidamente esquematizados as respostas fisiológicas dos tecidos envolvidos em relação a possíveis materiais implantados (HENCH, 1998). Evidencia-se que um material para ser considerado biomaterial a princípio, deve apresentar compatibilidade com o ambiente fisiológico sem afetar ou desencadear reações sistêmicas indesejáveis, como também, sem liberar substâncias prejudiciais ao organismo. Ou seja, um biomaterial não pode ser um material tóxico e é desejado que este exerça a função a qual foi designada - bioatividade.

| Tipo de implante                          | Resposta do tecido                                                            |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Material tóxico                           | Morte do tecido                                                               |
| Material atóxico e biologicamente inativo | Formação de tecido fibroso                                                    |
| Material atóxico e biologicamente ativo   | Formação de ligações na interface, ou aderência física. Não há encapsulamento |
| Material atóxico e reabsorvível           | Absorção do material pelo tecido                                              |

### I.3. Tipos de biomateriais aplicáveis.

No vasto campo dos biomateriais podemos encontrar inúmeros materiais avaliáveis que podem ser classificados em 4 classes: metais, polímeros, cerâmicas e compósitos.

Os **metais** são utilizados basicamente em implantes ortopédicos e dentários. Os primeiros implantes metálicos desenvolvidos foram placas e parafusos ortopédicos de uma liga de vanádio. Metais como Fe, Cr, Co Ni, Ti, Ta, Mo e W, como também a ligas metálicas Co-Cr, Co-Mo, Co-Ti e Ti-W são utilizadas em implantes. Os metais e ligas metálicas podem ser tolerados no organismo por um determinado período, não sendo geralmente suportados por longos períodos. A biocompatibilidade dos implantes metálicos é fortemente influenciada pela corrosão do mesmo. Quando ocorre corrosão do implante metálico pode-se comprometer suas propriedades mecânicas, como também pode haver enfraquecimento das interações implante-metal, comprometendo a fixação do mesmo.

Alem disso, os produtos de corrosão migram para os tecidos na região do implante, trazendo efeitos sistêmicos indesejados.

Os polímeros bioativos, também chamados de Biopolímeros, são aplicados na ortopedia, cirurgia maxilofacial, odontologia, neurocirurgia, gastroenterologia, cardiologia, entre outras. Atualmente o uso destes materiais concentra-se na substituições de juntas e articulações, artérias artificiais, válvulas do coração, recobrimentos de marcapasso, preenchimento dental, implantes prostodônticos, lentes de contato extra e intraocular, peles artificiais, reconstrução de nervos, sensores implantáveis e órgãos artificiais. O uso de polímeros sintéticos requer conhecimento detalhado do material, tal como sua relação com o organismo, já que quimicamente, muitos biopolímeros são ativos em ambiente fisiológico. Dentre os biopolímeros destacam-se os metacrilatos poly(metil metacrilato) (PMMA), poly(ethyl metacrilato) (PEMA), butil benzilftalato (BBP), utilizados na odontologia no restabelecimento da perda dental e tecidos (BRAHAMI et al., 1991; FORCADA & ASUA, 1991; KITAMURA et al., 1991; DWIVEDI et al., 1990; FORTE et al., 1990; ENSINAS et al., 1990; EVANS et al., 1990; JANTAS, 1990; PAINE, 1990); os biodegradáveis alifáticos tais como o ácido polilactato (PLA) e o ácido poliglicólico (PGA) utilizado como cápsulas para medicamentos e sensores implantáveis. O copolímero poli(hidroxibutirato-hidroxivalerato) (PHB/PHV) tem sido bastante utilizado devido a sua biodegradabilidade (HOLLAND et al., 1990; YASIN et al., 1989; HOLLAND et al., 1987; BROPHY & DEASY, 1986). As poliuretanas insaturadas destacam-se por apresentar ótima compatibilidade com o sangue e baixo nível de estimulação da atividade hepática (coagulação) (ITO et al., 1992).

**As cerâmicas**, em geral, são biologicamente mais aceitas que os polímeros e metais, já que são bastante estáveis quimicamente. São empregadas na sustentação de órgãos e substituição parcial de ossos, pois apresentam alta resistência mecânica, dureza e resistência ao desgaste. Entre as cerâmicas destaca-se a alumina sinterizada usada em próteses e implantes que suportam altas cargas (CHRISTEL et al, 1988); na odontologia os biovidros (vitrocerâmicas) são largamente empregados nas restaurações do tecido dental rígido sob a forma de coroas e pontes (HENCH, 1998).

Embora os materiais cerâmicos sejam bem aceitos no organismo, encontramos na literatura problemas toxicológicos relacionados com a liberação de partículas devido ao desgaste do material (WILLIAMS, 1981; SMITH & WILLIAMS, 1982).

Os **materiais compósitos** constituem a classe dos biomateriais que mais tem sido estudada nos últimos anos. Revendo as novas tendências de materiais implantáveis,

podemos perceber que o presente e futuro dos biomateriais envolve cada vez mais o uso de sistemas multicomponentes (BONFIELD, 1987). No próprio organismo, a maioria dos tecidos naturais são constituídos de materiais compostos de 2 ou 3 fases, favorecendo as propriedades mecânicas e estruturais para cumprir as funções fisiológicas necessárias.

Os materiais compósitos são fundamentalmente constituídos de uma fase predominante denominada de matriz, e de uma fase secundária denominada de carga. A grande maioria das matrizes utilizadas na constituição de um compósito são polímeros, entretanto, também são utilizados vidros, vitrocerâmicos, carbonos ou metais. Os materiais utilizados como fase secundária, ou carga, possui funções específicas. Dentre estes materiais destaca-se os vidros, vitrocerâmicos, cerâmicas ou metais.

Por exemplo, os compósitos do polímero PMMA e fibras de epoxy são utilizados com sucesso em implantes de dentes e juntas ortopédicas, onde requer um material que suporte altas cargas (SÓLTEZ, 1988). Nos últimos anos tem-se pesquisado compósitos de fibras de carbono/cimento ósseo (apatitas) (CASTALDINI et al., 1987; ISHIDA & KUMAR, 1985; PILLIAR et al., 1976) para utilização em restaurações e preenchimento ósseo.

## **II. OBJETIVOS**

O principal objetivo deste trabalho é verificar a influência de um material compósito polímero/cerâmica no processo de reparo de um tecido ósseo lesado, tal como aspectos ligados a toxicidade e biocompatibilidade do mesmo.

A influência da adição de cerâmicas ferroelétricas (PZTN e BT) nas propriedades ferroelétricas do polímero PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) é um objetivo secundário.

Outros objetivos secundários são: avaliar a influência da cerâmica nas propriedades cristalinas do polímero, tal como a otimização das condições experimentais de preparo de compósitos com partículas dispersas homogeneamente na matriz cerâmica, através da observação da microestrutura por MEV.

Espera-se que o resultados obtidos neste projeto de mestrado possa desencadear outros trabalhos relacionados com a investigação do uso do compósito em tratamentos de fraturas ósseas.

### **III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.**

### III.1. O Tecido Ósseo.

O osso é considerado um órgão formado por vários tecidos, tais como: tecido ósseo, tecido fibroso, tecido reticular, tecido adiposo, tecido cartilaginoso, tecido sangüíneo e tecido nervoso. Este órgão desempenha no organismo três funções principais: sustentação (p.ex. vértebras); proteção (p.ex. caixa craniana); armazenamento (p.ex. medula vermelha).

O tecido ósseo pode ser classificado como um tecido conjuntivo especializado cuja a estrutura colágena é responsável pela sustentação do corpo. Este tecido conjuntivo é constituído por três componentes: um fibroso (colágeno), um tecido fluído, e uma porção celular.

A estrutura do osso é difícil de ser analisada devido aos vários níveis de organização. Os principais constituintes do osso são: o **colágeno** com cerca de 20% (em massa), os **minerais fosfatados** com cerca de 69% e **água** com cerca de 9% (FUNG, 1993; GUNDERSON & SCHIAVONE, 1991; PARK, 1984). Adicionalmente, outros materiais orgânicos estão presentes em pequenas quantidades, tais como proteínas, polissacarídeos e lipídios (GUNDERSON & SCHIAVONE, 1991).

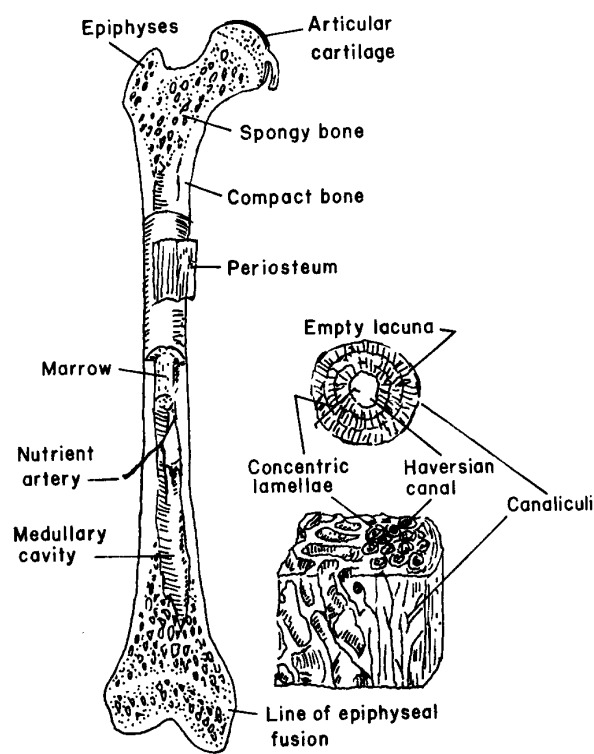
A parte mineral do osso consiste em cristais microscópicos de apatita de cálcio e fosfato com estrutura semelhante a hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , no entanto, a presença de íons, como o citrato ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{4-}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), podem resultar em diferenças sutis nas características microestruturais do osso. Os cristais de apatita apresentam forma de agulha com 20-40nm de comprimento e 1,5-3,0nm de espessura, estando depositadas paralelamente nas fibras de colágeno. O colágeno, que pode ser considerado como a matriz, encontra-se na forma de pequenas microfibras com diâmetro que variando de 100 a 200 nm.

As fibras do colágeno estão arrançadas em lamelas com espessura de 3 a 7  $\mu\text{m}$  organizadas helicoidalmente dando origem aos ósteons cilíndricos ou canalículos constituindo o que chamados de sistema Harvesiano. Cada ósteon é formado por cerca de 4 a 20 lamelas arrançadas concentricamente em volta do canal Harvesiano. Os ósteons são divididos por uma linha de natureza cimentante, formando sistemas intersticiais. As substâncias metabólicas podem ser transportadas pelos sistemas intercomunicantes de canalículos, lacunas e canais de Volkman, que são conectados com as cavidades principais. Estes sistemas intercomunicantes são preenchidos com fluídos corpóreos, e seu volume pode ser maior que 19% dependendo do osso (PARK, 1984).

A superfície externa do osso é chamada de periósteo, e a interna de endósteo. Ambas superfícies apresentam propriedades osteogênicas. Os níveis de organização estrutural de um osso longo encontram-se ilustrados na figura 1.

Ossos longos como os fêmures são macroscopicamente constituídos de osso esponjoso e compacto. O osso esponjoso consiste em uma rede tridimensional de ramificações, estando presente nas epífises de ossos longos. O osso compacto é um tecido denso e bem vascularizado, o qual compõe o córtex, ou diáfise de ossos longos (HALL, 1990).

O componente celular do tecido conjuntivo ósseo é constituído por fibroblastos e fibrócitos, além das células ósseas específicas que participam da osteogênese (osteócitos, osteoblastos e osteoclastos). Osteócitos e osteoblastos são células uninucleadas de origem mesenquimal. Os osteoblastos são encontrados em maior número ao longo das superfícies formadoras de osso, e os osteócitos são encontrados em lacunas, incorporados dentro da matriz óssea. Os osteoclastos são células multinucleadas encontradas ao longo da superfície do osso (periósteo e endósteo). Estes produzem depressões de reabsorção conhecidas como lacunas de Howship, onde está sendo reabsorvido ativamente o osso mineralizado (COTRAN et al., 1994).



**Figura 1:** Níveis de organização de um típico osso longo. (PARK, 1984)

### III.2. Biofísica: Propriedades Piezoelétricas do Osso.

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 permitiram 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 (CUEVAS et al., 1980; ERICKSSON, 1976). 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 (FRIEDENBERG & BRIGHTON, 1966). 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 et al., 1975; SHAMOS & LAVINE, 1967). 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 (BASSET, 1978). O resultado final de deformações mecânicas repetidas e de contrações musculares é um aumento das correntes elétricas pulsáteis no osso através de fenômenos piezoelétricos e de fluxo. A presença de correntes iônicas induz uma sequência de fenômenos bioquímicos, causando uma série de 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 (BOURRET & BODAN, 1976; PASTAN & PERMAN, 1971). Este é o significado a nível **celular** da osteogênese. A nível **intracelular**, o AMP cíclico é considerado um mediador de fatores extrínsecos que agem na divisão celular.

A maior dificuldade na recuperação de pacientes com fraturas reside justamente na falta de forças deformantes sobre o osso, devido ao repouso e as imobilizações inevitáveis

durante o tratamento, reduzindo a atividade eletromecânica do osso e conseqüentemente a osteogênese e, por conseguinte, dificultando o processo de reabilitação do paciente.

### **III.3. Processos de Formação do Osso e de cura de Fraturas.**

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, 1990).

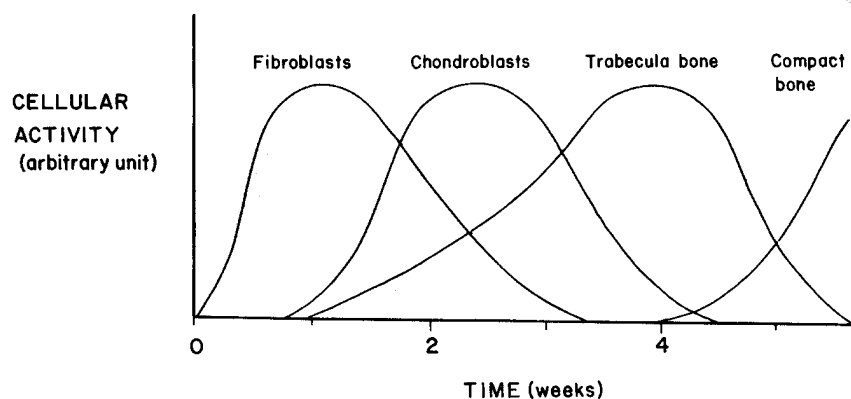
A osteogênese, macroscopicamente falando, é a formação do osso pela transferência ou recolocação de osteoblastos viáveis, que atuam sintetizando osso em novos sítios. Por exemplo, os osteócitos são osteoblastos que migraram para a matriz óssea, mantendo a viabilidade do tecido.

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. A pseudoartrose é um quadro patológico onde não há substituição da cartilagem por osso. Geralmente esta doença está associada a distúrbios hormonais e é caracterizada pela baixa atividade osteoindutiva.

A fratura é um tipo de patologia óssea que causa a formação de osso. A formação de osso, a nível macroscópico, pode ser explicada pelo comportamento dos osteoblastos lesados no local da fratura, que ficam espetacularmente ativos havendo proliferação de matriz protéica e formação de osso novo (GYUTON, 1988). Microscopicamente, quando o osso é lesado, no local da fratura existe um fluxo sanguíneo lento, um  $pO_2$  baixo e portanto eletronegatividade. Nestas condições é gerado um potencial eletrostático entre as hemácias acumuladas (carregadas negativamente) e a parede lipoproteica dos capilares. Ao restabelecer o fluxo ocorre despolarização e geração de corrente iônica, que por sua vez desencadeia os processos bioquímicos que atuam na osteogênese.

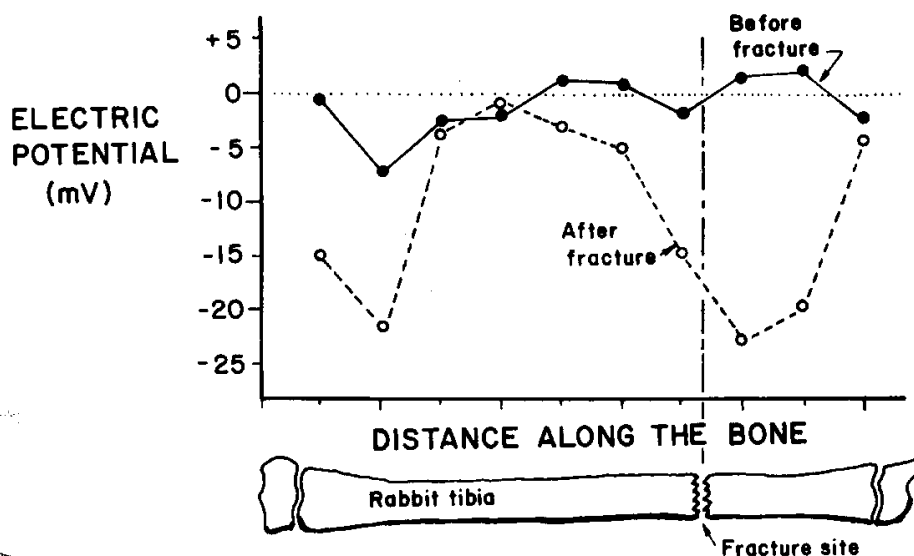
A cura de fraturas ósseas é regenerativamente mais ativa que o reparo de outros tecidos vivos. Os eventos celulares que ocorrem na fratura de um osso estão ilustrados na figura 2. Quando um osso é fraturado, inúmeros vasos sanguíneos são lesados formando um coágulo na região da fratura. Logo após, fibroblastos e células osteogênicas próximas ao periósteo migram-se em direção a área lesada. Estas células são suportadas por uma malha de capilares e fibroblastos, constituindo a matriz de colágeno para a formação do calo ósseo. Nesta etapa, o processo de diferenciação celular de osteoblasto para osteoclasto é intensificado. Os níveis de proliferação celular são sensivelmente aumentados na região da fratura.



**Figura 2:** Seqüência de eventos que ocorrem após a fratura do osso. (PARK, 1984)

O calo ósseo é composto de osso e cartilagem. Com o passar do tempo, a atividade de osteocondução é intensificada; o calo ósseo é substituído e reabsorvido pelos osteoclastos, de grande atividade lisossômica, formando osso esponjoso ou trabecular (RIEGGER, 1993). Em termos celulares, o osso formado pela reabsorção do calo é rico em osteoblastos e osteoclastos, os quais ao amadurecerem e se tornam osteócitos com a mineralização. Dependendo da profundidade do trauma, a matriz óssea pode apresentar uma estrutura muito semelhante a original.

Algumas interessantes observações tem sido feitas em relação ao processo de cura de fraturas. Uma interessante observação é o potencial elétrico medido ao longo do osso antes e após a fratura. Conforme pode ser observado na ilustração da figura 3, a eletronegatividade na vizinhança da fratura é acompanhada com o aumento da atividade celular no tecido ósseo. Um comportamento semelhante é observado na região da epífise de um osso normal, onde a presença de um potencial elétrico negativo coincide com a zona de maior osteogênese.



**Figura 3:** Potencial elétrico medido ao longo de um osso de rato antes e depois de uma fratura. Note que no lugar da fratura tem um aumento do potencial eletronegativo (PARK, 1994).

#### III.4. Biomateriais: Solução para o trauma ósseo.

Estudos na área da saúde revelam a busca catalisada de substâncias que tratam ou substituam partes ósseas perdidas em eventos traumáticos ou não-traumáticos. A parte óssea perdida ou lesada pode ser substituída por tecidos ósseos endógenos, exógenos ou até mesmo tratadas por mecanismos de osteogênese induzida. O uso de substância óssea de natureza endógena envolve cirurgias adicionais, além do fato de que o osso endógeno existe em quantidades limitadas (WILLMANN, 1993). Por outro lado o uso de implantes ósseos de natureza exógena apresenta a desvantagem de que estes podem ser rejeitados pelo corpo humano, como também provocar infecções no tecido lesado. Por estas razões, no mundo todo, existe uma crescente necessidade pela busca de tecidos artificiais compatíveis com o corpo humano (SUCHANEK & YOSHIMURA, 1998).

Neste contexto, eletroestimulação da osteogênese tem sido amplamente investigada nos últimos anos, revelando resultados satisfatórios (ZORLU et al., 1998; ASTUMIAN & BERG, 1991; BEHARI, 1991; CHRODER & DAMHOLT, 1987). A eletroestimulação com ultrassom de baixa frequência tem-se mostrado eficiente no tratamento da

pseudoartrose e osteoporose. O sucesso de tratamentos pela indução da osteogênese é devido a substituição da parte lesada por tecido ósseo natural e portanto sem problemas de compatibilidade. No caso da osteoporose a eletroestimulação por ultra-som de baixa intensidade reabilita funções orgânicas perdidas no envelhecimento. A osteoporose nos últimos tempos tem aparecido como um grande problema de saúde pública devido ao decréscimo da expectativa de vida em pacientes com esta enfermidade.

Nesta área da medicina ortopédica, os metais tem sido intensamente utilizados na maioria dos implantes ortopédicos que suportam grandes cargas (PARK, 1987). Entretanto, vários problemas relacionados com a corrosão destes materiais no corpo humano são relatados. Próteses que substituem quadris lesados feitas de liga de titânio com cabeças de alumina ou zircônia têm sido amplamente utilizada no mundo todo (HENCH, 1991). Aproximadamente meio milhão deste tipo de próteses já foram implantadas, e este número aumenta na taxa de 100.000 por ano . Na busca por próteses bioativas, materiais baseados em hidroxiapatita têm despertado inúmeras pesquisas (SUCHANEK & YOSHIMURA, 1998). Vários recobrimentos de hidroxiapatita em ligas de titânio (coatings) estão sendo utilizados na restauração óssea em hospitais de mundo todo (SUCHANEK & YOSHIMURA, 1998; NONAMI et al., 1998).

Materiais compósitos que promovam a osteogênese no local da lesão, como também compósitos que são reabsorvidos ou substituídos pelo osso vem sendo intensamente estudados. Nesta linha de pesquisa podemos destacar o trabalho desenvolvido por Carvalho e colaboradores (1997) com poliuretano (PU) extraído do óleo da mamona. Neste trabalho Carvalho verificou acentuada promoção da osteogênese na segunda semana após a cirurgia de implante. Feng e colaboradores (1997), estudando o sistema misto das cerâmicas hidroxiapatita (HA) e titanato de chumbo (BT), verificaram grande atividade osteogênica e crescimento ósseo ordenado para implantes de HA/BT.

Materiais como polímeros biodegradáveis, células ósseas artificiais e proteínas morfogenéticas com cargas de HA têm sido pesquisadas na obtenção de ossos naturais (IKADA et al., 1996; LAURENCIN et al., 1996; YAMAZAKI et al, 1996; YASZEMKI et al, 1996; INOUE, 1992). Porém bons resultados foram obtidos com pequenas porções ósseas e ainda é difícil imaginar a regeneração de estruturas ósseas mais complexas, como a do fêmur e quadris. Neste sentido, a estimulação da regeneração óssea *in situ*, tem-se mostrado o método mais eficiente no tratamento de lesões ósseas.

### **III.5. Reação do Organismo aos Implantes.**

A resposta do corpo ao implante varia amplamente de acordo com o local e espécie do implante, com o grau do trauma imposto durante a cirurgia, e com todas as variáveis associadas ao processo normal de cicatrização. A resposta do organismo é estudada em dois aspectos principais: celular e sistêmico.

#### **III.5.1. 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. Ao invés disto, uma fina camada de colágeno encapsula o implante. Quando o implante é quimicamente ou fisicamente irritante para o tecido suprajacente, ocorre a inflamação local (aguda ou crônica), que pode atrasar o processo normal de recuperação.

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, 1981). 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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{BaTiO}_3$ , 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. Em um polímero a presença de moléculas poliméricas de diferentes tamanhos pode favorecer a lixiviação do polímero, gerando moléculas lábeis e desencadeando respostas teciduais adversas. Por exemplo, o polímero politetrafluoretileno (Teflon®) é inerte ao tecido na forma de “bulk”, enquanto que o pó desperta severas reações teciduais.

### **III.5.2. Efeitos Sistêmicos.**

Efeitos sistêmicos causados por implantes tem sido documentados em todo mundo. Por exemplo, o cimento ósseo de poli(metilmetacrilato) aplicado em hastes femorais tem provocado o abaixamento significativo da pressão sanguínea. Também existem preocupações a respeito das suturas absorvíveis pelo organismo e adesivos cirúrgicos.

Os órgãos apresentam diferentes afinidades para elementos metálicos distintos, devido aos efeitos sistêmicos, relacionados com os processos de corrosão que desestabilizam estruturalmente metais e ligas metálicas, liberando elementos no organismo. Elevados níveis de íons metálicos podem interferir nas funções fisiológicas normais dos órgãos (BLACK, 1981). Adicionalmente íons metálicos divalentes podem inibir a atividade de várias substâncias bioquímicas, tais como, as enzimas e hormônios.

Os polímeros que contêm aditivos podem causar reações sistêmicas e celulares (BRUCK, 1974). Por exemplo, o polímero dimetilsiloxano não apresenta nenhum efeito sistêmico quando puro, porém, quando se adiciona pó de sílica para melhorar suas propriedades mecânicas ocorre a lixiviação do polímero rico em sílica, podendo provocar o acúmulo de sílica em vários órgãos.

## **III.6. O Uso do polímero PVDF como um Biomaterial**

A emprego das propriedades piezoelétricas do polímero poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF na ativação da osteogênese ainda não foi abordado na literatura. Contudo a seguir, serão apresentados vários aspectos em relação as propriedades do PVDF. O conhecimento prévio das características de um material é tido como protocolo fundamental para a sua implantação *in vivo*.

### **III.6.1. PVDF: A descoberta de sua ferroeletricidade.**

Em 1969, KAWALI (1969) verificaram que um filme de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) tornava-se piezoelétrico quando era submetido a estiramento mecânico e a ação de campo elétrico.

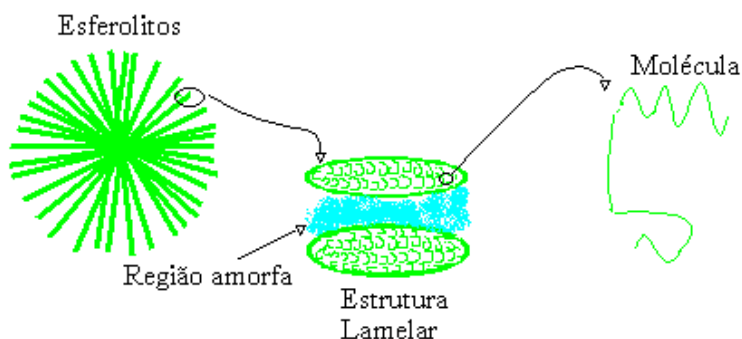
BERGMAN e colaboradores (1971), NAKAMURA e WADA (1971), salientaram sobre a atividade piroelétrica e sobre as propriedades ópticas não lineares do PVDF. Em

1974, TAMURA e colaboradores (1974), observaram a histerese do material, constituindo a primeira evidência da ferroeletricidade do PVDF. Porém, somente na década de 80, o material foi reconhecido como ferroelétrico através dos estudos realizados por FURUKAWA e colaboradores (1980), que avaliaram o valor da polarização remanescente, observando que a polarização diminuía com o aumento da temperatura. No entanto, constatou-se para o PVDF puro a ausência da Temperatura Crítica, ou Temperatura de Curie, que é comum aos materiais ferroelétricos. A temperatura de Curie foi observada para os copolímeros do PVDF, tal como o trifluoretileno (TrFe) (FURUKAWA e colaboradores, 1980).

Desde sua descoberta, o PVDF tem sido objeto de inúmeros estudos, que concentram esforços no sentido de otimizar sua atividade ferroelétrica, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico de atuadores piezoelétricos e piroelétricos.

### III.6.2. PVDF: Estrutura.

O poli(fluoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino formado por cerca de 2000 unidades repetidas de  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$ . A estrutura cristalina do PVDF é bem conhecida, sendo esta compreendida por quatro fases estruturais distintas, identificadas por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (LOVINGER, 1982). O processo de cristalização do PVDF pode ser entendido pelo crescimento de lamelas do centro para fora formando pilhas, conhecidas como esferulitas por apresentar estruturas esféricas. As pilhas de lamelas alternam material cristalino e amorfo. Este polímero semi-cristalino apresenta Temperatura de Transição Vítrea,  $T_g$ , em aproximadamente  $-50^\circ\text{C}$ . A estrutura lamelar das esferulitas encontra-se ilustrada na Figura 4.



**Figura 4:** Diagrama esquemático do esferulito com estrutura lamelar.

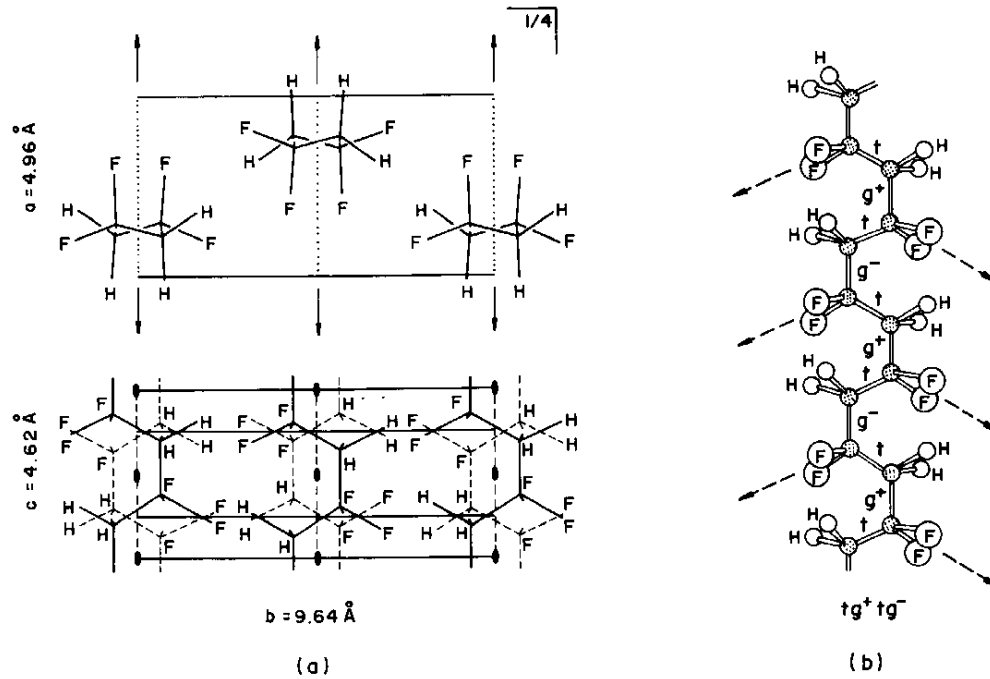
### III.6.3. Estrutura Cristalina.

As fases cristalinas apresentam diferentes conformações moleculares que predizem o comportamento do material quanto a polarização espontânea. Na fase  $\alpha$ , a conformação molecular altera de forma contínua devido a rotação natural das ligações carbono-carbono, orientando aleatoriamente os dipolos individuais e conferindo um momento de dipolar global nulo na ausência de campo externo. Logo na fase polar  $\alpha$  não há polarização espontânea. Na fase  $\beta$  certas conformações moleculares são energeticamente favoráveis a orientação dipolar, conferindo ao material a possibilidade de orientação preferencial mesmo na ausência de campo elétrico externo.

Alem da conformação molecular da cadeia polimérica, a estrutura cristalina esta intimamente relacionada com a espontaneidade da polarização.

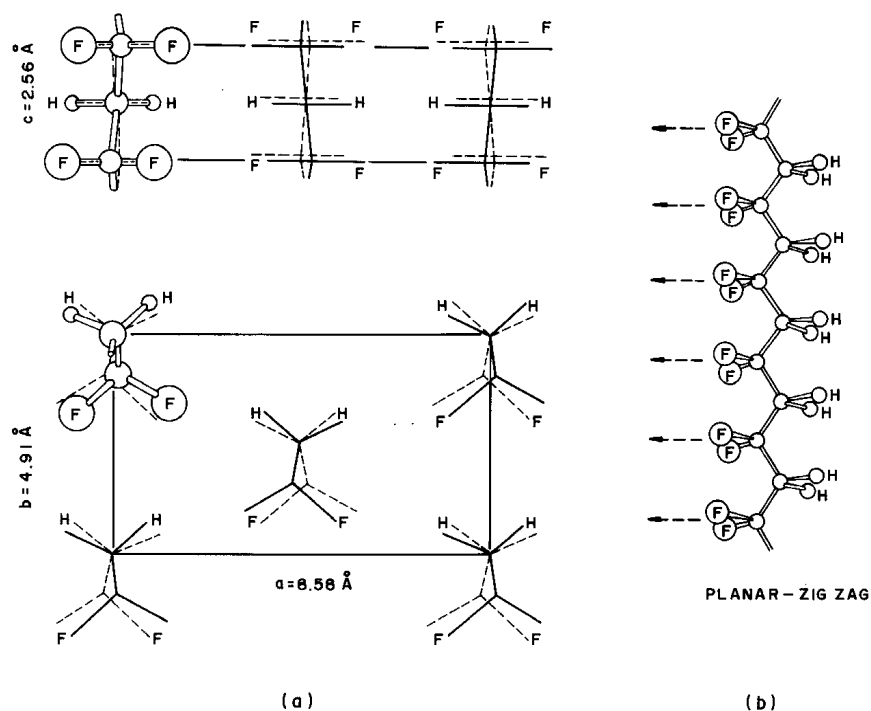
A fase  $\alpha$  apresenta cadeia carbônica na conformação 'TGTG' com empacotamento da cadeia em cela unitária de grupo espacial  $P2_1$ , ortorrômbica, apresentando os parâmetros de rede  $a=4,96 \text{ \AA}$ ;  $b=9,64 \text{ \AA}$  e  $c=4,62 \text{ \AA}$ ; com  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . A Figura 5 ilustra a cela unitária e a conformação molecular da fase  $\alpha$ .

O monômero  $\text{VDF}_2$  apresenta momento de dipolo devido a diferença de eletronegatividade dos átomos da ligação polar Fluor-Carbono. No entanto, a ausência de polarização espontânea na fase  $\alpha$  esta relacionada com a conformação  $\text{TG}^+\text{TG}^-$ , e com o empacotamento das cadeias numa célula unitária centrossimétrica, de forma a anular os momentos dipolares individuais.



**Figura 5:** Estrutura cristalina e conformação molecular da fase  $\alpha$ : (a) Rede Elementar; (b) Projeção da Rede na Conformação  $TG^+TG^-$

Dentre as fases cristalinas do PVDF, a fase  $\beta$  é a mais desejada do ponto de vista tecnológico, já que possui boas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. A fase  $\beta$  apresenta conformação de cadeia planar em zig-zag e cela unitária de simetria ortorrômbica, com grupo espacial  $Cm2m$ , apresentando os seguintes parâmetros de rede:  $a=8,58 \text{ \AA}$ ;  $b=4,91 \text{ \AA}$  e  $c=2,56 \text{ \AA}$  (LOVINGER, 1982; WEINHOLD et al., 1980; DAVIS et al., 1978; HASEGAWA et al., 1972; DOLL & LANDO, 1970; LANDO et al., 1966). A cela unitária e a conformação molecular da fase  $\beta$  está ilustrada na figura 6.



**Figura 6:** Estrutura cristalina e conformação molecular da fase  $\beta$ : (a) Rede Elementar; (b) Cadeia Molecular na Conformação Zig-Zag planar.

Ao contrário da fase  $\alpha$ , os dipolos individuais na fase  $\beta$  se somam, conferindo a cadeia um momento dipolar de  $7,0 \times 10^{-30} \text{ mC}$ . Logo, o  $\beta$ -PVDF apresenta um cristal não centrossimétrico com momento dipolar perpendicular a cadeias. BROADHURST e colaboradores (1978), em seu modelo, supõem que uma amostra de  $\beta$ -PVDF com 100% de cristalinidade e todos dipolos orientados apresentam polarização espontânea máxima da ordem de  $220 \text{ mC/m}^2$ . No entanto, como as amostras de  $\beta$ -PVDF são compostas de 50% de região cristalina e outros 50% de região amorfa, o valor da polarização teórica é menos da metade já que a região amorfa não possui polarização (FURUKAWA, 1989).

#### III.6.4. Processos de Obtenção de $\beta$ -PVDF.

Filmes de  $\beta$ -PVDF podem ser obtidos pelo processamento adequado da resina de PVDF. Os filmes devem apresentar características tecnologicamente importantes, tais como: espessura, homogeneidade e cristalinidade.

Podem ser obtidos pela extrusão da resina em filmes, ou pela técnica de espalhamento de solução de PVDF sobre um substrato. A técnica de extrusão produz filmes bastante homogêneos e com considerável teor da fase  $\beta$ . No entanto, a técnica de extrusão de filmes é restrita a processos industriais, já que o processamento exige grandes

quantidades da resina PVDF. Adicionalmente as substâncias plastificantes adicionadas durante a extrusão podem interferir no estudo do PVDF.

Para obtenção de filmes de PVDF em laboratório a técnica por solução apresenta características desejáveis, tais como: processamento de pequenas quantidades de resina, e principalmente, a possibilidade de controle da cristalinidade do filme processado.

Normalmente os filmes de PVDF obtidos por cristalização de solução apresentam alto teor da fase  $\alpha$  (indesejada). Geralmente obtêm-se  $\beta$ -PVDF pelo estiramento mecânico, uniaxial ou biaxial, de filmes de  $\alpha$ -PVDF. HSU e GEIL (1989) estudando a conversão por estiramento da fase  $\alpha$  em  $\beta$ , concluíram que a transformação é altamente influenciada pela temperatura. Os autores verificaram que temperaturas em torno de 80°C favorecem a obtenção da fase  $\beta$ , enquanto a 130°C obtêm-se somente  $\alpha$ -PVDF. Concordando com os resultados obtidos por Hsu & Geil, MALMONGE (1993) verificou que a eficiência máxima na conversão da fase  $\alpha$  em  $\beta$  ocorre no intervalo de temperatura de 70 a 80°C, com taxas de estiramento da ordem de 300%.

Contudo, na literatura, alguns trabalhos descrevem a obtenção de  $\beta$ -PVDF diretamente da solução através do controle da temperatura de cristalização. MILLER e RAISONI (1976) obtiveram a fase  $\beta$  pela cristalização da solução de PVDF em ciclohexano, em temperaturas de 73 a 80°C. Recentemente, a fase  $\beta$  foi obtida pela cristalização do filme de PVDF fundido e resfriado sob alta taxa de resfriamento (SONG et al., 1990).

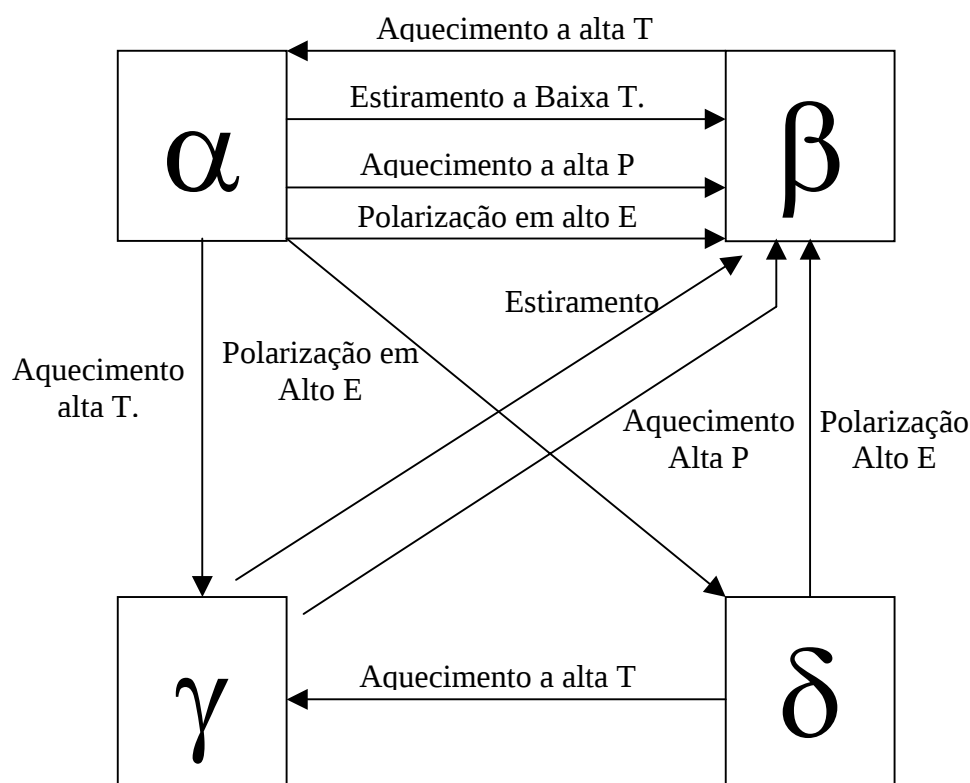
Na pesquisa apresentada nesta dissertação, os filmes foram cristalizados em diferentes temperaturas no sentido de obter a fase  $\beta$ . A técnica de estiramento do filme não foi empregada devido a fragilidade dos mesmos.

### **III.6.5. Conversão da fase $\alpha$ em outras fases polares**

A fase  $\alpha$ , pode ser convertida em uma espontaneamente polarizável pela aplicação de um campo elétrico elevado (120 kV/mm) (YANG, 1990). Neste processo, a conformação molecular e os parâmetros de rede da fase  $\alpha$  permanecem inalterados, porém os dipolos individuais tornam-se alinhados na mesma direção. A estrutura ortorrômbica, devido a orientação dos dipolos, apresenta agora o grupo espacial P21Cn. Esta versão polar da fase  $\alpha$  é conhecida como fase  $\delta$  do PVDF. A fase  $\delta$  pode ser convertida para a fase  $\beta$  aplicando campo elétrico da ordem de 400 kV/mm (DAVIS et al., 1978).

A outra fase polar do PVDF, a fase  $\gamma$ , apresenta conformação molecular das cadeias próxima a do tipo  $T_3GT_3G$ . Esta fase  $\gamma$  polar pode ser obtida a partir da fase  $\alpha$  através de tratamento térmico, ou preparada diretamente pela cristalização de soluções de PVDF em dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) e dimetilsulfóxido (DMSO) (WENDORFF, 1980; GAL'PERIN et al., 1970). LOVINGER (1982) observou que a temperatura de cristalização da fase  $\gamma$  depende do tipo de resina de PVDF que é processado. OSAKI e KOTAKA (1981) identificaram as frações da fase  $\gamma$  em diversas temperaturas de cristalização, indicando que temperaturas de cristalização entre 160°C a 170°C favorecem a formação da fase  $\gamma$ . A aplicação de campo elétrico estático também pode facilitar a cristalização da fase  $\gamma$  (LU & HSU, 1986; MARAND & STEIN, 1989).

Diversos procedimentos podem ser usados na conversão de uma fase para outra. O diagrama ilustrado na Figura 7, fornece de maneira resumida a síntese dos procedimentos de conversão encontrados na literatura.



**Figura 7:** Diagrama esquemático mostrando as inter-relações entre as quatro fases do PVDF. Onde T, temperatura; P, pressão; E, Campo elétrico. Diagrama proposto por DAVIS e colaboradores (1982).

### III.6.6. O Copolímero poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)

A obtenção de um Copolímero consiste na introdução de monômeros distintos na cadeia molecular de um polímero. O copolímero apresenta parte das propriedades do polímero base (homopolímero), como também pode possuir propriedades adicionais (FARIA, 1999). As unidades fundamentais que formam cadeias no copolímero são chamadas agora de comonômeros.

O PVDF apresenta uma série de copolímeros tecnologicamente interessantes. Dependendo dos comonômeros utilizados podem se tornar elastômeros ou termoplásticos. Quando adicionados comonômeros fluorados são produzidos copolímeros que apresentam propriedades ferroelétricas, assim como o homopolímero.

Os copolímeros poli(fluoreto de vinilideno- trifluoretileno), ou simplesmente P(VDF-TrFE), são obtidos pela copolimerização de fluoreto de vinilideno ( $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ ) e trifluoretileno ( $\text{CHF-CF}_2$ ). Os copolímeros P(VDF-TrFE) podem ser encontrados em diversas composições.

O interesse tecnológico e científico no copolímero P(VDF-TrFE), provém de suas propriedades ferroelétricas observadas para toda faixa de composição. Em adicional, o copolímero P(VDF-TrFE), dependendo do teor de VDF, apresenta uma única fase ferroelétrica a temperatura ambiente.

Outra característica marcante do copolímero é a ocorrência de transição de fase ou transição de Curie, (HIGASHIHATA et al., 1981; YAMADA et al., 1981; FURUKAWA et al., 1980). A temperatura em que ocorre a transição de fase, Temperatura de Curie ( $T_c$ ), depende da composição molar de TrFE. Por exemplo, o copolímero P(VDF-TrFE) 55/45 mol% apresenta  $T_c = 70^\circ\text{C}$ . Assim como a  $T_c$  outras características elétricas são dependentes da composição molar de TrFE. Em geral, ocorre diminuição do campo coercitivo ( $\epsilon_c$ ), da polarização remanescente ( $P_r$ ) e da cristalinidade do copolímero com o aumento da porcentagem de TrFE.

A estrutura cristalina do copolímero é descrita como pseudo-hexagonal, formada por moléculas em uma conformação trans-planar.

### III.6.7. PVDF: Uso bem sucedido em cirurgias cardiovasculares.

Laroche e colaboradores (1994, 1995) avaliaram *in vivo* a biocompatibilidade e biodurabilidade de filamentos do polímero PVDF para utilização como linha de sutura em cirurgia cardiovascular. Nestes trabalhos, os autores verificaram também a influência da temperatura e da adição de corantes nas propriedades cristalinas do PVDF. Considerando

os resultados obtidos pelas técnicas de DSC e IV, os autores verificaram que o processamento térmico de filamentos de PVDF leva ao aumento significativo da concentração da fase  $\beta$  e que esta concentração é ainda maior para PVDF com corante. Segundo Laroche, o processo de esterilização por óxido de etileno não levou a alterações nas propriedades cristalinas e mecânicas do PVDF.

A respeito da reação do tecido vascular durante os ensaios *in vivo*, os autores observaram após 1 semana a presença de algumas células macrófagas na região do implante. Após 2 semanas, o implante foi incorporado por colágeno e não foi observado a presença de células infecciosas. Os autores não observaram o desenvolvimento excessivo de tecido fibroso durante os 6 meses de implantação do PVDF, confirmando a biocompatibilidade e mínima reação tecidual induzida pelo material.

## **IV. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### IV.1. Método Pechini de Preparação.

Neste trabalho foram sintetizados compósitos PVDF/cerâmica. As cerâmicas utilizadas foram: Titanato de Bário (BT), de fórmula química  $\text{BaTiO}_3$ ; o Titanato Zirconato de Chumbo dopado com 0,4 mol% de Nióbio (PZTN), de fórmula química  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_{0,996}\text{Nb}_{0,004}\text{O}_3$ ; e a hidroxiapatita, de fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Os pós cerâmicos de BT e PZTN, foram adicionados ao polímero devido as propriedades ferroelétricas dos mesmo. O pó de hidroxiapatita foi adicionado em razão de suas características de osteocondução.

Após a Segunda Guerra Mundial, surgiram diversos materiais cerâmicos ferroelétricos com estrutura perovskita. Desde esta época vem-se estudando o titanato de bário devido suas propriedades dielétricas e piezoelétricas. Com propriedades piezoelétricas ainda superiores, o PZT tem sido intensivamente utilizado na confecção de transdutores ultra-sônicos, ressonadores e filtros. O autor desta dissertação, em seu trabalho de Iniciação Científica, constatou que a adição de 0,4mol% em íons  $\text{Nb}^{+5}$  aumenta o coeficiente piezoelétrico em relação ao PZT puro -  $d_{33}=120\mu\text{Cm}^{-1}$  (PZT);  $d_{33}=210\mu\text{Cm}^{-1}$  (PZTN). A adição de nióbio também aumentou o valor da polarização remanescente ( $P_r$ ) de  $8\mu\text{Ccm}^{-2}$  (PZT) para  $13\mu\text{Ccm}^{-2}$  (PZT+0,4mol% Nb).

Os pós cerâmicos de BT e PZTN podem ser obtidos pelo processo convencional de mistura de óxidos ou por processos químicos de síntese. O processo convencional de mistura de óxidos requer alta temperatura para desenvolver alta cristalinidade da cerâmica. A síntese de PZT em temperaturas altas provoca a perda de chumbo por volatilização e formação de fases intermediárias.

Os processos químicos de síntese garantem maior homogeneidade na mistura dos cátions precursores, possibilitando a obtenção de pós altamente cristalinos em temperaturas menores que as utilizadas na mistura de óxidos. Os processos químicos diminuem a energia de ativação necessária para a formação da fase cristalina em relação ao processo convencional, já que este último, requer energia adicional para romper a macroestrutura dos óxidos precursores.

Dentre os processos químicos pode-se destacar os métodos sol-gel, de coprecipitação e Pechini. O primeiro além de utilizar matérias primas de alto custo, é um processo com etapa de secagem demorada e crítica. Já o método de coprecipitação é limitado para soluções de cátions com solubilidades semelhantes. O Método Pechini consiste na dissolução dos sais portadores dos cátions em meio orgânico, formado por

ácido cítrico e etileno glicol, sendo portanto um método que utiliza precursores de baixo custo e permite homogeneidade a nível molecular (PECHINI, 1967).

O método Pechini está baseado na capacidade de ácidos orgânicos  $\alpha$ -hidrocarboxílicos para formação de quelatos ácidos com vários cátions. Quando misturados a um poliálcool, sob aquecimento ( $90^{\circ}\text{C}$ ) e agitação tem-se a condensação entre o álcool e o quelato ácido formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande devido a foça que envolve duas carboxilas e uma hidroxila, conferindo assim, estabilidade a solução Pechini precursora.

O pó de hidroxiapatita utilizados na pesquisa é de origem comercial, de marca OSTEOSYNTH.

## **IV.2. Preparação de soluções precursoras.**

### **IV.2.1. Solução Pechini de Titânio.**

Adicionou-se tetraisopropóxido de titânio em etilenoglicol (etgl) sob agitação e aquecimento ( $60^{\circ}\text{C}$ ), formando uma solução homogênea. A temperatura da solução é elevada a  $90^{\circ}\text{C}$  e acrescenta-se ácido cítrico aos poucos. Utilizou-se estequiometria 1 mol Ti : 1 mol ácido cítrico : 4 mol etgl.

Ocorre a precipitação do citrato de titânio que dissolve-se ao ser mantido sob agitação e aquecimento. A solução resultante é límpida e estável, devendo ser estocada em frasco plástico sem presença de luz. A padronização da solução precursora pode ser feita por análise gravimétrica quantitativa.

### **IV.2.2. Solução Pechini de Zircônio.**

Foi utilizado como fonte de Zircônio o  $\text{ZrO}_2$ . O óxido de zircônio é um pó branco, estável e cristalino, sendo necessário o ataque com ácido fluorídrico a quente para dissolvê-lo. Após dissolução total do  $\text{ZrO}_2$  o pH da solução (pH=0) foi elevado à pH=5 adicionando-se hidróxido de amônio concentrado. Neste momento, precipitou o hidróxido de Zircônio hidratado, que foi filtrado a vácuo. Para eliminação dos íons fluoreto, o precipitado foi suspenso e decantado sucessivas vezes com auxílio de centrifuga.

O hidróxido de zircônio hidratado, quanto tratado com água em agitação e aquecimento forma um sol-gel altamente estável. O processo de dissolução desse gel de Zircônio hidratado demandou tempo e controle do pH. O gel de zircônio foi mantido sob aquecimento e agitação, em ácido cítrico e etileno glicol na estequiometria: 1 mol Zr: 4mol

ac. Cítrico: 16 mol Etgl. A velocidade desta reação é muito lenta, levando cerca de 10 dias para dissolução total do Zircônio em ácido cítrico.

A padronização da solução é realizada por análise gravimétrica quantitativa.

A metodologia empregada na preparação da solução Pechini de Níbio a partir de óxido ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi semelhante a descrita para a solução Pechini de Zircônio.

#### **IV.2.3. Solução Pechini de Bário.**

A solução Pechini de bário foi preparada a partir do acetado de bário em solução aquosa. Adicionou-se ac. cítrico e etileno glicol na proporção 1 mol Ba: 2 mol Ac Cítrico: 8 mol Etgl, sob aquecimento ( $80^\circ\text{C}$ ) e agitação. Obteve-se uma solução límpida com  $\text{pH}=5$  ajustado com ácido cítrico, a fim de evitar a formação de carbonato de bário. A padronização desta solução foi realizada por análise gravimétrica quantitativa.

#### **IV.3. Síntese do pó de PZTN.**

Preparou-se pós de PZTN com razão  $\text{Zr/Ti} = 50/50$ . Para tal, pesou-se quantidades adequadas de soluções de titânio, zircônio, níbio e acetato de chumbo. As mesmas foram homogeneizadas sob aquecimento e agitação até formação de uma resina altamente viscosa e com aparência vítrea. Para cada mol de Pb adicionou-se 4 mol de Ac. Cítrico e 16 mol Etgl, já que a solução Pechini de chumbo deve ser preparada *in situ* devido a pouca estabilidade do Pechini de chumbo.

A decomposição da matéria orgânica foi feita em forno tipo mufla pela calcinação na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante 3 horas com injeção de ar sintético. O pó obtido foi desagregado e novamente queimado a  $400^\circ\text{C}/3\text{horas}$ . Posteriormente calcinou-se o pó a  $700^\circ\text{C}/3\text{h}$  com fluxo de ar sintético, resultando um pó amarelo-claro.

#### **IV.4. Síntese do pó de BT pelo método Pechini**

Quantidades equimolares de solução de Bário e Titânio foram misturadas sob agitação e aquecimento a  $90^\circ\text{C}$ . A solução foi aquecida até a formação de uma resina escura e altamente viscosa, a qual foi queimada por  $450^\circ\text{C}/6\text{h}$ . O pó obtido foi calcinado a  $850^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

#### **IV.5. Síntese de pós de BT e PZTN altamente cristalinos.**

A atividade piezoelétrica de um material ferroelétrico é atribuída a polarização ferroelétrica, que por sua vez, está diretamente relacionada com a cristalinidade do material.

Ao aumentarmos o grau de ordenamento da estrutura favorecemos a orientação dos dipolos ferroelétricos e minimizamos o efeito de campos despolarizantes provocados por regiões amorfas. No sentido de obter pós altamente cristalinos, os pós de BT e PZTN foram submetidos a tratamentos térmicos em alta temperatura.

Para tal procedimento, pós calcinados de BT e PZTN foram prensados uniaxialmente e isostaticamente a 250 MPa. Os discos assim obtidos foram sinterizados em forno tipo mufla. As amostras de BT foram sinterizadas a 1300 °C durante 4 horas. O PZTN foi sinterizado a 1100°C durante 4 horas em sistema fechado com atmosfera rica em chumbo para evitar que as amostras perdessem Pb por evaporação.

#### **IV.6. Moagem dos pós em moinho Atritor**

Utilizou-se de moinho atritor para moagem dos pós de PZTN e BT, já que este tipo de moagem é indicado para obtenção pós ultra-finos. O moinho Atritor reduz o tempo de moagem pois impacto bola-pó é potencializado pelo movimento centrífugo da haste. Outra vantagem deste moinho esta relacionada com as perdas de material, que são menores se comparadas com moinho tradicional de jarro.

A moagem foi realizada em moinho Atritor marca SZEGVARY ATTRITOR tipo 01HD, com bolas de Zircônia de diâmetro variável entre 2-2,5mm. Utilizou-se proporção pó/bola de 20/80 % em massa, e meio de moagem de acetona para garantir secagem rápida dos pós. A moagem foi realizada a 600 rpm durante 40 minutos. Após a moagem, verteu-se o conteúdo do jarro em um vidro pirex previamente aquecido a temperatura de 150°C. Caracterizou-se os pós moídos quanto a área superficial por BET e quanto a estrutura cristalina por DRX.

#### **IV.7. Fracionamento dos pós por centrifugação.**

Realizou-se a seleção dos tamanhos de partículas dos pós de PZTN, BT e HA pelo fracionamento em centrífuga. O método esta baseado na diferença de aceleração de partículas em solução quando submetidas a força centrípeta. Ou seja, partículas maiores e mais pesadas são aceleradas e decantam com velocidades inferiores que partículas menores.

As partículas foram suspendidas em etileno glicol e agitadando-se a solução até obter uma suspensão bem homogênea, a qual foi dividida em tubos e centrifugada a 500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi separado do pó decantado no fundo do tubo. O pó decantado foi retirado e lavado com acetona, e secado em estufa a 150°C por 24 horas. O sobrenadante foi redistribuído nos frascos e novamente centrifugado. Repetiu-se o

processo nas condições dispostas na tabela 1. A Hidroxiapatita foi o único pó que não decantou totalmente a 3500 rpm, necessitando de centrifugação a 6000 rpm (5ª partição). Todas partições foram analisadas quanto ao tamanho médio das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Tabela 1:** Condições utilizadas na separação de pós cerâmicos por centrifugação. A velocidade de rotação é dada em rpm e o tempo em minutos

| PARTIÇÃO | PZTN |       | BT   |       | HA   |       |
|----------|------|-------|------|-------|------|-------|
|          | RPM  | TEMPO | RPM  | TEMPO | RPM  | TEMPO |
| 1ª       | 500  | 10    | 500  | 10    | 500  | 15    |
| 2ª       | 800  | 10    | 800  | 10    | 800  | 15    |
| 3ª       | 1400 | 10    | 1400 | 10    | 1400 | 15    |
| 4ª       | 3500 | 10    | 3500 | 10    | 3000 | 15    |
| 5ª       | --   | --    | --   | --    | 6000 | 10    |

#### IV.8. Preparação de Filmes de PVDF Puro

A resina de PVDF utilizada na pesquisa, em forma de pellets, foram prensadas uniaxialmente a pressão de 50 MPa, obtendo-se pedaços achatados de PVDF com espessura de aproximadamente 0,5 mm. Este procedimento foi utilizado para aumentar a superfície de contato do polímero, facilitando a solubilização do mesmo.

Placas de PVDF foram solubilizadas com Dimetilacetamida (DMA) sob aquecimento (50°C). A estequiometria utilizada de polímero/solvente foi 15g polímero/100 mL solvente. A solução foi constantemente agitada até a completa solubilização do polímero, que ocorre em média com 40 minutos de agitação.

Os filmes de PVDF foram obtidos pelo espalhamento de PVDF dissolvido em DMA sobre substrato de vidro com auxílio de um extensor.. Processou-se os filmes em ambiente isento de partículas (sala limpa) no sentido de evitar a contaminação por partículas de poeira, já que estas impurezas causam defeitos no filme provocando descarga elétrica durante o processo de polarização das amostras. O uso do dispositivo extensor permite um espalhamento uniforme da solução sobre o substrato, obtendo um filme bastante homogêneo em toda sua extensão, e com espessura controlada. O dispositivo Extensor consiste basicamente numa lâmina de metal que desliza sobre uma placa plana por acionamento manual, conforme pode ser verificado na ilustração da figura 8. A solução

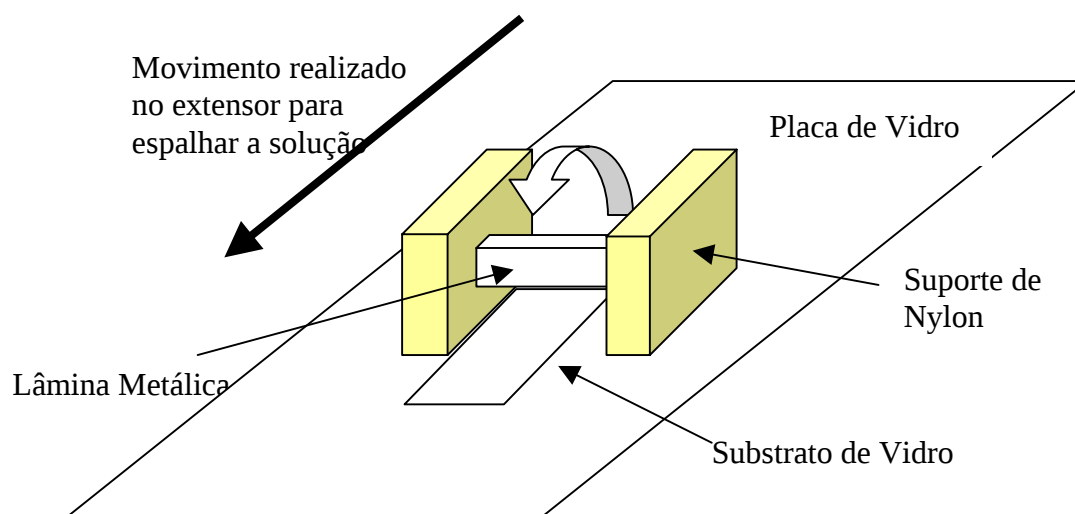
é espalhada pelo substrato movimentando o extensor de uma só vez, distribuindo igualmente a solução.

Foram utilizados como substrato placas de vidro com espessura de 3 mm e dimensões de 80 x 130 mm, as quais foram previamente mergulhadas em solução sulfocrômica durante 1 hora e posteriormente limpas com EXTRAN<sup>®</sup> em banho de ultrassom. Pode-se também utilizar outros tipos de substratos, tais como mica, platina e silício. O substrato de mica também foi utilizado, mas mostrou-se frágil e de difícil manipulação. O substrato de vidro apresenta características desejáveis como o baixo preço e de limpeza simples.

Variou-se as condições de temperatura/tempo de cristalização do filme de PVDF a fim de obter preferencialmente a fase  $\beta$  que apresenta melhores propriedades piezoelétricas. Nesta etapa dois métodos foram utilizados:

No primeiro método os filmes foram submetidos a um tratamento térmico de 60°C durante 60 minutos em chapa com temperatura controlada, a fim de eliminar o solvente. A presença de resíduo de solvente foi verificada por IV. Os filmes posteriormente cristalizados termicamente nas temperaturas de 70°C a 150 °C durante 30 minutos.

No segundo método os filmes foram mantidos sob aquecimento a 60°C durante 30 minutos e em seguida foram fundidos a temperatura de 210°C durante 10 minutos. Em seguida, mergulhou-se o filme em solução de etileno glicol/água (50/50%) na temperatura de -15°C, provocando um choque térmico no polímero (quench). Após o quench os filmes foram tratados termicamente a 120°C por 24 horas no sentido de cristalizar a fase  $\beta$  (SHU & GEIL, 1984).



**Figura 8:** Esboço do Dispositivo Extensor. O substrato é colocado sobre a placa de vidro.

#### IV.9. Preparação dos filmes de PVDF-PMMA

Realizou-se o estudo da influência de diferentes concentrações de polimetilmetacrilato (PMMA) na cristalinidade do PVDF, tendo em vista que a adição de PMMA pode favorecer termodinamicamente a cristalização da fase  $\beta$  (GREGORIO et al., 1995; SONG et al., 1990).

Para tal, preparou-se filmes da blenda PVDF-PMMA nas concentrações de 5, 10, 15, e 30% em peso de PMMA solubilizando este polímero juntamente com PVDF em DMA, nas mesmas condições utilizadas na preparação do PVDF puro. Em decorrência dos resultados prévios obtidos com PVDF puro, optou-se em cristalizar os filmes da blenda PVDF-PMMA na temperatura de 70°C por 60 minutos.

#### IV.10. Preparação dos filmes compósitos PVDF/PZTN; PVDF/BT; PVDF/HA.

Pastilhas de PVDF foram dissolvidas em DMA em temperatura ambiente e agitação vigorosa. Após dissolver todo o polímero, quantidades adequadas de pós cerâmicos foram dispersos na solução de PVDF com auxílio de ultrassom.

Em sala limpa, as soluções foram espalhadas sobre substrato de vidro com auxílio do extensor. Preparou-se filmes de PVDF/cerâmica nas concentrações de 13, 19, 27, 34 e 50 % em volume de cerâmica (HA, BT e PZTN). O cálculo da fração de volume da cerâmica no compósito, representado por  $\phi_c$ ; foi obtido levando em consideração a seguinte equação:

$$\phi_c = V_c/V_p \quad (1)$$

onde  $V_c$  é o volume da cerâmica obtido dividindo-se a massa utilizada pela densidade da cerâmica;  $V_p$  é o volume de polímero que obtido pela divisão da massa de polímero pela densidade do mesmo.

Lembramos que para calcular a fração exata de cerâmica no compósito deveríamos usar a relação entre as densidades do compósito, polímero e cerâmica, segundo a equação:

$$\rho_{\text{compósito}} = \phi_c \rho_{\text{cerâmica}} + (1-\phi_c) \rho_{\text{polímero}} \quad (2)$$

onde  $\phi_c$  é a fração volumétrica da fase cerâmica no compósito.

No entanto, devido ao baixo volume das amostras que leva a imprecisão na medida da densidade do compósito, utilizando, por exemplo, picnômetro de mercúrio levou-nos a considerar que a fração de cerâmica é melhor determinada pela equação (1), utilizando as relações de massa/volume.

Os filmes foram secos a 50°C durante 1 hora em estufa à vácuo no sentido de forçar a evaporação do solvente e eliminar possíveis bolhas remanescentes. Após a

secagem, os filmes foram cristalizados em estufa a vácuo nas temperaturas de 70° a 200°C durante 12 horas.

#### **IV.11. Preparação de filmes PVDF-TrFE e PVDF-TrFE/Cerâmica (compósito)**

Devido as dificuldades encontradas para polarizar os filmes de PVDF, optou-se por preparar filmes do copolímero PVDF-TrFE considerando que composições com até 50 mol% em TrFE, cristalizam na fase ferroelétrica independente de sua história térmica.

Os filmes do copolímero PVDF-TrFE e dos compósitos PVDF-TrFE/Cerâmica, foram preparados por espalhamento da solução do copolímero sobre substrato de vidro pela mesma metodologia utilizada na preparação dos filmes de PVDF e filmes de compósito.

O copolímero utilizado foi o PVDF-TrFE 60/40 % em mol da marca Attochem Inc. Os filmes depositados foram secos em estufa a vácuo na temperatura de 100°C durante 15 horas.

#### **IV.12. Métodos de Caracterização.**

##### **IV.12.1. Análise Gravimétrica Quantitativa.**

Empregou-se a análise gravimétrica na padronização das soluções Pechini precursoras da cerâmica PZTN e BT. Para tal, massas das soluções precursoras determinadas em balança analítica foram calcinadas em forno tipo mufla. As soluções Pechini de Titânio, Zircônio e Nióbio foram calcinadas a 1000°C por 2 horas, obtendo-se ao final da calcinação óxidos. A solução Pechini de bário foi calcinada a 600°C/ 3 horas obtendo-se no final carbonato de bário. Por diferença de massa antes e após a calcinação e sabendo-se o produto final determina-se o título das soluções Pechini.

##### **IV.12.2. Difração de Raios X.**

###### ***DRX de pós cerâmicos.***

Realizou-se difração de Raios X nos pós cerâmicos calcinados de PZTN, BT e HA no sentido de verificar a cristalinidade dos pós sintetizados, tal como a presença de possíveis fases secundárias. Para obtenção dos difratogramas de raios X (DRX), utilizou-se as seguintes condições experimentais: radiação Cu, intervalo de  $2\theta$  entre 20° e 70°, passo  $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$  e tempo de contagem por ponto = 0,3s. Os difratogramas obtidos foram comparados com os DRX do banco de dados do programa DIFFRACT.

### ***DRX de polímeros e compósitos.***

A difração de Raios X é utilizada com sucesso na análise das fases presentes em amostras cristalinas de PVDF. A resolução do difratograma depende basicamente da cristalinidade da amostra, como também das condições experimentais que a análise foi realizada. Uma amostra pouco cristalina apresenta difratograma mal resolvido, dificultando a identificação dos picos e das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A resolução do difratograma de raios X pode ser melhorada aumentando o tempo de coleta por ponto e/ou diminuindo o passo. Este processo acarreta em considerável aumento do tempo de análise.

Os difratogramas de Raios X de filmes de PVDF puro, PVDF/cerâmicas, e copolímero PVDF-TrFE foram obtidos sob as seguintes condições experimentais: radiação de Cu,  $14^\circ < 2\theta < 28^\circ$ , largura do passo:  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , tempo de análise por passo = 10s. Para as amostras de PVDF/BT também foi obtido difratogramas na região de  $98^\circ < 2\theta < 103^\circ$ , no sentido de verificar possíveis alterações na estrutura do Titanato de Bário devido ao estresse provocado pela matriz polimérica (TRIPATHI et al., 1991).

### **IV.12.3. Espectroscopia no Infra-Vermelho (IV).**

#### ***Espectroscopia de IV dos Materiais Cerâmicos***

Realizou-se medidas de espectroscopia no infravermelho dos pós cerâmicos e dos filmes preparados. Para tal utilizou-se equipamento Nicolet model 400, que permite a obtenção de espectro de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de IV dos pós cerâmicos foram obtidos em pastilha de KBr, pois este sal apresenta transparência no IV a partir de 400  $\text{cm}^{-1}$ , não interferindo na visualização da ligação metal-oxigênio. Na obtenção do espectro dos filmes, colocou-se a amostra diretamente na janela de amostragem. Apesar de ser aconselhável o uso de dispositivo de reflectância para obtenção do espectro IV em filmes, foi possível a obtenção do espectro sem uso deste dispositivo já que a baixa espessura do filme minimiza os efeitos de concentração da amostra e saturação do sinal. Quando ocorre saturação do sinal as bandas de absorção podem “estourar”, diminuindo a resolução do espectro.

No estudo das cerâmicas PZTN e BT, a espectroscopia de IV foi utilizada para especular a presença de carbonatos. O estudo do espectro IV da hidroxiapatita nos fornece informações adicionais sobre o ambiente químico do grupo fosfato. O grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  exibe 4 modos fundamentais de vibração:

$\nu_1$  (A) – estiramento simétrico  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_2$  (E) – deformação simétrica  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_3 (T_2)$  – estiramento assimétrico  $\sim 1000-1100 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_4 (T_2)$  - deformação assimétrica  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$

Destes quatro modos fundamentais os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$  (triplamente degenerados) são ativos no IR. O modo  $\nu_3$  aparece predominantemente na região de  $990-1020 \text{ cm}^{-1}$ , e como é triplamente degenerado é esperado o aparecimento de apenas uma banda nesta região. Porém quando consideramos estruturas cristalinas, o ambiente químico do grupo fosfato pode ser diferente ao do  $\text{PO}_4^{3-}$  livre, e a degenerescência do  $\nu_3$  pode ser removida devido a interações com átomos vizinhos. Desta forma pode ocorrer 3 bandas no intervalo de  $990-1020 \text{ cm}^{-1}$  (SAYANAND et al., 1996). Em alguns casos, podem ocorrer bandas em  $2100-2400$ ,  $900$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  devido a combinações de dois modos vibracionais ( $2\nu_3 + \nu_4$ ). O domínio do modo  $\nu_3$  ou do modo  $\nu_4$  pode dar informações adicionais sobre o ambiente químico e estrutura assumida pelo grupo fosfato nos diversos tipos de hidroxiapatita (REY et al., 1991).

#### ***IV dos polímeros e compósitos***

A técnica de absorção no IV consiste numa potente técnica de caracterização do polímero PVDF, pois as absorção de energia das configurações *cis* e *trans* ocorrerem em diferentes comprimento de onda, e assim sendo, a fase  $\beta$  e  $\alpha$  apresentam espectros de IV distintos com bandas de absorção em regiões características. No espectro de IV do PVDF, podemos destacar as bandas de absorção em  $765 \text{ cm}^{-1}$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$  características da fase  $\alpha$  e da fase  $\beta$  respectivamente.

O espectro de IV fornece resultados qualitativos da presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em amostras de PVDF de forma simples e direta. Além de resultados qualitativos, aplicando-se a lei de Lambert-Beer, pode-se obter resultados quantitativos a respeito do grau de cristalinidade das fases presentes, ou seja,  $X_\alpha$  e  $X_\beta$ . A lei de Lambert-Beer relaciona a radiação absorvida por uma substância com sua concentração e com a espessura da mesma. Esta lei pode ser estendida na determinação do grau de cristalinidade de amostras semicristalinas, como por exemplo, filmes de PVDF. Assumindo que a absorção da radiação IV segue a lei de Lambert-Beer, a absorbância da fases  $\alpha$  - ( $A_\alpha$ ), e da fase  $\beta$  - ( $A_\beta$ ), é dada por:

$$A_\alpha = \text{Log}(I_\alpha^0/I_\alpha) = K_\alpha C X_\alpha L \quad (3)$$

$$A_\beta = \text{Log}(I_\beta^0/I_\beta) = K_\beta C X_\beta L \quad (4);$$

onde  $I^0$  e  $I$  corresponde a intensidade da radiação incidente e transmitida respectivamente;  $K$ , é o coeficiente de absorção do filme no respectivo comprimento de onda;  $L$ , é a

espessura da amostra;  $C$  é a concentração molar do monômero VDF;  $X_\alpha$  e  $X_\beta$  é o grau de cristalinidade das fases  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente. Por este método é possível saber o grau de cristalinidade de cada fase, sendo necessário a determinação prévia do coeficiente de absorção  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  que podem ser determinados pelo espectro de absorção de amostras puras de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF. No entanto a maior dificuldade do uso deste método consiste na obtenção de padrões puros de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF.

Apesar disto, a relação entre as absorbâncias em 840 e 765  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{840}/A_{765}$ ), referentes as fases  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente, infere um aspecto quantitativo da concentração de cada fase presente na amostra.

#### **IV.12.4. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).**

A calorimetria de varredura diferencial, DSC, é considerada uma potente técnica na caracterização das alterações cristalinas ocorridas em um 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 a formação de novas ligações, ou simplesmente, com rearranjos na estrutura cristalina.

No estudo de polímeros semi-cristalinos, o uso da técnica DSC nos fornece temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ); a temperatura de cristalização ( $T_c$ ,  $T_\infty$ ) onde os primeiros cristais são formados; a temperatura máxima de cristalização ( $T_p$ ); e finalmente a temperatura de fusão ( $T_m$ ). Entre as temperaturas  $T_c$  e  $T_p$  podem ocorrer inúmeras transições de fases cristalinas. Por exemplo, em um termograma de DSC típico do copolímero PVDF-TrFE é observado um pico endotérmico atribuído a transição da fase ferroelétrica para fase paraelétrica. A temperatura em que ocorre este tipo de transição é chamada de Temperatura de Curie,  $T_c$ .

Foram obtidos termogramas de DSC para amostras da resina virgem de PVDF, como também para filmes de PVDF cristalizados em diferentes temperaturas. As análises foram realizadas num equipamento DSC DuPont 9900, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio seco.

#### **IV.12.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).**

A caracterização por MEV dos pós cerâmicos de PZTN, BT e HA, teve por objetivo avaliar o tamanho das partículas obtidas nas diferentes partições obtidas (item

IV.6.). A preparação da amostra a ser caracterizada por MEV é um aspecto fundamental para uma boa visualização de partículas dispersas.

Em amostras de pós pode ocorrer aglomeração das partículas dificultando a sua caracterização. Neste sentido, preparou-se as amostras para MEV desaglomerando o pó cerâmico em água destilada com auxílio de ultra-som. Os pós também foram desaglomerados em meio de água/isobutanol.

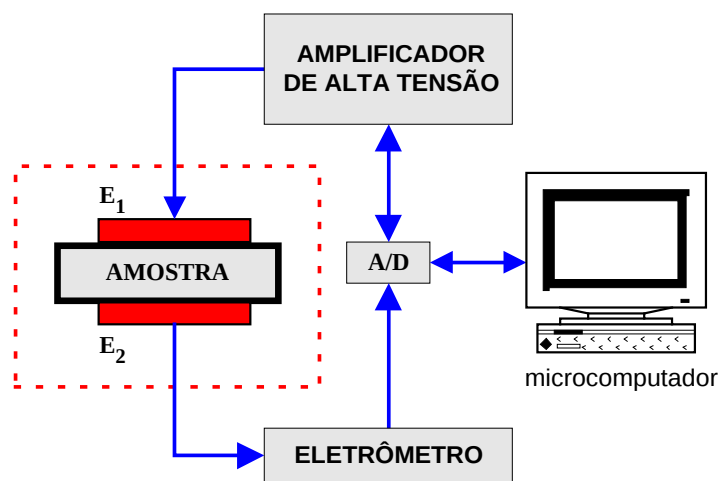
O meio dispersante água/isobutanol (10/90%) apresentou melhor distribuição das partículas e, portanto, foi o meio utilizado na preparação de todas as amostras para MEV. Após dispersão dos pós em ultrasom a dispersão foi aplicada sobre placas de mica. Para melhor visualização das amostras, aplicou-se camada de ouro sobre as partículas por deposição a vácuo.

#### IV.12.6. Caracterização Ferroelétrica dos Filmes Preparados.

##### *Polarização da Amostras pelo Método RT.*

A polarização das amostras pelo método de rampa de tensão (RT) requer um sistema experimental que controle o campo elétrico aplicado aos eletrodos da amostra polimérica. O grupo de polímeros prof. Bernhard Gross, do Instituto de Física de São Carlos, desenvolveu sistemas experimentais para polarização de filmes utilizando os métodos CC e RT (WISNIEWSKI, 1999).

Na figura 9 está ilustrado o diagrama esquemático do sistema experimental para o método RT. O sistema é constituído de um microcomputador para controle e aquisição de dados, um amplificador de alta tensão, um eletrômetro e uma câmara de vácuo utilizada como porta amostra.



**Figura 9:** Diagrama funcional esquemáticos dos módulos do sistema de polarização por Rampa de Tensão (RT) (WISNIEWSKI, 1999).

A placa A/D (gerador de função) produz em sua saída analógica uma onda a qual é aplicada na entrada da fonte de alta tensão, que amplifica o sinal recebido em 1000 vezes. A tensão amplificada é então aplicada no eletrodo  $E_1$  da amostra. A corrente elétrica que passa pela amostra é medida pelo eletrômetro. O eletrômetro, por sua vez, converte a corrente medida em um sinal de tensão e entrega a placa A/D. Desta forma, a placa A/D adquire simultaneamente a tensão de referência (fonte de alta tensão) e a tensão do eletrômetro, e armazena estes dados no microcomputador. O computador controla o sinal gerado pela placa A/D, fornecendo sinais de referência na forma de rampas de tensão. Os sinais de referência, e a corrente convertida em sinais de tensão pelo eletrômetro, são armazenados em arquivos *.dat*, que após análise utilizando o programa Origin 5.0® da *MicroCal Inc*, fornece a polarização ferroelétrica.

Utilizou-se a fonte de alta tensão TREK Model 610C para gerar o campo elétrico aplicado nas amostras. A principal característica desta fonte é a capacidade de operar em modo bipolar automaticamente, facilitando assim a operação do sistema de polarização.

Utilizou-se a placa multifuncional A/D, modelo LabPC+ da National Instruments, a qual é acoplada ao barramento do microcomputador.

O eletrômetro utilizado foi o Keithley model 195A, interfaciado ao computador pela interface GPIB da Keithley Instruments.

As medidas foram realizadas em vácuo de aproximadamente  $10^{-6}$  torr, já que a umidade da câmara pode causar um aumento na condutividade da amostra polimérica, e constantes descargas elétricas dificultando a polarização do material (WISNIEWSKI, 1999; GROSS et al., 1984).

Para as medidas de polarização foram colocados eletrodos circulares de borracha condutora (resistividade da ordem de  $10^7 \Omega m$ ) na face superior e inferior da amostra. Sob estes eletrodos é colocado um segundo eletrodo de latão. O eletrodo de borracha, devido sua flexibilidade, adere perfeitamente a superfície da amostra evitando a formação de bolhas de ar nesta região. A presença de bolhas de ar pode provocar descargas elétricas, prejudicando a medida.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba de vácuo mecânica (vácuo primário) e uma bomba difusora de alto vácuo.

O método RT é discutido detalhadamente no APÊNDICE, que se encontra ao final desta dissertação.

#### IV.13. Avaliação do Potencial de Citotoxicidade *in vitro*.

A aceitação de um material pelo organismo exige que este não seja tóxico e nem libere substâncias tóxicas ao meio fisiológico. Desta forma, a análise do potencial citotóxico do material consiste na primeira e fundamental etapa da avaliação de um material candidato a aplicações *in vivo*.

O teste de citotoxicidade *in vitro* é eticamente correto, já que evita sacrifícios desnecessários caso o material em estudo seja tóxico. Atualmente, grupos de pesquisadores de Biomateriais defendem esta linha de pensamento, propondo que a avaliação de um biomaterial deva passar por diversos testes *in vitro* e somente em última estância, deverá ser implantado no animal.

A metodologia utilizada na avaliação do potencial citotóxico foi a ASTM F895-84 (1995). 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, 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). A porcentagem de células degenerada indica o índice de lise (IL), que é proporcional a área não corada pelo corante vital. As observações são realizadas em microscópio ópticas (200X); os índices IL e IZ são anotados e relacionados gerando o índice de resposta-IR. Os índices IZ e IL são obtidos pela comparação do controle negativo, que contém material atóxico (USP Negative Control Plastic) e do controle positivo, que contém material totalmente tóxico (fenol).

O índice de resposta indica o potencial de toxidade que o material apresenta a linhagem celular utilizada.

Os testes de citotoxicidade foram realizados pelo Instituto “Adolfo Lutz” em São Paulo. Foi submetido ao teste a amostra de PVDF-TrFE/BT 70/30 mol%.

#### **IV.14. Testes *In Vivo*. Implantação do Material em Coelhos Nova Zelândia.**

##### **IV.14.1. Procedimentos para Anestesia Geral**

A indução anestésica fez-se mediante a injeção intramuscular da mistura de Francotar e Virbaxil (Figura 10). Foi utilizada a seguinte relação anestésico/massa corpórea: Francotar 0,35 mL/Kg; Virbaxyl 0,25mL/Kg. A região onde foi aplicado a injeção com anestésico foi previamente desinfetada com álcool. Após a injeção de anestésico o animal foi monitorado até a perda total de consciência.

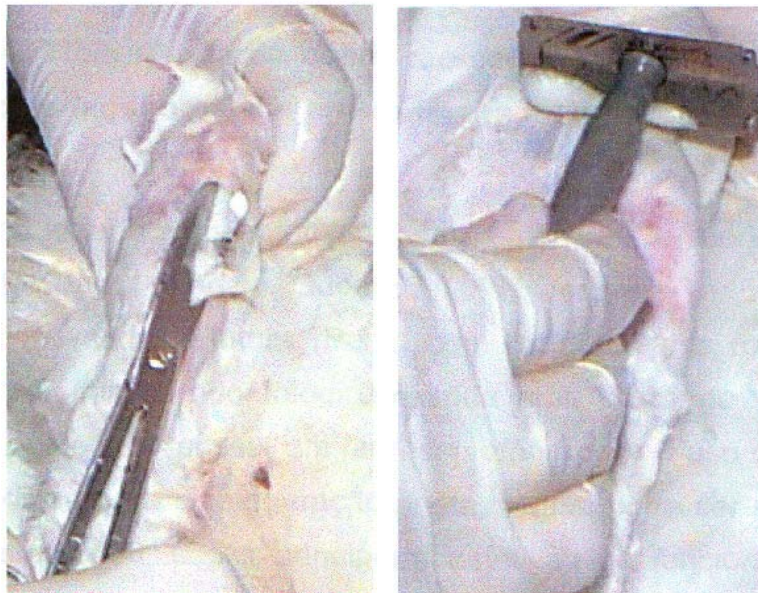
Ao iniciar-se o procedimento cirúrgico foi aplicado cerca de 0,1 mL de xilocaína no membro operado, evitando qualquer percepção neurológica do animal.



**Figura 10:** Procedimento de anestesia geral do coelho.

##### **IV.14.2. Cirurgias para o implante dos materiais.**

Na experimentação *in vivo*, utilizou-se 6 coelhos machos Nova Zelândia, albinos e adultos com peso corpóreo entre 2,0 e 2,5 Kg. No ato pré cirúrgico o animal foi posicionado em decúbito lateral e a seguir foi anestesiado (item IV.14.1). Visando garantir melhores condições de assepsia e para facilitar o acesso ao campo cirúrgico fez-se uma tricotomia nos membros a serem manipulados. Após a perda da consciência o animal foi posicionado em posição de decúbito ventral e a região lateral das patas traseiras foram tricotomizadas com o auxílio de uma lamina de barbear (figura 11).



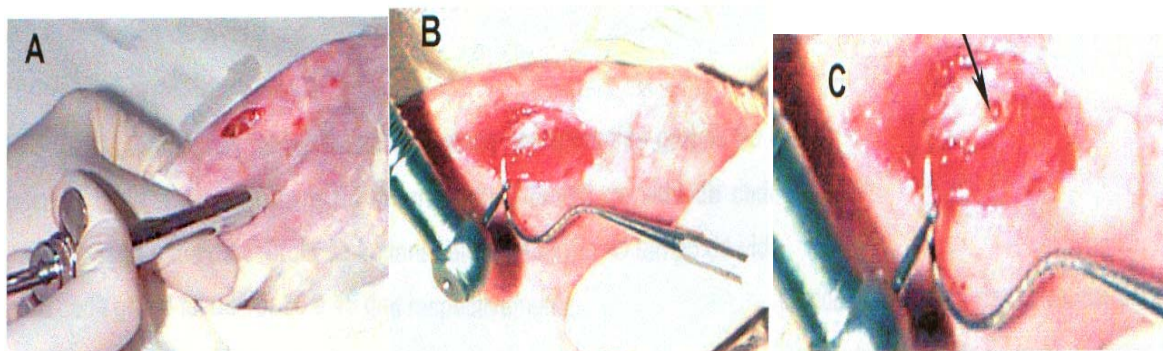
**Figura 11:** Fotografia do procedimento de tricotomia na membro a ser operado.

A assepsia no local do corte foi feita com solução de álcool iodado. No procedimento cirúrgico fez-se um incisão retilínea de cerca de 3 cm na face anterior sobre a tuberosidade da tíbia, expondo assim o tecido muscular. A musculatura foi rebatida longitudinalmente expondo o periósteo, que foi incisado e posicionado de forma a aderir a ao tecido tendinoso adjacente, sendo este bloco afastado a fim de expor a metáfise da tíbia. Neste momento, com auxílio de uma caneta odontológica, foi feita uma osteotomia em forma de sulco transversalmente ao eixo longitudinal da metáfise da tíbia, com aproximadamente 2,5mm de comprimento. A osteotomia foi confeccionada na região distal da tíbia (pouco acima do engaste com a fíbula), atravessando cortical superior. Não houve ruptura total do osso no sentido de não comprometer o movimento do animal. No início da confecção da osteotomia foi aplicada uma injeção local intramuscular de xilocaína. O procedimento de confecção da osteotomia encontra-se ilustrado na figura 12.

O fragmento de filme compósito (P(VDF-TrFE)/BT 90/10%), de dimensões 7x15mm, foi posicionado de forma a envolver longitudinalmente a região da osteotomia, de forma similar a uma bandagem sobre o osso.

Após a realização da osteotomia e colocação do filme compósito o periósteo e a musculatura adjacente foram reposicionadas, tomando-se o cuidado de não alterar a posição inicial do filme. O filme compósito foi aderido ao osso pela musculatura adjacente. Posteriormente a aponeurose e a pele foram suturadas com fio mononylon nº4. Após a cirurgia os animais foram mantidos individualmente em viveiros recebendo água e ração *ad libitum* até o dia de sacrifício.

As tíbias direitas dos animais foram apenas osteotomizadas, compreendendo o grupo de controle (GC); as tíbias esquerdas receberam o filme de compósito, formando o grupo “estimulado” (GE).



**Figura 12:** Ato cirúrgico: A. anestesia local; B. local da osteotomia; C. Osteotomia Distal;

As cirurgias foram realizadas sob condições convencionais de assepsia. No procedimento cirúrgico tomou-se o cuidado de não atingir o tendão patelar no momento da incisão, no sentido de não comprometer o movimento do animal.

As osteotomias foram provocadas por broca odontológica acoplado a um motor de baixa rotação. A rotação utilizada tem como objetivo minimizar a aquecimento do local, reduzindo a necrose do tecido ósseo manipulado. Na caneta odontológica foi acoplada uma broca de 1,5mm de diâmetro, refrigerada pelo com soro fisiológico com auxílio de um modular.

Os materiais e ferramentas utilizados na cirurgia foram previamente esterilizados e autoclavados. O compósito implantado, P(VDF-TrFE)/BT 90/10%, foi previamente esterilizado com formalina. Não utilizou-se autoclave neste processo pois o aquecimento da material pode alterar irreversivelmente a estrutura e as características elétricas da amostra.

#### **IV.14.3. Cirurgias de Sacrifício**

Os coelhos foram sacrificados 21 dias após a cirurgia de colocação do implante. O procedimento utilizado no sacrifício iniciou-se pela anestesia geral com Virbaxyl e Francotar em doses proporcionais ao peso do animal. Após o animal estar profundamente sedado e sem sinais de reflexo, foi aplicado 1 mL de Zoletil 50 (Virbac ®) na cavidade cardíaca, provocando desta forma taquicardia. O animal foi monitorado até o óbito.

Após o óbito, foram tomadas radiografias das tíbias na posição antero-posterior. Neste procedimento utilizou-se um aparelho Dabi Atlante, modelo Sptro II, com filme oclusal Kodak Ektaspeed Plus. Posteriormente, as tíbias de cada animal foram desarticuladas do joelho e os tecidos moles foram removidos deixando livre a tíbia. O osso foi cortado nas proximidades da osteotomia. Os blocos de osso, com aproximadamente 3 cm de comprimento, foram mantidos em solução fixadora de Bouin durante 1 semana e em soluções desmineralizadoras por 45 dias. Após a desmineralização, os fragmentos de tecido ósseo foram submetidos aos procedimentos usuais de preparação de cortes histológicos em micrótomo.

Foram confeccionados cortes histológicos seriados longitudinais com espessura de 0,7  $\mu\text{m}$ . Os cortes histológicos dispostos em lâminas foram desparafinizados, hidratados e corados com Hematoxilina e Eosina (HE). As lâminas histológicas foram seladas com Entelan®(MERCK) e posteriormente analisadas por Microscopia de Luz Comum (MLC).

As cirurgias de implante, a confecção de cortes histológicos e a análise dos cortes por MLC foram efetuadas nas dependências do departamento de Bioengenharia da Escola de Engenharia de São Carlos (USP).

## **V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES**

## V.1. Caracterização dos Pós Cerâmicos.

### V.1.1. Análise da Área Superficial.

A área superficial dos pós de BT, PZTN e HA foram avaliadas por adsorção de nitrogênio - BET. Os pós de PZTN e BT foram em moinho atritor e o pó de HA (Osteosynth) não foi moído, pois segundo o fabricante, trata-se de um pó ultra-fino. Os resultados obtidos pela análise de BET estão dispostos na tabela 2.

A área superficial é uma característica importante a ser analisada em materiais cerâmicos. Pós ultra finos possuem grande reatividade superficial e podem diminuir a energia necessária em reações do estado sólido. Por outro lado, considerando a microestrutura de um compósito, na qual as partículas cerâmicas estão envolvidas pela matriz polimérica, pós ultra finos melhoram a homogeneização da cerâmica na matriz.

**Tabela 2:** Área superficial (BET) obtida para os pós de PZTN calcinados a 700°C/3 horas, BT calcinado a 850°C/3h e HA (Osteosynth).

| Pó cerâmico             | PZTN | BT   | HA   |
|-------------------------|------|------|------|
| BET (m <sup>2</sup> /g) | 4,9  | 13,2 | 62,4 |

Analisando os dados apresentados na tabela 2 pode-se notar que o pó de hidroxiapatita apresenta considerável área superficial em comparação as outras cerâmicas. Embora os pós de PZTN e BT apresentem área superficial bem menores que a HA eles também podem ser considerados pós muito finos. A moagem dos pós exerce forte influência sobre a área superficial, como também, as diferentes forças de coesão que unem os aglomerados de partículas. As forças de coesão estão relacionadas com a estrutura do material e seus constituintes.

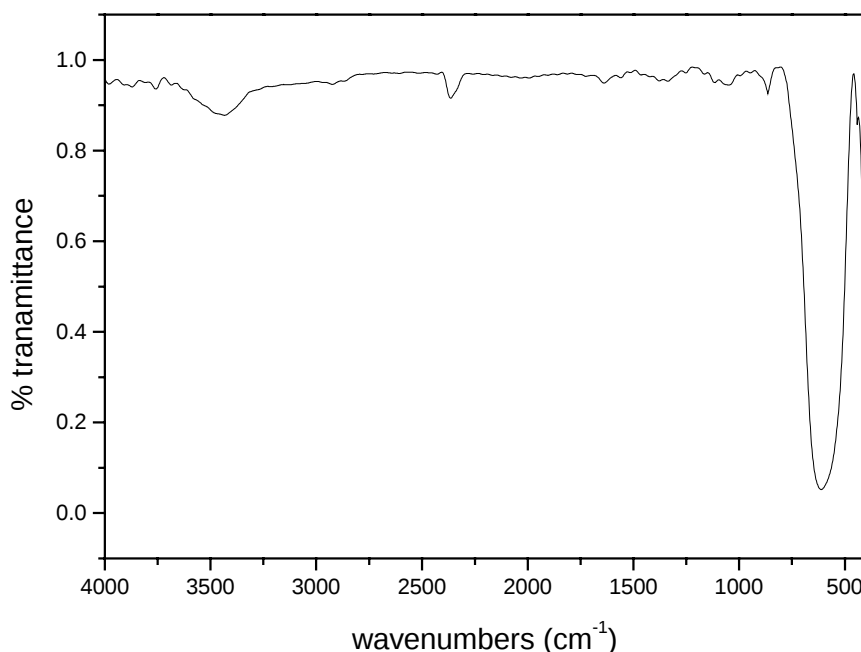
Pelos dados apresentados na tabela 2 nota-se que apesar das mesmas condições empregadas na moagem o pó de PZTN apresentou área superficial inferior ao pó de BT. Este fato provavelmente deve estar ligado a natureza das cerâmicas em estudo. Durante a calcinação (estágio inicial), a estrutura cristalina não é rígida conferindo certo grau de liberdade aos átomos. No caso do PZTN o dopante doador de elétrons (Nb<sup>+5</sup>) provoca a formação de vacâncias de Pb. Na temperatura de calcinação as vacâncias adquirem maior liberdade na rede cristalina facilitando a difusão dos íons chumbo, e podendo causar segregação na superfície das partículas. Quando ocorre a segregação de fase líquida rica em PbO as partículas se unem formando fortes aglomerados resistentes a moagem.

### V.1.2. Análise de IV dos pós cerâmicos.

Na análise dos espectros procurou-se identificar as vibrações envolvidas, tal como, atribuir os grupos químicos relacionados a estas transições. Os espectros de IV para os pós cerâmicos encontra-se ilustrados nas figuras 13, 14 e 15. As principais bandas apresentadas no espectro foram organizadas na tabela 3. Analisando os espectros de IV e as informações contidas na tabela 3, pode-se dizer que:

As bandas observadas em  $\sim 3760$  e  $3430\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PZTN e BT são referentes ao estiramento simétrico da ligação O-H ( $\nu_s$  O-H) devida a absorção de água superficial após a calcinação dos pós e durante a execução da análise.

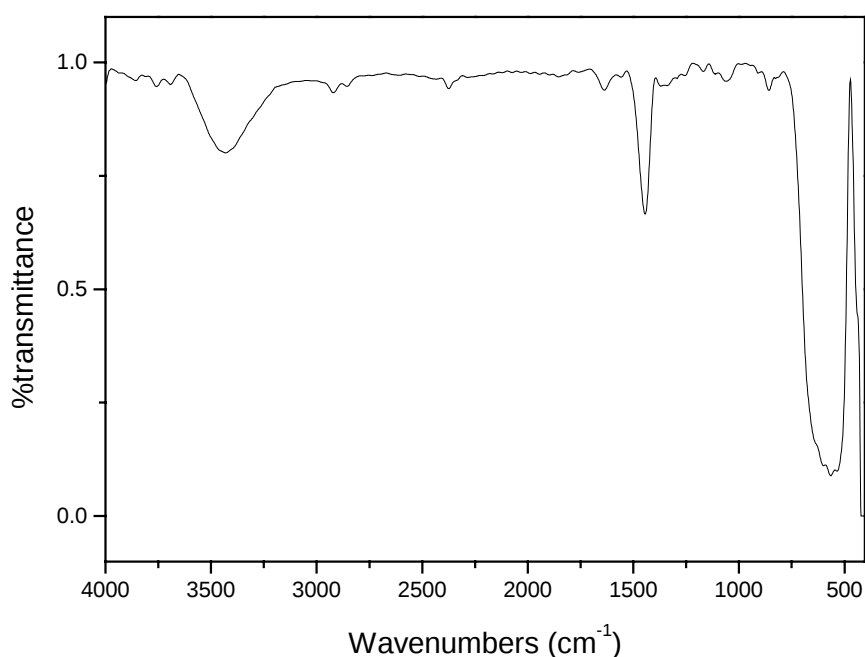
A banda em  $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\nu\text{CO}_2$  pode ser atribuído a presença de  $\text{CO}_2$  atmosférico no interior do aparelho. No espectro de IV do PZTN (figura 13) a banda intensa a  $612\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação M-O. Não observou-se a presença de bandas de carbonatos (região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), indicando que a temperatura de calcinação e a atmosfera oxidante utilizada durante o processo foram eficientes na decomposição da matéria orgânica.



**Figura 13:** Espectro de IV do pó cerâmico de PZTN, obtido em pastilha de KBr.

Para o pó de BT observa-se a presença de banda de média intensidade a  $1444$  e de baixa intensidade a  $1369\text{ cm}^{-1}$  (figura 14). Essas bandas estão relacionadas a estiramento do

grupo carbonato. A banda de maior intensidade ( $1444\text{ cm}^{-1}$ ) está relacionada a presença de carbonato de bário, que apresenta alta estabilidade e portanto é difícil de ser decomposto. A banda de baixa intensidade ( $1369\text{ cm}^{-1}$ ) pode estar ligada a presença carbonato de titânio, em quantidade bem inferior ao carbonato de bário. Em adicional, espera-se que o grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  do carbonato de titânio absorva em região de menor energia que o  $\text{CO}_3^{2-}$  do carbonato de bário devido forte ligação iônica ( $\text{Ba}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$ . Apesar da presença de carbonatos o pó de BT não foi desprezado já que evidenciou-se por DRX uma concentração muito pequena de carbonato de bário.

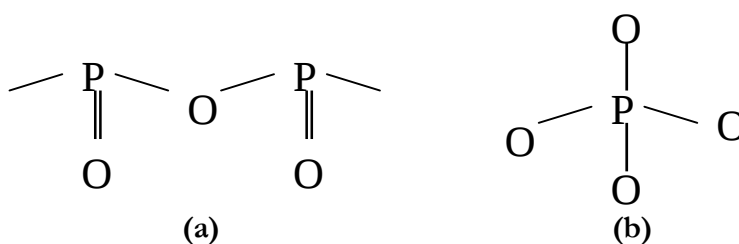


**Figura 14:** Espectro de IV do pó cerâmico de BT, obtido em pastilha KBr.

No espectro de IV do pó de HA nota-se uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e um ombro a  $3565\text{ cm}^{-1}$ , ambas referentes ao estiramento simétrico da ligação O-H. A banda de maior energia ( $3565\text{ cm}^{-1}$ ) é devida a hidroxila presente na hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , já que a nuvem eletrônica do átomo de oxigênio da hidroxila é deslocada pela interação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , tornando a ligação OH mais polar e, portanto, necessita mais energia para vibrar a ligação OH que na molécula de água. Com efeito, a banda larga na região de menor energia ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída a vibração O-H de moléculas de água adsorvidas no pó. Observa-se também uma banda forte em  $1040\text{ cm}^{-1}$  referente a transição  $\nu_3$  (estiramento assimétrico) do grupo fosfato. A banda média em  $569\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a transição  $\nu_4$  do grupo fosfato. O domínio da transição  $\nu_3$  é comum em hidroxiapatitas

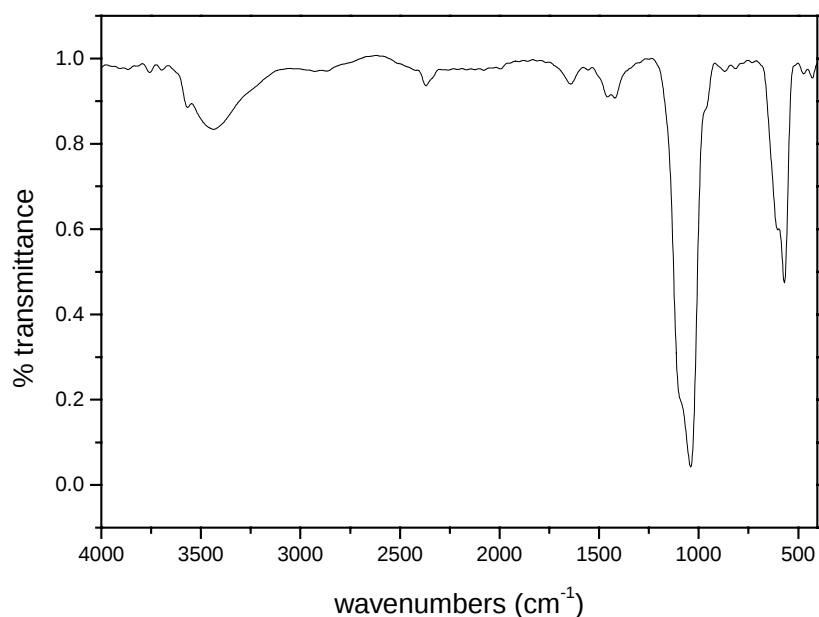
estequiométricas. Não observa-se banda na região de  $1145\text{ cm}^{-1}$  referente a absorção de íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  comum em hidroxiapatitas não estequiométricas, comprovando que a HA utilizada é estequiométrica.

Materiais fosfatados cristalinos apresentam os modos vibracionais do  $\text{PO}_4^{3-}$  livre, assim como pode apresentar vibrações adicionais da estrutura a qual encontra-se ligado. Pode-se assumir dois modelos diferentes representados pela ilustração abaixo. No primeiro modelo (a) além das transições do grupo fosfato observa-se vibração da ligação  $\text{P}=\text{O}$ , tal como vibrações  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . No segundo modelo (b) tem-se apenas as vibrações do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  livre e possivelmente bandas de combinação  $\nu_1+\nu_3$ . A transições  $\nu_3$  e  $\nu_4$  observadas no espectro da HA indica que a hidroxiapatita apresenta rede tridimensional de grupos fosfato tetraédricos interligados pelo átomo de cálcio (modelo b). A banda fraca em  $1420\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento e as da ligação  $\text{P}=\text{O}$  e o ombro a  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  indicando pequena quantidade de grupos fosfato não tetraédricos.



**Tabela 3:** Bandas de absorção e respectivas vibrações de alguns grupos presentes nos pós.

| PZTN                                |                      | Titanato de Bário                   |                         | Hidroxiapatita                      |                           |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                      | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                         | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                           |
| 3759                                | $\nu_s \text{ O-H}$  | 3758                                | $\nu_s \text{ O-H}$     | 3749                                | $\nu_s \text{ O-H}$       |
| 3433                                | $\nu_s \text{ O-H}$  | 3431                                | $\nu_s \text{ O-H}$     | 3565                                | $\nu_s \text{ O-H}$       |
| 2364                                | $\nu \text{ CO}_2$   | 2374                                | $\nu \text{ CO}_2$      | 3440                                | $\nu_s \text{ O-H}$       |
| 1637                                | $\delta \text{ HOH}$ | 1638                                | $\delta \text{ HOH}$    | 2370                                | $\nu \text{ CO}_2$        |
| 612                                 | $\nu \text{ M-O}$    | 1444                                | $\nu \text{ CO}_3^{2-}$ | 1643                                | $\delta \text{ HOH}$      |
|                                     |                      | 1369                                | $\nu \text{ CO}_3^{2-}$ | 1420                                | $\nu \text{ P=O}$         |
|                                     |                      | 1061                                | $\nu_{as} \text{ COC}$  | 1040                                | $\nu_3 \text{ PO}_4^{3-}$ |
|                                     |                      | 565                                 | $\nu \text{ M-O}$       | 569                                 | $\nu_4 \text{ PO}_4^{3-}$ |



**Figura 15:** Espectro de IV do pó de HA, obtido em pastilha de KBr.

### V.1.3. Tamanho de partícula por ensaios de MEV

Os pós cerâmicos foram particionados por centrifugação no sentido de selecionar partículas com menor tamanho possível. As micrografias dos pós avaliaram o tamanho médio de partícula em cada partição, bem como a morfologia das partículas.

Verifica-se nas amostras de titanato de bário que as 2 primeiras partições apresenta pós que com tamanho de partícula variando entre 200 nm a 300nm, conforme pode ser verificado nas figuras 16 e 17. A 4ª partição apresentou pós com tamanho médio de partícula de 150 nm, conforme pode ser verificado na figura 18.

Observa-se pelas figuras 19 e 20, que o pó de PZTN apresenta morfologia esférica. O tamanho médio de partícula não variou significativamente nas 4 partições realizadas, estando entre 200 a 300 nm.

Os pós de HA apresentam na maioria das partículas observadas formas achatadas. O pó de HA também não apresentou grandes diferenças no tamanho de partícula das partições realizadas. O tamanho de partícula variou de 400 a 200nm, conforme pode ser observado nas figuras 21 e 22.

## V.2. Caracterização de Filmes de PVDF puro e blendas PVDF-PMMA.

### V.2.1. Análise por Espectroscopia no IV.

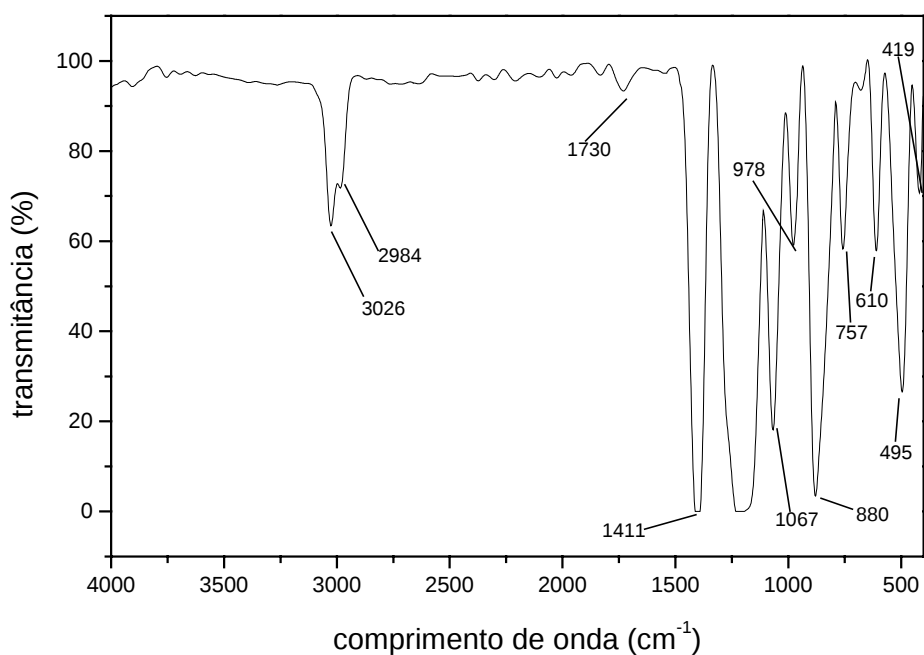
O fluoreto de poli(vilideno) apresenta 4 fases cristalinas distintas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ), das quais, a fase  $\alpha$  é a mais comum de ocorrer. A espectroscopia de IV consiste em uma técnica potente na identificação das fases presentes no polímero, já que encontra-se bandas específicas para cada fase.

Na literatura alguns trabalhos (GREGORIO et al., 1995; SHU & GEIL, 1984) relacionam a presença de bandas em regiões específicas com as fases cristalinas presentes. As principais bandas catalogadas encontram-se organizadas na tabela 4. As bandas na região 1070, 875-890 são comuns em todos os espectros de IV do PVDF. Estas bandas são atribuídas ao estiramento do grupo  $-\text{HC}-\text{CH}-$  na estrutura polimérica; as bandas de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação de ângulo da ligação C-H. Estas bandas podem trazer informações sobre a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do polímero.

**Tabela 4:** Conjunto de bandas de absorção das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em  $\text{cm}^{-1}$

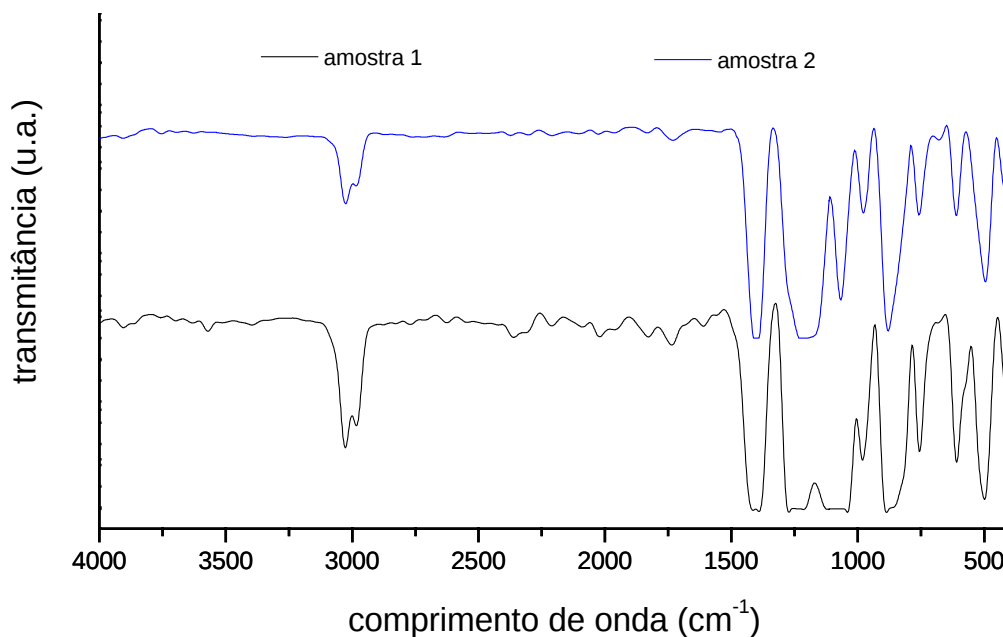
|                                 |     |     |     |     |      |     |     |      |      |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|
| <b>Fase <math>\alpha</math></b> | 410 | 530 | 615 | 765 | 795  | 855 | 975 | 1214 | 1383 |
| <b>Fase <math>\beta</math></b>  | 455 | 470 | 510 | 840 | 1280 |     |     |      |      |

Analisando o espectro apresentado na figura 23, podemos perceber que o filme de PVDF fundido a 210°C apresenta bandas de média intensidade em 610; 757; 978  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença da fase  $\alpha$ . As bandas forte intensidade em  $\sim 1230$  e 1410 não foram atribuídas a nenhuma fase pois estão estouradas. Pode-se observar por IV que o polímero recozido a 120°C/24 horas apresenta a fase  $\alpha$ , não concordando com os resultados obtidos por SONG e colaboradores (1990).



**Figura 23:** Espectro de IV do filme de PVDF puro, fundido a 210°C, quench a -15°C e recozido a 120°C/ 24 horas.

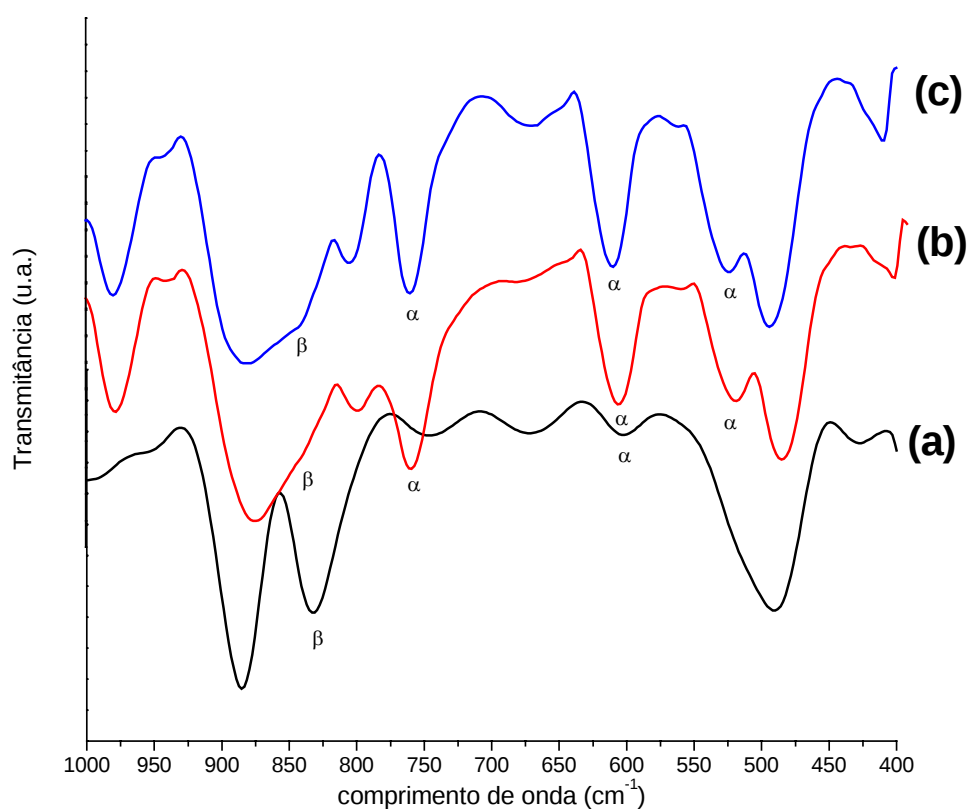
A figura 24 mostra os espectros de IV de duas amostras de PVDF preparadas nas mesmas condições. Esta figura ilustra a reprodutibilidade do espectro de IV, onde aparecem as mesmas bandas nas duas amostras, indicando que é possível o controle da estrutura cristalina pelas condições de preparação dos filmes (temperatura e tempo).



**Figura 24:** Espectro de IV de filmes de PVDF puro, fundido a 210°C, quench a -15°C e recozido a 120°C/ 24 horas. Amostras 1 e 2.

Para facilitar a análise dos espectros de IV será apresentado a região de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , já que as principais bandas de absorção das fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão localizadas nesta região.

Na Figura 25 são ilustrados os espectros de IV obtidos para as amostras de PVDF puro com diferentes histórias térmicas. Os espectros de IV revelaram que a cristalização de amostras fundidas favorece a formação da fase  $\alpha$ . Nota-se que em todas amostras foi constatado a presença de ambas fases cristalinas do PVDF. A relação entre as absorbâncias observadas em  $830\text{cm}^{-1}$  e  $765\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{830}/A_{765}$ ), referente a absorção da fase  $\beta$  e fase  $\alpha$  respectivamente, permite a comparação da proporção relativa entre as fases. Este método é válido para espectros que apresente a mesma linha base. Os valores de  $A_{830}/A_{765}$  foram obtidos utilizando os espectros de IV original de cada amostra. Na tabela 5 encontram-se dispostos os resultados obtidos.



**Figura 25:** Espectro de IV dos filmes de PVDF obtidos sob as seguintes condições: (a) cristalizado a  $70^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ ; (b) fundido em  $220^{\circ}\text{C}$ , recozido a  $60^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ ; (c) fundido em  $220^{\circ}\text{C}$ , quench a T. ambiente, recozido a  $60^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ .

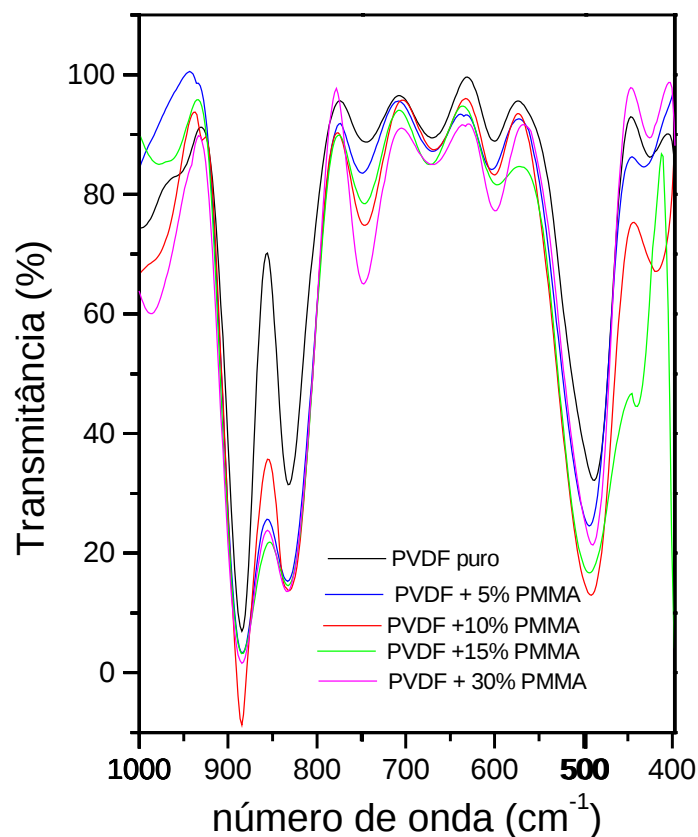
**Tabela 5:** Relação entre absorbância a  $840\text{cm}^{-1}$  (fase  $\beta$ ) e a  $765\text{cm}^{-1}$  (fase  $\alpha$ ) calculadas através do gráfico da Transmitância contra Comprimento de Onda, para as amostras de PVDF cristalizadas em diferentes temperaturas.

| PVDF              | cristalizada<br>70°C/30 min | fundida 220°C<br>recozida 60°C/12h | fundida 200°C quench T.A.<br>recozida 60°C/12h |
|-------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
| $A_{830}/A_{765}$ | 13,5                        | 0,78                               | 1,4                                            |

Analisando os dados apresentados na tabela 5, nota-se que o valor da relação  $A_{830}/A_{765}$  diminui drasticamente ao recristalizar o PVDF a partir da fusão. Porém nota-se que o resfriamento da amostra (quench) provocou um aumento no valor de  $A_{830}/A_{765}$  se comparado com a amostra que não foi resfriada. Este resultado indica que o resfriamento do fundido provoca o aumento da proporção relativa de fase  $\beta$ , porém a taxa de resfriamento utilizada não foi suficiente para evitar a cristalização da fase  $\alpha$ .

Pelos resultados apresentados pode-se dizer que os filmes preparados por solução apresentam uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A cristalização do PVDF na temperatura de 70°C favorece a cristalização da fase  $\beta$ , porém não obteve-se  $\beta$ -PVDF puro, discordando dos resultados obtidos por GREGÓRIO e colaboradores (1990). A diferença na estrutura cristalina encontrada para filmes com a mesma história térmica deve estar relacionada ao uso de resinas de PVDF distintas.

A adição de pequenas quantidades de PMMA pode favorecer a cristalização da fase cristalina desejada ( $\beta$ ). Neste estudo foram preparados filmes da blenda PVDF-PMMA de 5 a 30% em peso. As amostras foram cristalizadas a 70°C e os espectros de IV obtidos estão ilustrados na figura 26. O PMMA apresenta bandas de absorção após  $1200\text{ cm}^{-1}$ , de sorte que o seu efeito na cristalinidade do PVDF pode ser facilmente verificado no espectro IV na região de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nota-se que com a adição de PMMA os espectros mantiveram as bandas de absorção nas mesmas posições. Apenas observa-se aumento na absorbância de todas bandas, principalmente a  $840\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o PMMA favoreceu a cristalização do  $\beta$ -PVDF. No entanto, o aumento da intensidade da banda em  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a fase  $\alpha$  indica que a adição do PMMA também favoreceu a cristalização do  $\alpha$ -PVDF. Portanto em filmes preparados para caracterização ferroelétrica não adicionou-se PMMA pois a fase  $\alpha$  mesmo em concentrações pequenas causa efeito negativo nas propriedades elétricas do polímero.

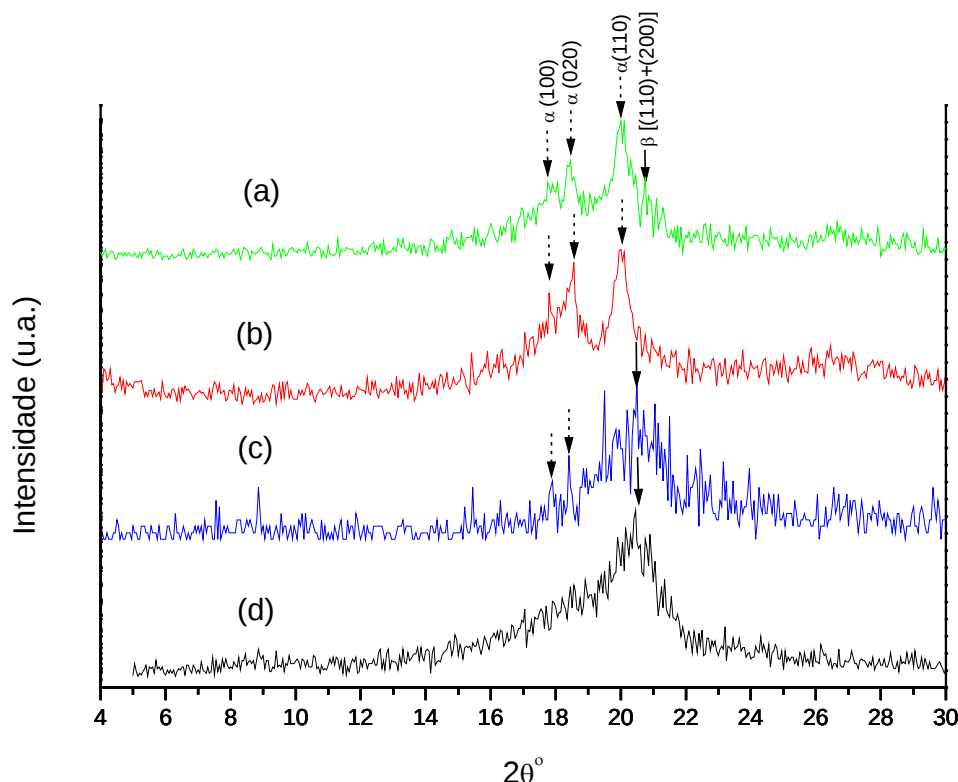


**Figura 26:** Espectro de IV de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  das blendas de PVDF-PMMA

### V.2.2. Análise por Difração de Raios X - DRX.

O PVDF é um polímero semicristalino e apresenta atividade a técnica de difração de Raios X. Apesar do ruído - “background” - encontrado nos DRX, em virtude da fração amorfa, é possível identificar as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Porém a técnica de RX não deve ser a única utilizada na caracterização da estrutura cristalina de polímero.

Analisando os DRX apresentados na figura 27 observa-se que o perfil de difratograma do PVDF cristalizado a 70°C é referente a fase  $\beta$ : pico largo em  $2\theta=21^\circ$  resultantes da reflexão  $\beta$  [(110)+(200)]. No entanto, este pico não é simétrico devido a picos das reflexões da fase  $\alpha$ . Pode-se notar também que filmes tratados em temperaturas superiores a 70°C o perfil de difração é mais próximo ao observado para a fase  $\alpha$ .



**Figura 27.** Difratomogramas de Raios X para filmes de PVDF puro preparados em diferentes condições: (a) fundido 210°C/10 min, quench -15°C e recozido a 120°C/24h; (b) fundido 210°C/10 min, quench -8°C e recozido a 120°C/24h; (c) cristalizado a 100°C/60 minutos; (d) cristalizado a 70°C/60 minutos. Note que as setas pontilhadas indicam picos da fase  $\alpha$  e setas contínuas indicam picos da fase  $\beta$ .

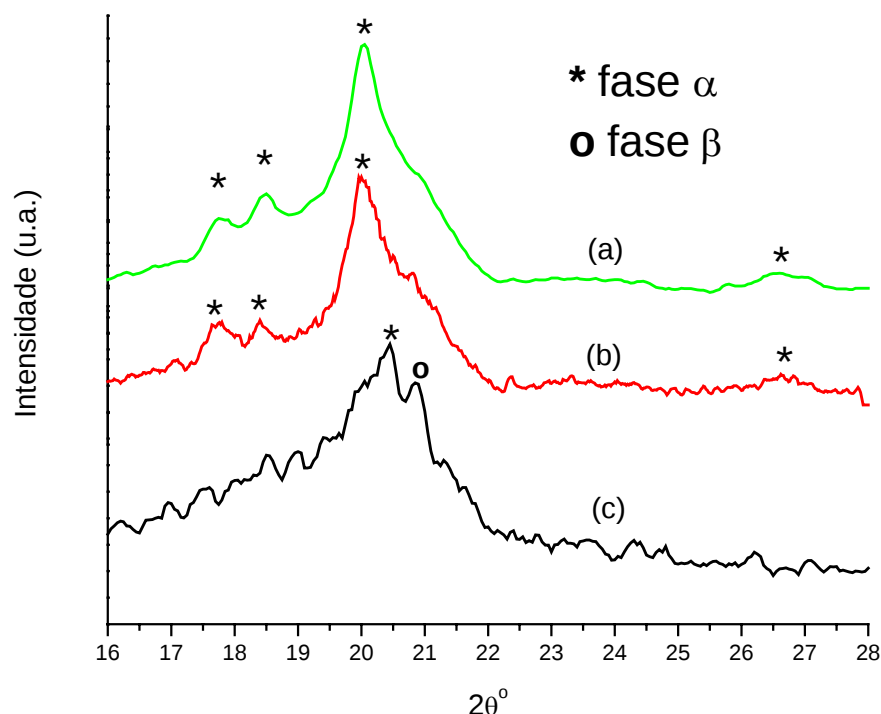
No sentido de aumentar a cristalinidade do PVDF, alguns filmes foram fundidos na temperatura de 220°C, resfriados e recozidos a 60°C durante 12 horas.

Ao fundir o polímero a estrutura cristalina é totalmente destruída e as cadeias poliméricas adquirem certa mobilidade. Ao resfriar a amostra, ocorre um reordenamento das cadeias numa estrutura cristalina definida.

No processo de cristalização da solução, moléculas de solvente permanecem aprisionadas no polímero. Ao elevar a temperatura a evaporação do solvente é acelerada. A presença de moléculas de solvente desestabiliza a estrutura cristalina. Adicionalmente, a mobilidade das cadeias poliméricas é bem maior nas proximidades do ponto fusão. Este efeito pode ser observado na Figura 28(c) onde o DRX da amostra cristalizada a 70°C apresenta uma região de 16° a 19,5° com característica de material amorfo. Ao fundir o

PVDF e recristalizar a região amorfa torna-se cristalina, resultando em 2 picos referentes a reflexão dos planos (100) e (020) da fase  $\alpha$  (Figura 28 (a) e (b)).

Conforme pode ser observado na Figura 28 (b), a cristalização do PVDF a partir do fundido leva a formação da fase  $\alpha$ , pois em temperaturas em torno de 130°C a taxa de cristalização da fase  $\alpha$  é muito alta favorecendo sua formação durante o resfriamento do PVDF (SONG et al, 1990). A formação da fase  $\beta$  poderia ser favorecida pelo ultra resfriamento da amostra, porém no experimento realizado, a taxa de resfriamento não foi suficiente para evitar a cristalização da fase  $\alpha$ , conforme pode ser observado na Figura 28(a).

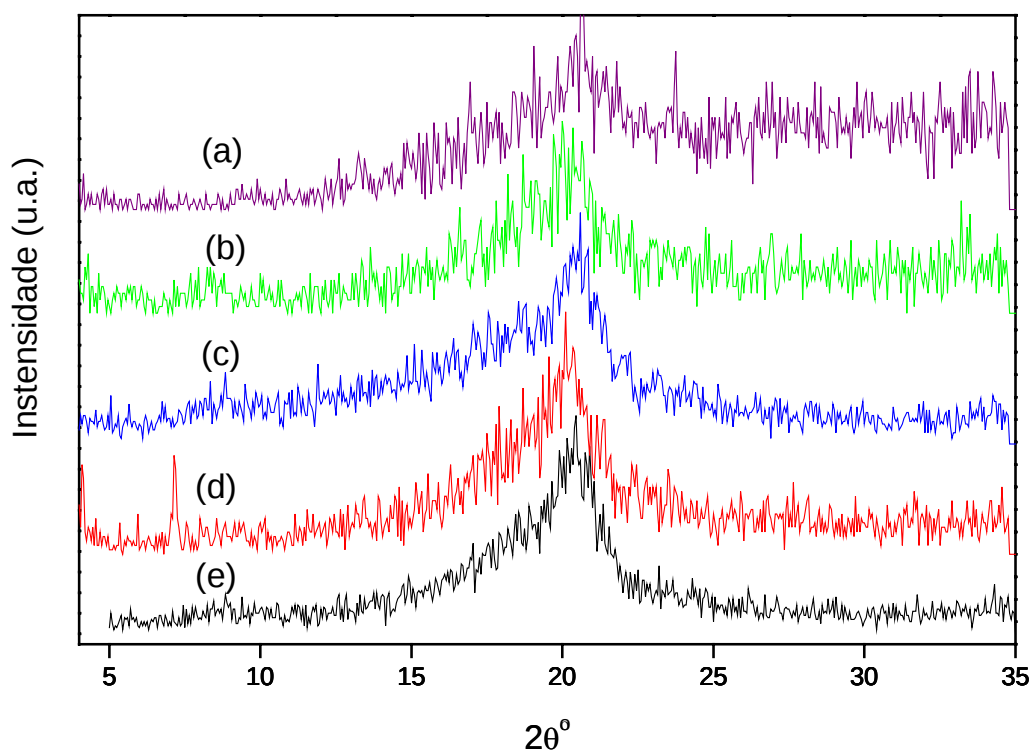


**Figura 28:** Filmes de PVDF puro cristalizados em diferentes temperaturas: (a) fundido a 220°C, quench a temperatura ambiente e recozido a 60°C/12 horas; (b) fundido a 220°C, resfriado até 60°C e recozido a 60°C/12 horas; (c) cristalizado a 70°C/30 min.

O recozimento a 60°C poderia ter levado a cristalização da fase  $\beta$ , já que máxima taxa de cristalização da fase  $\beta$  ocorre em torno de 60°C. Porém a estabilidade da fase  $\alpha$  formada durante o resfriamento não permitiu o rearranjo da estrutura cristalina na fase  $\beta$ . Esta hipótese explica a presença da fase  $\alpha$  nas amostras recozidas.

Na figura 29 pode-se analisar o efeito da adição de PMMA na estrutura cristalina do PVDF cristalizado a 70°C/60 minutos. Pode-se observar pelos DRX das blendas que a adição de até 10% em PMMA não altera perfil de difração do PVDF puro. Adições superiores a 10% apresentam DRX de menor resolução que pode estar relacionada com a desordem cristalina provocada pela adição de um polímero amorfo (PMMA). Adições de pequenas quantidades de PMMA reduzem a temperatura de fusão do polímero e termodinamicamente favorece o rearranjo dos cristais (GREGORIO et al, 1995).

A adição de um polímero amorfo acarreta no surgimento de campos despolarizantes, afetando negativamente a polarização ferroelétrica do material. Ressaltamos que o interesse em estudar blendas de PVDF-PMMA teve como objetivo especular a influência termodinâmica de regiões amorfas no processo de cristalização do PVDF.



**Figura 29:** DRX das blendas PVDF cristalizado a 70°C: (a) PVDF+30%PMMA, (b)PVDF+ 15%PMMA, (c)PVDF +10%PMMA, (d)PVDF +5%PMMA, (e)PVDF puro.

### V.3. Caracterização dos compósitos de PVDF/cerâmica.

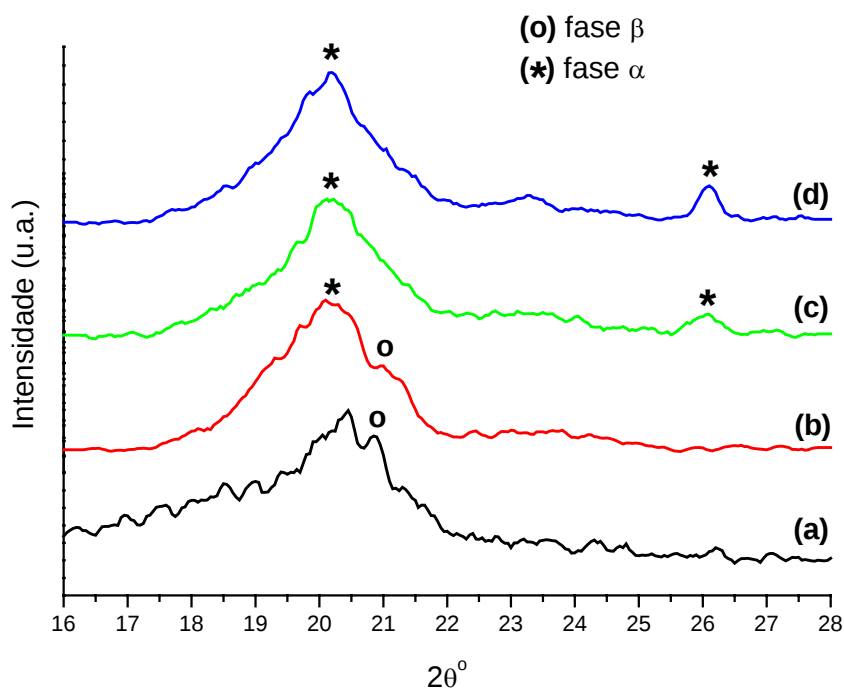
#### V.3.1. Análise por Difração de Raios X.

A incorporação de uma cerâmica cristalina no PVDF pode causar alterações na cristalização do polímero, favorecendo preferencialmente a cristalização de uma fase.

#### *Filmes de PVDF/HA*

Na Figura 30 estão ilustrados os difratogramas de Raios X para os filmes de PVDF/HA cristalizados a 70°C/30 min. As amostras de PVDF com hidroxiapatita apresentam um pico em  $2\theta=20^\circ$  referente a reflexão do plano (100) da fase  $\alpha$ . Nota-se também que a intensidade do pico em  $2\theta=26^\circ$  aumenta com o acréscimo do teor de hidroxiapatita de 23% para 29% em volume (Fig. 30(c) e (d)). A presença dos picos em  $20^\circ$  e  $26^\circ$  indicam que a adição de hidroxiapatita favoreça a cristalização da fase  $\alpha$  do PVDF.

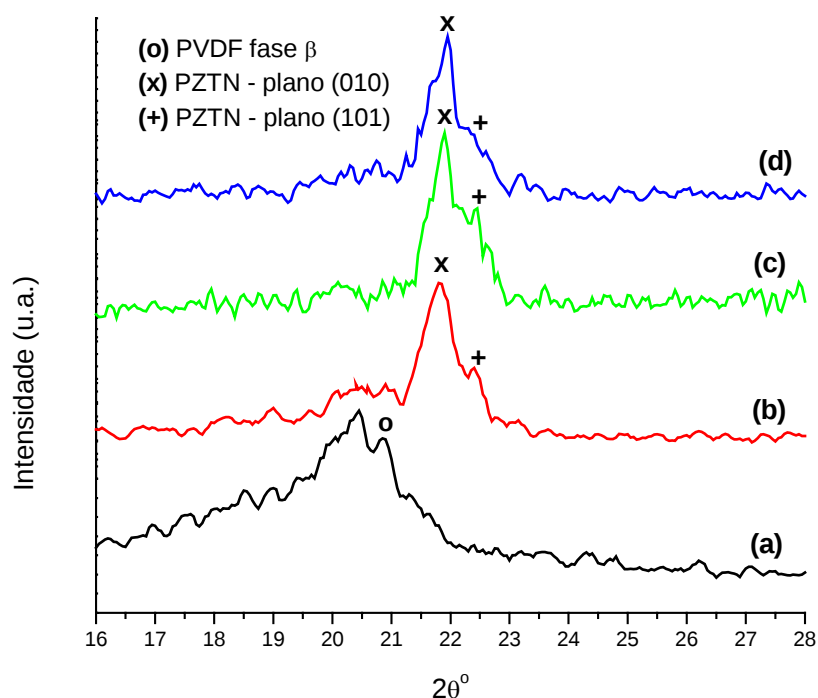
Por outro lado, observando a figura 30, nota-se que a intensidade do pico em  $2\theta=21^\circ$  referente a fase  $\beta$  diminui com a adição de hidroxiapatita, sendo praticamente imperceptível nas amostras com 23 e 29% em volume de hidroxiapatita. Estes resultados demonstram que apesar da temperatura de cristalização utilizada favorecer a cristalização da fase  $\beta$  no PVDF puro, prevalece o efeito inibidor da cristalização do  $\beta$ -PVDF provocado pela adição de Hidroxiapatita.



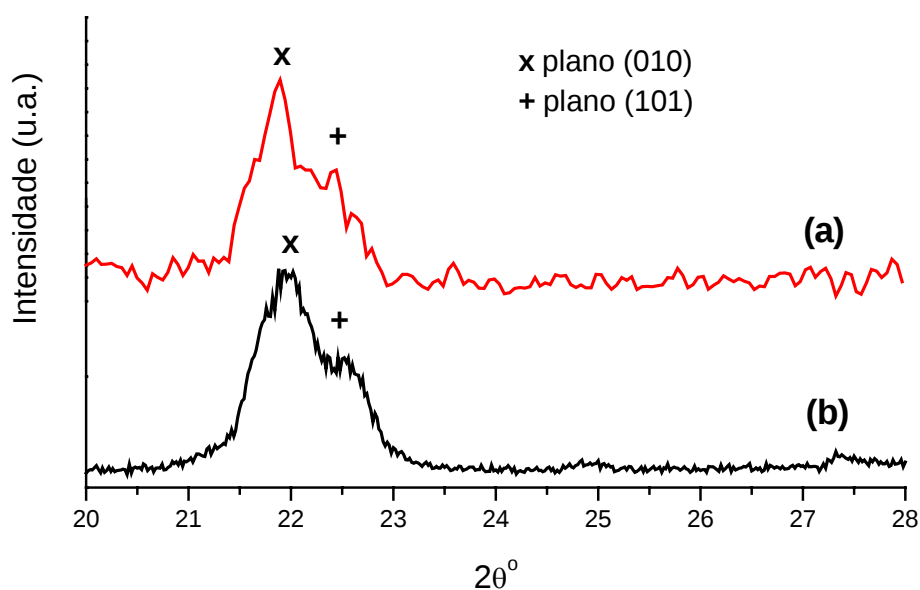
**Figura 30:** DRX de filmes cristalizados a 70°C/30 min.: (a) PVDF puro; (b)13% de HA; (c)23% de HA; (d)29% de HA.

### *Filmes de PVDF/PZTN*

Na Figura 31 encontram-se ilustrados os DRX das amostras de PVDF/PZTN. Pode-se notar na Figura 31(b), (c) e (d), a presença de um pico em  $2\theta=22^\circ$ . Conforme mostra a figura 32, o pico em  $2\theta=22^\circ$  nas amostras de PVDF/PZTN esta associado a reflexão do plano (010) do PZT. Da mesma forma, o pico observado em  $22,5^\circ$  é referente a reflexão do plano (101) da cerâmica PZT. Portanto não é possível verificar influência da adição de PVDF na cristalinidade do PVDF utilizando DRX, visto que a posição dos principais picos de cerâmica e do polímero são coincidentes.



**Figura 31:** DRX de filmes cristalizados a  $60^\circ\text{C}/30\text{min}$ , nas seguintes composições: (a)PVDF puro; (b)PVDF/PZTN 87/13% (volume); (c)PVDF/PZTN 77/23% (volume); (d)PVDF/PZTN 71/29% (volume).

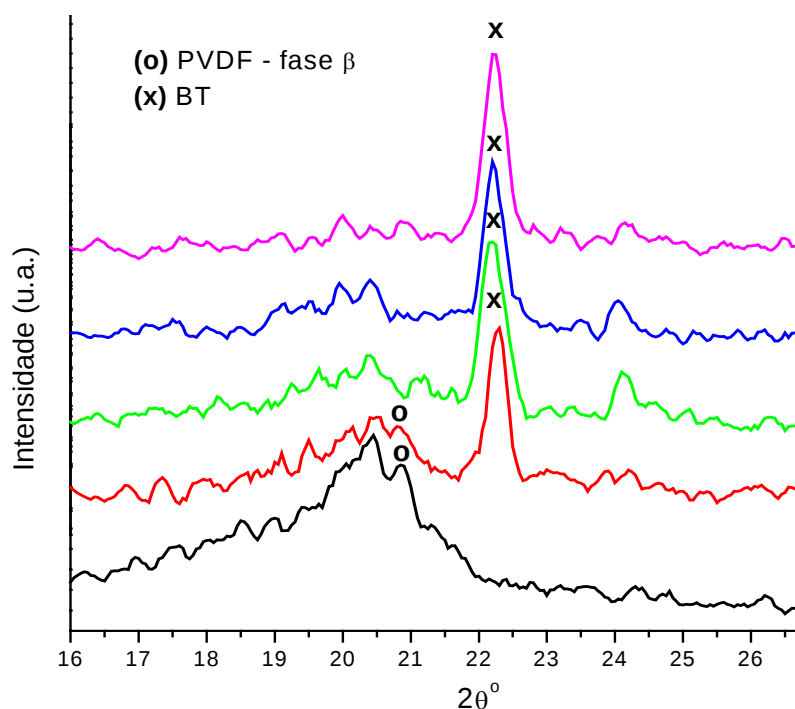


**Figura 32:** Fragmento de DRX: (a) amostra de PVDF/PZTN 77/23 % volume cristalizada a 70 °/min. (b) pó de PZTN calcinado a 700 °C/4h.

### *Filmes de PVDF/BT*

Os DRX das amostras de PVDF/BT estão ilustrados na Figura 33. Analisando esta figura pode-se observar a presença de um pico intenso em  $2\theta=22^\circ$  para todas as amostras de PVDF/BT. A intensidade do pico  $2\theta=22^\circ$  aumenta com o acréscimo da fração de titanato de bário (BT) no PVDF. Paralelamente ocorre decréscimo da intensidade dos picos localizados na região de  $2\theta=19^\circ$  a  $21^\circ$ .

A presença do pico em  $2\theta=22^\circ$  está ligada com a estrutura cristalina do titanato de bário. Como o pó de BT é mais cristalino que a matriz polimérica de PVDF a intensidade do pico  $2\theta=22^\circ$  é elevada em relação aos picos na região de  $2\theta=19^\circ$  a  $21^\circ$ , referente à reflexão das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF. Por exemplo, nas amostras PVDF/BT 66/34 % volume, os picos na região de  $2\theta=19^\circ$  a  $21^\circ$  são praticamente confundidos com o ruído do DRX.



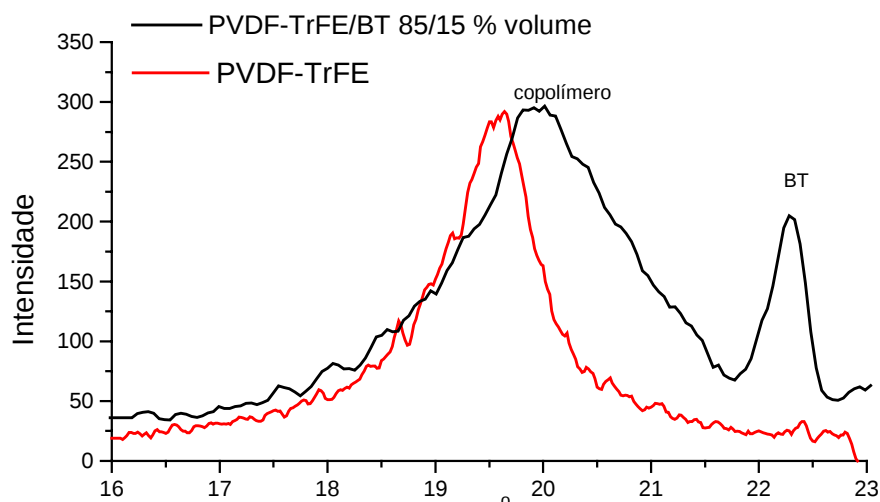
**Figura 33:** DRX de filmes cristalizados a 70°C/30 min, nas seguintes composições: (a) PVDF puro; (b) PVDF/BT 87/13 % volume; (c) PVDF/BT 77/23 %volume; (d) PVDF/BT 79/21 %volume; (e) PVDF/BT 66/34 %volume

#### ***Filmes de copolímero PVDF-TrFE e PVDF-TrFE/BT***

Na Figura 34 encontra-se ilustrado o DRX do copolímero PVDF-TrFE 60/40 mol% cristalizado a 100°C durante 15 horas. O perfil do DRX ilustrado é semelhante aos obtidos para amostras de  $\beta$ -PVDF.

No copolímero a presença do pico em  $2\theta = 19,6^\circ$  é devido as reflexões dos planos (110) e (200) da estrutura pseudo-hexagonal que apresenta atividade ferroelétrica. Este resultado indica que é possível obter a fase ferroelétrica do copolímero, fase  $\beta$ , diretamente da cristalização do copolímero em solução de dimetilacetamina (DMA).

Observa-se também que a adição de BT no copolímero provocou um deslocamento do pico de  $16,9^\circ$  para  $20^\circ$ , referente a reflexões do PVDF-TrFE. Na região de  $2\theta = 22,5^\circ$  nota-se a presença do pico referente a reflexão do plano (101) na estrutura do titanato de bário.

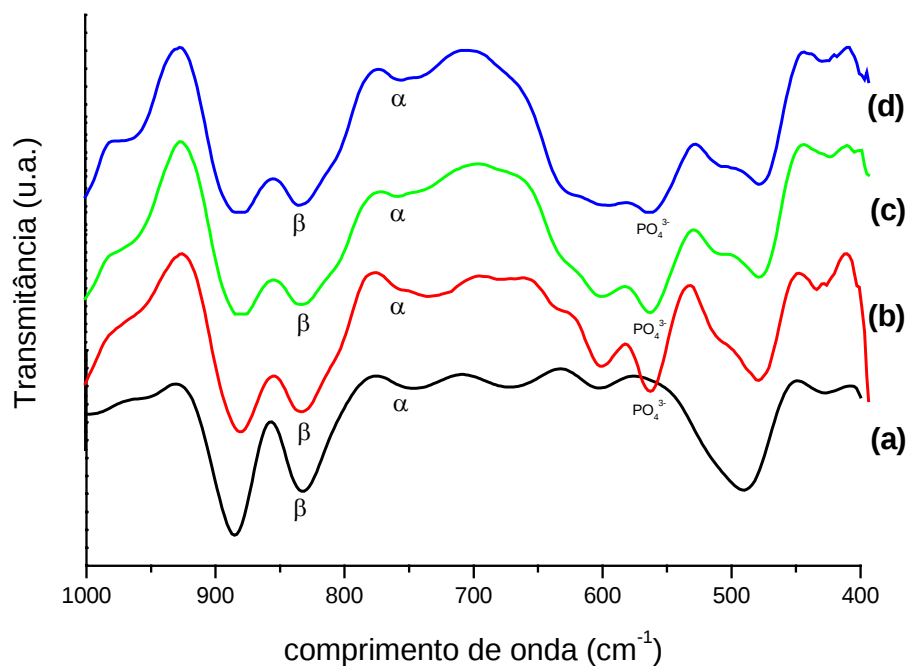


**Figura 34:** DRX de filmes cristalizados a 100°C durante 15 horas. Os DRX foram plotados na mesma escala.

### V.3.2. Análise por Espectroscopia no IV.

Os espectros de IV dos filmes de PVDF/HA encontra-se ilustrados na Figura 35. Analisando os espectros verifica-se que a intensidade da banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  diminui com o aumento do teor de hidroxiapatita na amostra. Observa-se também nas amostras de PVDF/HA a presença de uma banda em  $570\text{ cm}^{-1}$  referente as vibrações do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) da hidroxiapatita. Na região de  $760\text{--}770\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença da banda referente a vibrações da fase  $\alpha$ .

Na Tabela 6, encontra-se dispostos os valores de  $A_{830}/A_{765}$  obtidos para as amostras de PVDF/HA e PVDF/BT. Nota-se que as amostras de PVDF/HA apresentam valores  $A_{830}/A_{765}$  menores que o observado para o PVDF puro, indicando que a concentração da fase  $\beta$  diminui com a adição de HA. As variações de concentração das fases cristalinas do PVDF evidenciadas por espectroscopia no IV estão de acordo com os resultados obtidos por DRX (item V.3.1).

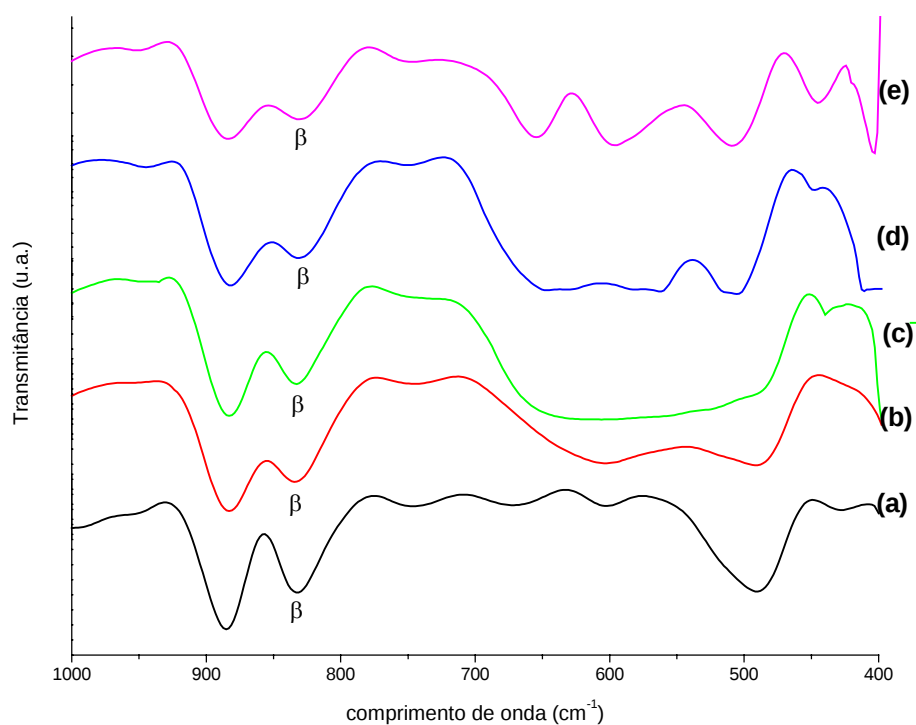


**Figura 35:** Espectro de IV de filmes cristalizados a 70°C/30min, onde: (a)PVDF puro; (b)PVDF/HA 87/13%; (c)PVDF/HA 77/23 %; (d)PVDF/HA 71/29 %.

**Tabela 6:** Relação entre absorbância a 840cm<sup>-1</sup> (fase β) e a 765cm<sup>-1</sup> (fase α), para as amostras de PVDF/Cerâmica cristalizadas a 70°/30min. A relação  $A_{830}/A_{765}$  para o PVDF puro cristalizado a 70°/30min foi de 13,5.

| Razão polímero/cerâmica<br>% em volume | $A_{830}/A_{765}$ |      |
|----------------------------------------|-------------------|------|
|                                        | HA                | PZTN |
| 87/13                                  | 8,1               | 18,3 |
| 77/23                                  | 8,7               | 14,3 |
| 71/29                                  | 9,9               | 13.2 |
| 66/34                                  | --                | 4,7  |

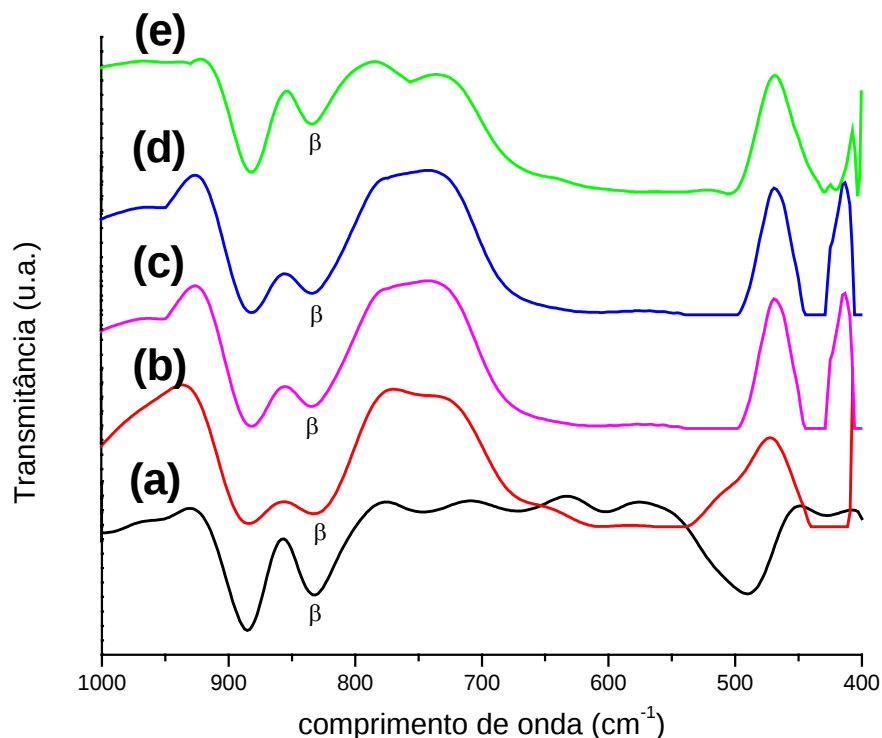
Os espectros de IV das amostras de PVDF/PZTN estão ilustrados na Figura 36. Analisando esta figura observa-se que ocorre pequena variação na intensidade da banda em 840 cm<sup>-1</sup> ao acrescentar a cerâmica PZTN na matriz polimérica. Com o aumento da concentração de PZTN tem-se o decréscimo na concentração da fase β, confirmada pela diminuição dos valores de  $A_{830}/A_{765}$ .



**Figura 36:** Espectro de IV de filmes PVDF/PZTN com as seguintes frações em volume: (a)PVDF puro; (b)87/13%; (c)77/23%; (d)71/29%; (e)66/34 %.

Na figura 37 encontram-se ilustrados os espectros de IV dos filmes de PVDF/BT cristalizados a 70°C/30min. Analisando esta figura observa-se que o aumento da fração de Titanato de Bário no PVDF provoca pequenas variações na intensidade da banda em 840cm<sup>-1</sup>, e assim como na análise por DRX, nada pode ser afirmado a respeito de possíveis flutuações na composição da fase β.

Nota-se nos espectros de IV das amostras com BT a presença de uma banda em 450 cm<sup>-1</sup> referente as vibrações da ligação metal-oxigênio do titanato de bário.

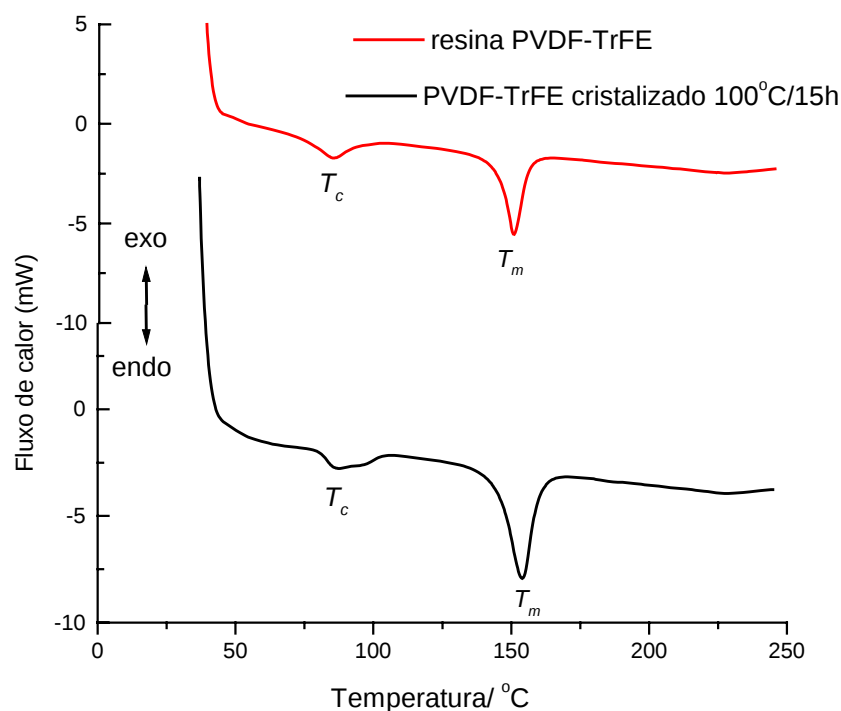


**Figura 37:** Espectro de IV de filmes PVDF/BT cristalizados a 70°C/30 min, nas seguintes frações em volume: (a)PVDF puro; (b)87/13%; (c)77/23%; (d)71/29%; (e)66/34 %.

#### IV.4. Caracterização de PVDF e P(VDF-TrFE) por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

Na Figura 38 encontram-se ilustrados os termogramas de DSC obtidos para amostras de copolímero PVDF-TrFE 60/40 mol% na forma de resina não processada e filmes cristalizados a 100°C/15h. Em ambas amostras observa-se nas curvas de DSC a presença de dois picos endotérmicos. O pico a direita corresponde a fusão do material, enquanto que o pico a esquerda é atribuído a transição de Curie. Neste ponto obtêm-se a temperatura de Curie do copolímero. Observa-se que ocorre uma pequena variação na linha base ao passar pelo ponto de Curie, isto devido a transição de fase ferro-paraelétrica.

O mesmo comportamento é observado na fusão do material, onde a variação de linha base está relacionada com a quebra da estrutura cristalina resultando no material fundido. Os picos endotérmicos observados indicam que as alterações cristalinas absorveram energia na quebra de uma estrutura e formação de outra.



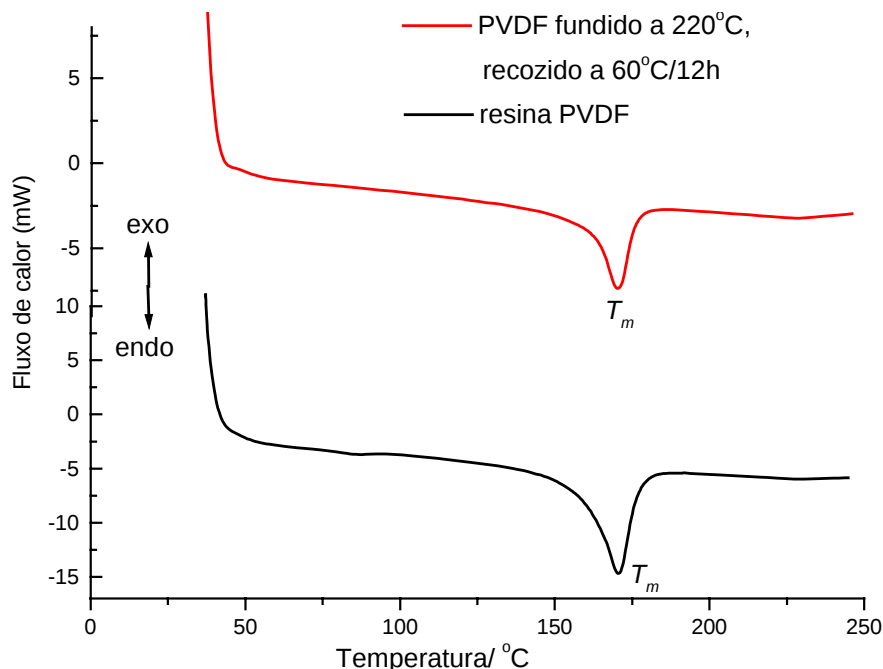
**Figura 38:** Termogramas de DSC obtidos sob taxa de aquecimento de 10°C/mim para amostras do copolímero PVDF-TrFE 60/40 mol%.

Na tabela 7, estão organizados os valores de  $T_m$  e  $T_c$  das amostras de copolímero. Os valores obtidos de temperatura de fusão e de Curie, estão de acordo com os resultados citados na literatura (LAROCHE et al., 1995). Observa-se também que o filme tratado termicamente apresenta temperatura de Curie e temperatura de fusão maior que as temperaturas observadas para o copolímero virgem, evidenciando que o processo de cristalização favoreceu o ordenamento cristalino, resultando numa estrutura mais estável que encontrada para a resina.

Também foi obtido curvas de DSC para a resina de PVDF e para o filme cristalino de PVDF fundido a 220°C/12h e recozido a 60°C. Os termogramas de DSC obtidos estão ilustrados na Figura 39. Analisando esta figura, observa-se a presença de somente um pico endotérmico em 170°C associado ao ponto de fusão da amostra. Como pode ser verificado na Tabela 7, a temperatura de fusão da resina virgem e do filme tratado termicamente, diferem em apenas 1°C, ou seja, 171 e 169°C respectivamente.

As temperaturas de fusão observadas nas amostras de PVDF analisadas estão próximo da temperatura de fusão do  $\alpha$ -PVDF,  $T_m = 172^\circ\text{C}$ , citado por LAROCHE (1995). Este resultado é uma evidencia adicional que a recristalização do PVDF a partir do fundido leva a formação da fase  $\alpha$ .

A mudança na linha base observada nos termogramas de DSC para ambas amostras está relacionada com quebra da estrutura cristalina por um processo endotérmico. Como esperado, nas amostras de PVDF não ocorre a transição de Curie.



**Figura 39:** Termogramas de DSC obtidos sob taxa de aquecimento de 10°C/mim para amostras de PVDF.

**Tabela 7:** Temperaturas de fusão,  $T_m$  e de Curie,  $T_c$ , determinadas por DSC de amostras de PVDF e PVDF-TrFE 60/40mol%.

| amostra                          | $T_m$ (°C) | $T_c$ (°C) |
|----------------------------------|------------|------------|
| <b>PVDF recozido a 60°C</b>      | 169,8      | ---        |
| <b>Resina PVDF</b>               | 170,7      | ---        |
| <b>PVDF-TrFE recozido a 60°C</b> | 153,8      | 87,2       |
| <b>Resina PVDF-TrFE</b>          | 151,0      | 85,0       |

A região de temperatura negativa foi explorada por DSC na amostra de PVDF cristalizada a partir do fundido. O termograma obtido encontra-se ilustrado na Figura 40. Na mesma figura, é ilustrado o termograma ampliado da região entre -15°C a -50°C.

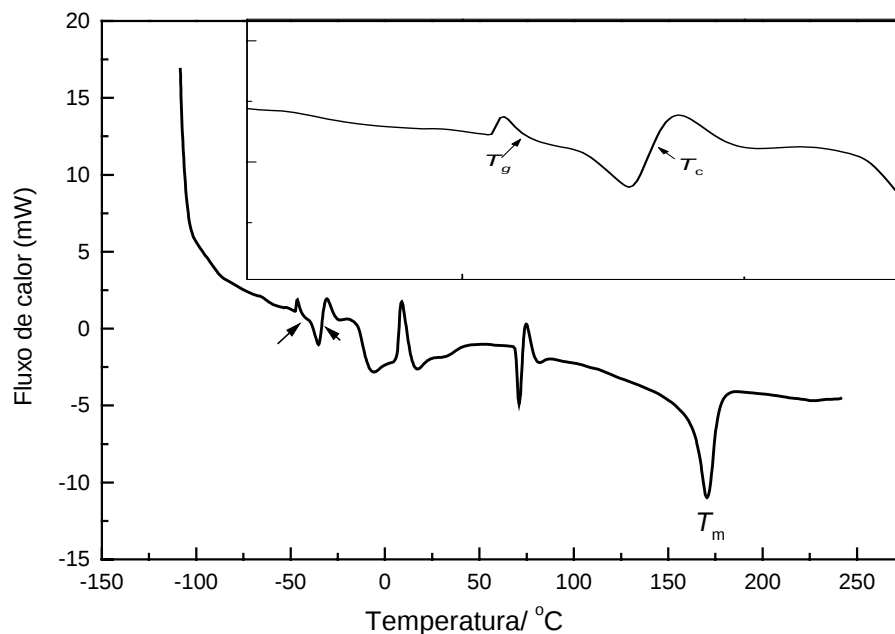
Nota-se no termograma ampliado a existência de mudança na linha base em -42°C, atribuída provavelmente a transição vítrea. Nesta temperatura fixamos a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Logo após, nota-se a ocorrência de um pico endotérmico seguido de

pico exotérmico. Entre estes picos foi fixado a temperatura de cristalização,  $T_x$ , em  $-33^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura os primeiros cristais são formados.

Observa-se um pico discreto em  $-6,5^{\circ}\text{C}$  seguido de um pico exotérmico em  $8,7^{\circ}\text{C}$ . Nesta região nota-se uma sensível mudança na linha base, indicando que alguma alteração na estrutura cristalina deve ter ocorrido. A ocorrência de picos na região de  $4$  a  $25^{\circ}\text{C}$  são atribuídas a alterações estruturais ocorridas na superfície do filme (SHU & GEIL, 1989), porém a origem de picos na região de  $-9$  a  $0^{\circ}\text{C}$  não é conhecida.

A partir de  $25^{\circ}\text{C}$  nota-se duas singelas alterações na linha base, atribuídas ao ordenamento da estrutura cristalina provavelmente na fase  $\beta$ . Em  $71^{\circ}\text{C}$  nota-se a presença de um pico endotérmico seguido de um exotérmico em  $74^{\circ}\text{C}$ . A presença destes picos não é observada no termograma ilustrado na Figura 43. Logo temos comportamentos diferentes, para amostras preparadas nas mesmas condições, em função da história térmica a qual é submetida na análise de DSC.

Os picos a  $71$  e  $74^{\circ}\text{C}$  seguidos de alteração na linha base pode ser explicado pela transição de parte da fase  $\beta$  para fase  $\alpha$ . O intervalo de temperatura considerado coincide com a temperatura onde a taxa de cristalização da fase  $\beta$  é máxima. Na literatura este valor varia entre  $60$ - $70^{\circ}\text{C}$  (MALMONGE, 1993). A quebra da estrutura cristalina da fase  $\beta$  resulta no pico endotérmico observado a  $71^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a formação da nova estrutura cristalina (fase  $\alpha$ ) é termodinamicamente favorecida resultando no pico exotérmico a  $74^{\circ}\text{C}$ . Nota-se um pico a  $170^{\circ}\text{C}$  referente a fusão da fase  $\alpha$  do PVDF.



**Figura 40:** Termogramas de DSC obtidos no intervalo de  $-100$  a  $250^\circ\text{C}$  sob taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . PVDF fundido a  $200^\circ\text{C}$  e recozido a  $60^\circ\text{C}$ .

#### V.5. Caracterização de compósitos PVDF/BT e P(VDF-TrFE)/BT por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.

A caracterização das propriedades ferroelétricas e da microestrutura concentrou-se nos compósitos polímero/BT tendo em vista as seguintes considerações: (1) a Hidroxiapatita não é ferroelétrica; (2) o PZTN é um ferroelétrico que contém chumbo, sendo desaconselhável o implante deste tipo de material em organismos vivos.

As micrografias de MEV obtidas para as amostras de PVDF/BT encontram-se ilustradas nas Figuras 41 a 43. Obteve-se imagens da amostra pela emissão de elétron secundário (SE), e por elétron retro-espalhado (RBSE). As micrografias obtidas por SE apresentaram baixa resolução devido ao saturamento eletrônico na superfície da amostra. A imagem gerada por elétron retro-espalhado permitiu a visualização das partículas cerâmicas inclusas na matriz polimérica. As micrografias apresentadas foram obtidas pela imagem RBSE. Os pontos claros são as partículas de BT, e a parte escura é referente a matriz polimérica. As Figuras 41(a), 42(a) e 43(a) foram obtidas do perfil da amostra, e fornecem a espessura do filme. Analisando estas micrografias nota-se a presença de um gradiente de concentração de partículas na espessura considerada. A parte inferior do filme (em contato com o substrato), apresenta maior concentração de partículas que a parte superior (externa).

O filme de PVDF/BT 50/50 % volume apresenta distribuição não uniforme das partículas ao longo da espessura. Este efeito pode ser entendido pela decantação das partículas de cerâmica dispersas durante a secagem do solvente. Na amostra com volume de 50% em cerâmica os espaços entre as partículas de cerâmicas são preenchidas pelo polímero, neste caso, podemos considerar a cerâmica como a matriz que determina a microestrutura observada. As espessuras observadas para as amostras de PVDF com 13; 34; e 50% em volume de BT são respectivamente 37, 22, 35  $\mu\text{m}$ .

As Figuras 41, 42 e 43 letras (b) e (d) são referentes as micrografias da superfície inferior, em contato com o substrato, aqui denominadas como superfície lisa, enquanto que as micrografias das letras (c) e (e) foram obtidos da superfície superior, denominadas como superfície rugosa. Foram obtidas na mesma região da amostra, micrografias com diferentes aumentos – 300X e 3000X.

Note-se que, analisando a Figura 41, que as partículas cerâmicas foram bem dispersas na amostra PVDF/BT 87/13%. Porém a superfície lisa apresenta maior concentração de partículas que a superfície rugosa. Analisando as micrografias da Fig. 41 (d) e (e) nota-se que as partículas da superfície lisa são maiores que as observadas na superfície rugosa (3-4  $\mu\text{m}$  e 1-2 $\mu\text{m}$  respectivamente). As partículas maiores observadas na superfície inferior do filme são aglomerados formados pela decantação de partículas dispersas na matriz polimérica durante a secagem do solvente.

O aumento da fração de cerâmica desenvolve uma microestrutura menos homogênea, conforme pode ser verificado nas micrografias da Figura 42. Nota-se que a amostra de PVDF/BT 34/66% apresenta partículas de diversos tamanhos. Observa-se nas Fig. 42 (d) e (e) a presença de aglomerados irregulares com tamanhos em torno de 5 $\mu\text{m}$ . A superfície lisa e a rugosa apresentam microestruturas semelhantes, já que o aumento da concentração de cerâmica diminui a liberdade das partículas na matriz polimérica.

Nas micrografias da superfície do PVDF/BT 50/50% (Figura 43) nota-se a formação de grandes aglomerados cerâmicos ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) dispersos no polímero. A microestrutura desenvolvida na superfície lisa, Fig. 43 (d), apresenta aglomerados maiores que os observados na superfície rugosa. Observando a Fig. 43 pode-se dizer que a microestrutura desenvolvida para a amostra PVDF/BT 50/50 está distante da situação ideal necessária na otimização das propriedades ferroelétricas do compósito. Estamos falando da conectividade 0-3, onde é idealizado a dispersão de partículas esféricas numa matriz polimérica, sem que haja contato entre uma partícula e outra.

As micrografias de MEV para amostras do copolímero PVDF-TrFE/BT 85/15% estão apresentadas na Figura 44. Analisando a fig. 44(a) nota-se que concentração da fase cerâmica varia ao longo da espessura do filme, sendo maior na superfície inferior do filme. A espessura evidenciada para este filme é de 36  $\mu\text{m}$ .

As micrografias da Fig. 44 (b) e (c) revelam que as partículas cerâmicas de BT estão uniformemente dispersas na matriz polimérica. As partículas são uniformes e apresentam tamanhos de cerca de 2 $\mu\text{m}$ . As partículas maiores observadas na micrografia da superfície lisa, Fig. 44(e), resultam da aglomeração de partículas menores. Os aglomerados não são observados na micrografia da superfície rugosa, Fig. 44(e), evidenciando que provavelmente ocorreu aglomeração de partículas decantadas durante a evaporação do solvente.

No sentido de promover uma melhor distribuição das partículas cerâmicas na matriz polimérica, os filmes foram preparados pela técnica de deposição por spin coating.

Por esta técnica é possível obter filmes bem finos e regulares em sua extensão, já que camadas extremamente finas de solução são depositadas sobre o substrato. Com a rápida evaporação do solvente pode-se evitar a sedimentação de partículas cerâmicas na matriz polimérica. Após evaporação do solvente em estufa pode-se aplicar camadas sucessivas, até atingir a espessura desejada.

Na figura 45 estão ilustradas as micrografias da amostra de P(VDF-TrFE)/BT 95/5%vol preparada em spincoating. As figura 45(a) e (b) foram obtidas na mesma região da amostra. Comparando estas figuras, nota-se que pela imagem obtida por elétron retro espalhado que é possível visualizar as aglomerados da superfície e os aglomerados inclusos na matriz polimérica. Na imagem por SE ocorre a saturação eletrônica da superfície e apenas os aglomerados maiores podem ser vistos. Analisando as micrografias da figura 45(a); (b); (c) e (d), o tamanho dos aglomerados de BT variam entre 2 a 5  $\mu\text{m}$ .

Conforme pode ser evidenciado na figura 45(f) a espessura do filme obtido pela deposição de 3 camadas é de 25 $\mu\text{m}$ . Não é observado nas micrografias da espessura (45e; f)

a presença de gradientes de concentração, mas no entanto, nota-se uma discreta diferença de concentração de aglomerados entre a superfície em contato com o substrato (lisa) e a superfície rugosa (figuras 45(c), (d)). A diferença entre as superfícies lisa e rugosa está relacionada com flutuações de composição da dispersão pouco estável durante a preparação da amostra.

O mesmo efeito pode ser verificado para as amostras de P(VDF-TrFE)/BT 90/10% vol e P(VDF-TrFE)/BT 80/20% vol (figuras 46 e 47 (a) a (d)). Nas amostras de concentração 10% e 20% de BT pode-se observar que a superfície lisa é mais concentrada em aglomerados grandes (6-7 $\mu$ m) que a superfície rugosa.

A amostra de P(VDF-TrFE)/BT 90/10%vol apresenta aglomerados heterogêneos de tamanho entre 2 a 6 $\mu$ m distribuídos aleatoriamente pela matriz polimérica (figuras 46(a) a (d)). Nota-se que o filme apresenta superfície irregular com espessura variando ao longo do filme (fig. 46e). A espessura média do filme preparado pela deposição de 5 camadas é de 100  $\mu$ m. Nota-se que as partículas estão bem distribuídas ao longo do filme. No entanto observando a micrografia do perfil do filme (fig. 46f) nota-se duas regiões distintas que deve estar relacionado a falta de adesão entre duas camadas devido provavelmente a presença de impurezas.

As amostras de P(VDF-TrFE)/BT 80/20%vol apresentam aglomerados heterogêneos com tamanho variando de 2 a 7  $\mu$ m. Comparando as micrografias do copolímero com 5 e 10%, com as micrografias obtidas para os filmes P(VDF-TrFE)/BT 80/20%vol (fig. 47(a), (c)) nota-se que o aumento da concentração da cerâmica provoca aglomeração do pó, conforme pode ser evidenciado pelo aumento na concentração de aglomerados com cerca de 6-7 $\mu$ m.

Apesar das partículas cerâmicas estarem bem distribuídas no filme, nota-se que a primeira camada depositada é mais rica em cerâmica que as demais camadas (fig. 47d.). A espessura observada para o filme de P(VDF-TrFE)/BT 80/20%vol é de aproximadamente 110 $\mu$ m (fig. 47e).

Considerando as micrografias dos filmes preparados por spincoating, pode-se dizer que as amostras apresentaram microestrutura compatível com a situação ideal, ou seja, partículas cerâmicas esféricas distribuídas homogeneamente na matriz polimérica, não havendo contato íntimo entre uma partícula e outra. As amostras preparadas por spincoating apresentaram melhores características microestruturais em relação as amostras obtidas por espalhamento de solução. A técnica de spincoating diminuiu sensivelmente a decantação das partículas na matriz polimérica, mas, no entanto, observou-se a presença de minúsculos vãos entre as camadas depositadas. Com efeito, as amostras preparadas por spincoating submetidas ao processo de polarização não suportaram o campo elétrico e romperam-se.

Neste sentido preparou-se filmes por prensagem a quente. A prensagem permite que partículas cerâmicas ganhem liberdade na matriz polimérica fundida. As moléculas de solvente aprisionadas no compósito são expulsas pela ação da temperatura e da força aplicada na amostra. As amostras obtidas por este método apresentam boa homogeneidade e superfícies bem regulares.

Fez-se a prensagem de um filme obtido por espalhamento de solução de P(VDF-TrFE)/BT 90/10% (volume). O filme é prensado a 140°C entre folhas de Capton®, a uma pressão equivalente a 10 toneladas. O Capton® é um polímero funcional bastante liso e resistente a expansão e a temperatura.

Na figura 48 estão apresentadas as micrografias dos filmes obtidos por prensagem. Analisando a figura 48(a) e (b) não é observado a presença de grandes aglomerados na microestrutura das amostras prensadas. Acredita-se que o processo de prensagem não provoca alterações significativas nos aglomerados já formados, mas, no entanto, a não observação de tais aglomerados se deve as características superficiais adquiridas pela prensagem do filme. Na prensagem ocorre o molhamento das folhas de Capton pelo polímero fundido, produzindo assim uma superfície com poucas partículas sobressalentes, conforme as microestruturas observadas nas figuras 48(a) e (b). Analisando o perfil da

amostra nota-se que as partículas estão igualmente distribuídas pela amostra. Entre os processos utilizados na preparação de filmes compósitos a prensagem a quente foi a que produziu a microestrutura mais adequada.

## V.6. Estudo da Polarização Ferroelétrica de compósitos polímero/BT pelo Método de Rampas de Tensão (RT).

No estudo das propriedades ferroelétricas, assumiu-se apenas a contribuição da polarização elétrica instantânea, de natureza capacitiva, e da polarização ferroelétrica na densidade de corrente medida. Considerando a condução elétrica da amostra sendo nula a variação da Polarização ( $\Delta P$ ) é dada por:

$$\Delta P(E) = \int_0^t J(t)dt - \epsilon E(t) \quad (1)$$

Já que o campo elétrico é também função do tempo, a variação da polarização pode ser escrita em função do campo,  $\Delta P(E)$ . No método RT cada ciclo é composto de 2 rampas de tensão de mesma polaridade, assim na primeira rampa tem-se a carga, onde ocorre chaveamento dos dipolos, e na segunda rampa é a recarga (sem chaveamento). Logo na carga temos  $\Delta P_1(E_1)$  e na recarga  $\Delta P_2(E_2)$ , mas como as rampas são idênticas, a variação da polarização para a carga e recarga ocorrem no mesmo valor de  $E$ , logo a variação da polarização ferroelétrica com o campo,  $\Delta P_F(E)$ , é dada por:

$$\Delta P_F(E) = \Delta P_1(E) - \Delta P_2(E) \quad (2)$$

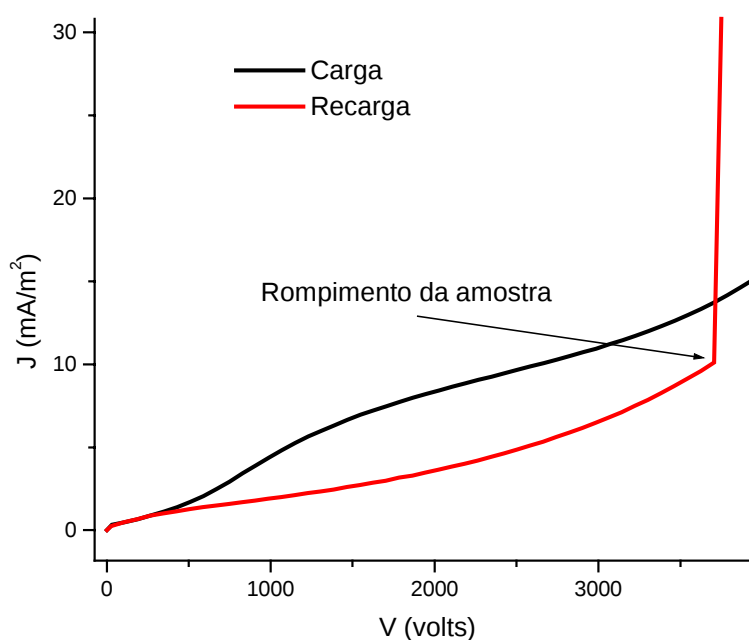
No método RT a variação do campo elétrico é a mesma na carga e recarga, e como o valor de  $\epsilon$  é constante a equação 1 é simplificada na diferença  $\Delta P_1(E_1) - \Delta P_2(E_2)$ , e o valor de  $\Delta P_F(E)$  é facilmente determinado pela integração da curva  $J(t)dt$  na carga e recarga. Na prática, obtém-se as curvas  $J_1(E)$  na carga e  $J_2(E)$  na recarga, e os valores de  $J_1 - J_2$  são plotados contra o campo  $E$ . A variação da polarização ferroelétrica é obtida diretamente da integração da curva  $J_1 - J_2(E)$ .

A contribuição da polarização elétrica instantânea é descontada pelo emprego da equação (2) já que os dipolos não ferroelétricos relaxam ao ser removido o campo elétrico. Então a polarização determinada é de fato ferroelétrica.

As amostras de PVDF e PVDF/cerâmica foram submetidas ao processo de polarização, mas, no entanto, a presença da fase  $\alpha$ , resíduos de solvente e microestrutura não homogênea causaram rompimento da mesma durante a aplicação do campo elétrico.

No caso do copolímero (PVDF-TrFE) e do compósito (PVDF-TrFE/BT) foi possível obter algumas curvas de polarização, já que o copolímero preparado apresentou uma única fase ferroelétrica.

Na figura 49 são apresentadas as curvas de corrente em função da tensão de uma amostra de PVDF/BT. Nota-se que a curva de carga é praticamente linear devido a condutividade da amostra. Na recarga o aumento do campo provoca descargas elétricas, causando o rompimento da amostra e impossibilitando a polarização. Este comportamento foi verificado em todas amostras de PVDF/cerâmica. As descargas elétricas estão relacionadas com a microestrutura inadequada, baixo teor de fase  $\beta$ , tal como baixa cristalinidade da matriz polimérica.

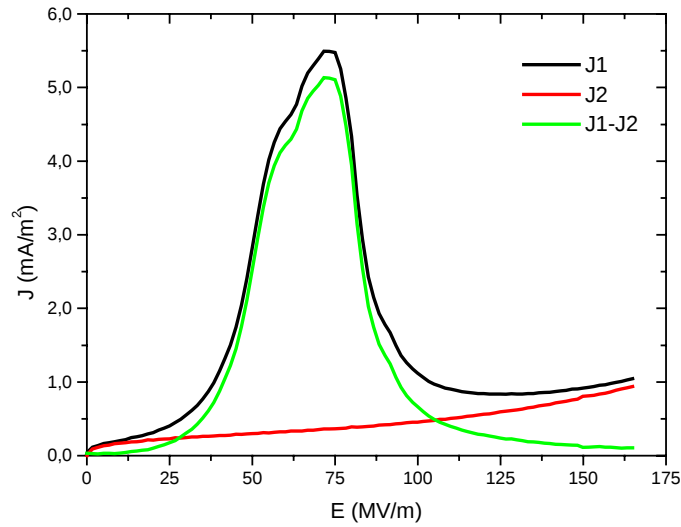


**Figura 49:** Evolução da corrente em função da tensão aplicada de uma amostra de PVDF/BT 66/34% volume.

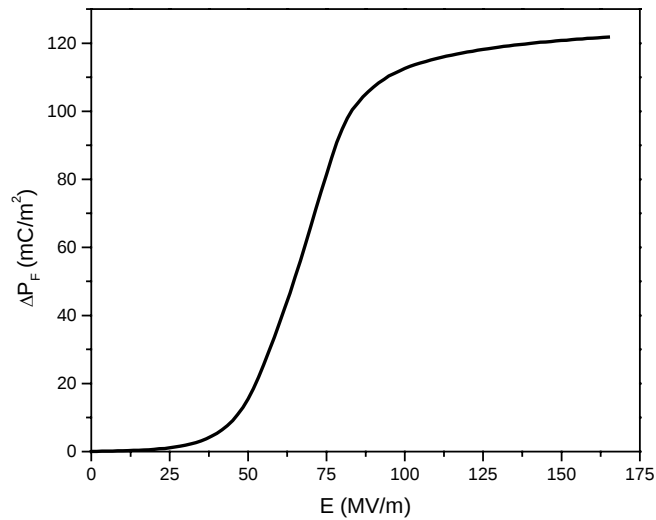
As curvas  $J(E)$  e  $\Delta P(E)$  para o copolímero P(VDF-TrFE) 60/40mol% estão apresentadas nas Figuras 50 e 51. Analisando a Figura 50 nota-se que a corrente de carga,  $J_2$ , no início, varia linearmente com o campo devido ao comportamento capacitivo da amostra. Ao atingir um campo elétrico de 30MV/m tem-se um brusco aumento na densidade corrente devido a contribuição da corrente de polarização, ( $J_p$ ), durante o chaveamento dos dipolos. O valor de  $J_p$  é máximo no campo Coercitivo. Neste ponto, toda carga depositada na amostra é compensada pelo chaveamento dos dipolos, e partir deste estado a contribuição da corrente de polarização reduz bruscamente evidenciando apenas a contribuição da corrente capacitiva ao atingir um campo elétrico de cerca de 100MV/m. Na curva de recarga,  $J_2$ , os dipolos encontram-se chaveados, e não existe a contribuição de corrente polarização. Observa-se o aumento linear da densidade de corrente com o campo

devido ao comportamento capacitivo da amostra. A corrente de polarização ( $J_1$ - $J_2$ ) atinge seu valor máximo no campo coercitivo, da ordem de 70MV/m .

Na figura 51 é apresentada a curva de polarização ferroelétrica do copolímero P(VDF-TrFE) obtida pela integração da curva  $J_1$ - $J_2$ (E). Pelo perfil da curva nota-se que a polarização ferroelétrica é estável. A polarização remanescente é a metade da variação da polarização ferroelétrica,  $P_r = \Delta P_F / 2$ . A amostra de P(VDF-TrFE) apresentou valor de  $P_r$  igual a 55 mC/m<sup>2</sup>, estando de acordo com os valores encontrados na literatura.



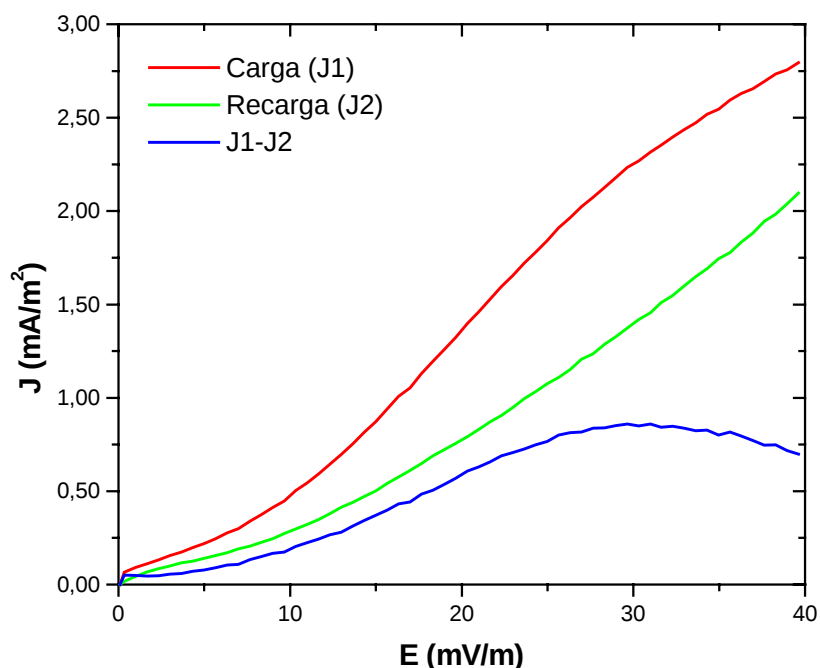
**Figura 50:** Variação da densidade de Corrente total ( $J_t$ ) em função do Campo para uma amostra de PVDF-TrFE 60/40 mol% cristalizada a 100°C/12h.



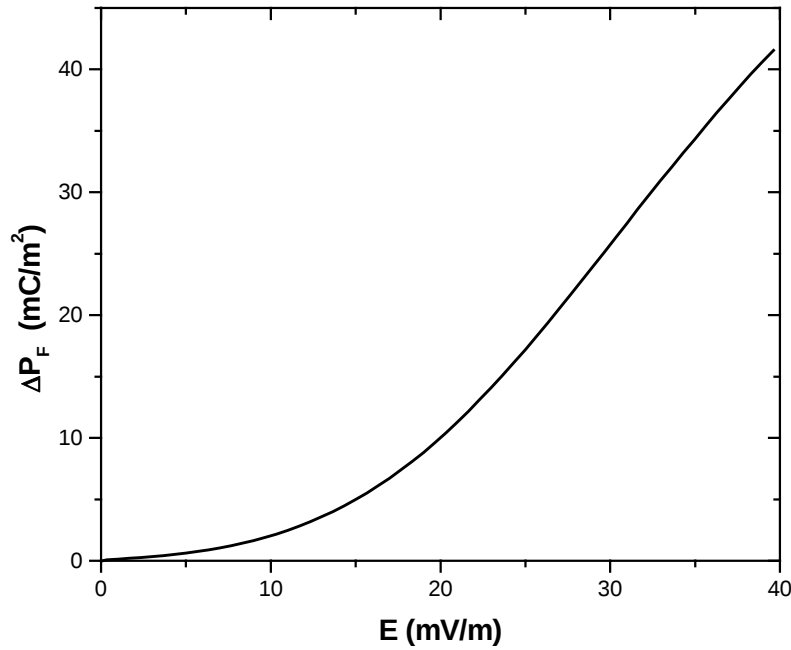
**Figura 51:** Variação da polarização ferroelétrica estável,  $\Delta P_F$ , para uma amostra de PVDF-TrFE 60/40 mol%. A polarização remanescente é obtida nesta curva fazendo  $\Delta P_F / 2$ .

Os filmes de P(VDF-TrFE)/BT 90/10% obtidos por prensagem a quente, apresentaram baixa condução elétrica, já que todo o solvente foi eliminado. Nestes filmes foi possível aplicar campos elétricos da ordem de 50MV/m sem causar rompimento da amostra.

As curvas de densidade de corrente em função ao campo aplicado no compósito estão ilustradas na figura 52. Analisando esta figura, nota-se o caráter capacitivo da amostra em  $J_1$ (carga). Descontada a contribuição da corrente condução na recarga,  $J_2$ , pode-se perceber na curva  $J_1-J_2$  uma discreta orientação dos dipolos, que atinge o máximo no campo coercitivo, em torno de 28mV/m. Até o máximo campo atingido sem o rompimento da amostra, nota-se que a curva  $J_1-J_2$ , não assume valores constantes, indicando a contribuição da corrente de condução elétrica. Apesar da condução da amostra foi possível obter alguma polarização da mesma, conforme pode ser observado na curva de  $\Delta P_F$  contra o campo elétrico, ilustrada na figura 16. Para o máximo campo atingido (40mV/m), obteve-se uma polarização de aproximadamente 42mC/m<sup>2</sup>. Os valores de polarização para o compósito não devem ser comparados com os resultado obtidos para o copolímero puro (fig. 51), pois na curva de polarização apresentada na figura 53 existe a contribuição da corrente de condução, o que não ocorre para o copolímero puro.



**Figura 52:** Variação da densidade de Corrente total ( $J_t$ ) em função do Campo para uma amostra de P(VDF-TrFE)/BT 90/10 % preparada por prensagem.



**Figura 53:** Variação da polarização ferroelétrica,  $\Delta P_F$ , para uma amostra de P(VDF-TrFE)/BT 90/10 % preparada por prensagem.

É esperado que a curva de polarização de compósitos polímero/cerâmica, apresente no mínimo dois picos de polarização referentes a polarização de cada fase ferroelétrica que compõe o sistema. No caso específico do compósito P(VDF-TrFE)/BT, como visto anteriormente, só é possível a polarização da matriz polimérica.

Na literatura, trabalhos relacionados com a polarização ferroelétrica do titanato de bário argumentam que esta cerâmica apresenta polarização ferroelétrica quando a microestrutura é formada por grãos de no mínimo  $3\mu\text{m}$ . A polarização ferroelétrica do titanato de bário, assim como todos os demais compostos ferroelétricos, é dependente de efeitos cooperativos entre os domínios ferroelétricos. Logo, o efeito associativo é função do volume do grão, particularmente do tamanho de cristalito.

Considerando que o tamanho de grão dos pós de BT utilizados na preparação dos compósitos variaram de 200 a 300nm, a ausência de polarização da fase cerâmica está associada a quantidade insuficiente de dipolos ferroelétricos.

Como perspectiva futura, pós de BT com tamanho de grão entre 3 a  $5\mu\text{m}$  poderão ser obtidos pelo crescimento de grãos de pós comerciais. Estes serão adicionados a matriz do copolímero pela metodologia já desenvolvida, e submetidos a polarização pelo método RT.

Poderá ser realizada a caracterização piezoelétrica do compósito por técnicas de interferometria a laser, por exemplo. A dificuldade na obtenção de parâmetros

piezoelétricos, assim como a polarização deste tipo de compósito reside nos distintos comportamentos elétricos e mecânicos das fases constituintes. A estrutura do compósito é formada por materiais de distintas elasticidades: a constante elástica do copolímero P(VDF-TrFE) é cerca de 150 vezes maior que a cerâmica. Logo ocorre dispersão do sinal quando a amostra é submetida a metodologia convencional de caracterização piezoelétrica (Berlincourt Meter). Os equipamentos tipo Berlincourt estão baseados em um gerador de forças calibrado internamente por um elemento piezoelétrico de referência.

CHAN e colaboradores (1998) verificaram através de interferometria que a piroeletricidade do compósito P(VDF-TrFE)/BT polarizado é cerca de 45% maior que a observada no copolímero puro. Estes resultados evidenciam que o estudo do sistema P(VDF-TrFE)/BT apresenta grande potencial tecnológico, e a aplicação deste compósito em sistemas biológicos pode ser considerado inédito na literatura.

#### **V.7. Avaliação da Citotoxicidade *in vitro* do PVDF-TrFE/BT**

Na pesquisa proposta foram realizados testes *in vitro* segundo a metodologia da ASTM (F896-84) (1995), no sentido de avaliar a citotoxicidade de amostras. A avaliação do potencial citotóxico consiste num protocolo necessário para implantação em organismos vivos. Outros testes mais complexos podem ser empregados na avaliação biológica *in vitro* de novos materiais, tais como: citotoxicidade sistêmica, carcinogênese e protocolos ISSO.

Os ensaios empregados na avaliação citotóxica da amostra de P(VDF-TrFE)/BT 70/30 % em volume foram realizados na Seção de Culturas Celulares do Instituto Adolfo Lutz (IAL), em São Paulo. Após a conclusão dos ensaios o IAL formula um parecer avaliando a citotoxicidade do material.

Os resultados são obtidos pela comparação dos índices de resposta da amostra com índices do controle negativo (discos de papel atóxico) e positivo (fragmento de látex tóxico). Na tabela 8 encontram-se os índices apresentados no parecer do IAL.

Conforme pode ser verificado analisando esta tabela, a amostra de PVDF-TrFE/BT apresentou índice de resposta (IR) igual a 0/0 em todas quadruplicatas. O IR da amostra foi igual ao obtido para o controle negativo, indicando que o material não apresenta efeito tóxico para a linhagem celular empregada.

Os resultados obtidos são representativos para todas as composições de P(VDF-TrFE)/BT, já que a amostra avaliada (P(VDF-TrFE)/BT 70/30%) contém considerável

teor de cerâmica, podendo liberar partículas de BT no meio fisiológico. No entanto, não foi observado a difusão de substâncias tóxicas no meio de cultura, já que o índice de lise da amostra foi igual a zero em todas quaduplicatas.

Como o material analisado não apresentou efeito tóxico, as amostras polarizadas de P(VDF-TrFE)/BT foram avaliadas *in vivo* quanto as propriedades funcionais do novo material desenvolvido.

**Tabela 8:** Resultados obtidos na leitura das placas de culturas celulares em quaduplicatas.

IZ, índice de zona, é a área não corada pelo corante vital. IL, índice de lise, é a porcentagem de células degeneradas. IR, índice resposta, é a relação IZ/IL.

| Material                  | Culturas Celulares |    |     |      |    |     |      |    |     |      |    |     |
|---------------------------|--------------------|----|-----|------|----|-----|------|----|-----|------|----|-----|
|                           | Nº 1               |    |     | Nº 2 |    |     | Nº 3 |    |     | Nº 4 |    |     |
|                           | IZ                 | IL | IR  | IZ   | IL | IR  | IZ   | IL | IR  | IZ   | IL | IR  |
| <b>PVDF-TrFE/BT70/30%</b> | 0                  | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 |
| <b>Controle Negativo</b>  | 0                  | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 | 0    | 0  | 0/0 |
| <b>Controle Positivo</b>  | 4                  | 3  | 4/3 | 4    | 3  | 4/3 | 4    | 3  | 4/3 | 4    | 3  | 4/3 |

## V.8. Avaliação dos Implantes.

O fato da osteotomia de controle e a que recebeu o compósito pertencerem ao mesmo animal teve por objetivo minimizar as diferenças fisiológicas do sítio de estudo.

Os procedimentos cirúrgicos e anestésicos adotados foram eficientes para o estudo em questão. Não houve hemorragias durante o procedimento cirúrgico, e pós operatório nenhum animal apresentou infecções, como também não ocorreu óbito de animais antes do tempo pré-determinado.

Na retirada da tíbia após o sacrifício observou-se nas tíbias que receberam o compósito (GE) a formação de calo exacerbado na região do implante. O filme implantado sobre a tíbia estava ligado fisicamente com a mesma, não havendo encapsulamento por tecido fibroso e tampouco observou-se a formação de coágulos ou tecidos esponjosos. Estes fatos indicam que o compósito não apresenta rejeição pelo organismo.

Os filmes de compósito foram retirados intactos e nenhuma alteração macroscópica (cor, corrosão, buracos, etc) foi notada nas superfícies dos filmes.

### V.8.1.Radiografias.

O processo de reparo ósseo das osteotomias foi radiologicamente acompanhado. Para tal, foram tomadas radiografias das tíbias osteotomizadas ao final das cirurgias de implante e após o período de 21 dias, quando os animais foram sacrificados. Eleveu-se o período de 21 dias pós operatório para as cirurgias de sacrifício tendo em vista que neste período o processo de reparo é avançado, porém o osso ainda não está consolidado. O processo de ossificação exige 45 dias para que ocorra a osteointegração completa de uma osteotomia.

Estes aspectos favoreceram a análise das osteotomias do grupo de controle e do grupo estimulado (que receberam o compósito), já que com o período de maturação proposto há a possibilidade de verificar diferenças na evolução histomorfológica do grupo de controle e ativo, caso estas existam.

Para obtenção das radiografias das tíbias os filmes oclusais foram revelados com solução reveladora e fixadora da Kodak, e posteriormente, as imagens radiológicas foram digitalizadas em scanner. As imagens radiológicas das tíbias esquerda e direita de um animal operado encontram-se dispostas na figura 54, e estão apresentadas em pares: tíbia direita - grupo de controle (**GC**); e tíbia esquerda - grupo com compósito (**GE**).

As radiografias apresentadas nas figuras 54 (a) e (b) foram tomadas ao termino das cirurgias de implante dos filmes compósitos. Na radiografia da figura 54 (a) e (b) evidencia-se que a osteotomia confeccionada perfurou a cortical superior atingindo o canal medular, indicado pelas setas brancas. Tomou-se cuidado de não perfurar o canal medular no sentido de evitar quaisquer reações teciduais de origem não conjuntiva.

Na radiografia da figura 54 (b) (GC) nota-se a presença de duas raias a esquerda e a direita da osteotomia, indicadas por setas amarelas. Estas raias são devido a bandagem do filme compósito implantado sobre a osteotomia. A imagem radiológica do filme implantado é possível já que as partículas cerâmicas (BT) são ativas frente a radiação de RX. As raias observadas são devido a alta densidade cerâmica nos perfis externo e interno da bandagem posicionada sobre a osteotomia. Pode-se considerar que a fixação do filme compósito sobre a osteotomia foi realizado com sucesso, já que mesmo após o reposicionamento de músculos, o filme compósito permaneceu sobre o local da osteotomia.

As figuras 54 (c) e (d) são referentes as radiografias tomadas aos 21 dias após o implante. Analisando a figura 54 (a) - GE, observa-se na região indicada pela seta ligeiro espessamento da cortical devido ao processo de reparo da osteotomia. Na radiografia da tíbia que recebeu o filme compósito, (figura 54d) observa-se a formação de calo ósseo exacerbado acima e abaixo da osteotomia, indicados pelas setas. Também verificou-se a presença de calo ósseo na cortical inferior, não osteotomizada (seta amarela). Ressaltamos que a bandagem de compósito recobriu longitudinalmente o córtex. Este interessante resultado indica que a formação de calo ósseo coincidindo com regiões periféricas da bandagem de compósito e pode estar relacionada com a atividade piezoelétrica do filme implantado devido as correntes elétricas geradas na borda do filme compósito. Resultados semelhantes foram observados por YASUDA e colaboradores (1975) para filmes eletretos de teflon colocados em fêmures de coelhos.



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 54:** Radiografias de tíbias de coelho Nova Zelândia submetido a cirurgia de implante: a) tíbia direita após a cirurgia de implante; b) tíbia esquerda após a cirurgia de implante; c) tíbia direita após o sacrifício; d) tíbia esquerda após o sacrifício.

### **V.8.2. Microscopia de Luz Comum (MLC).**

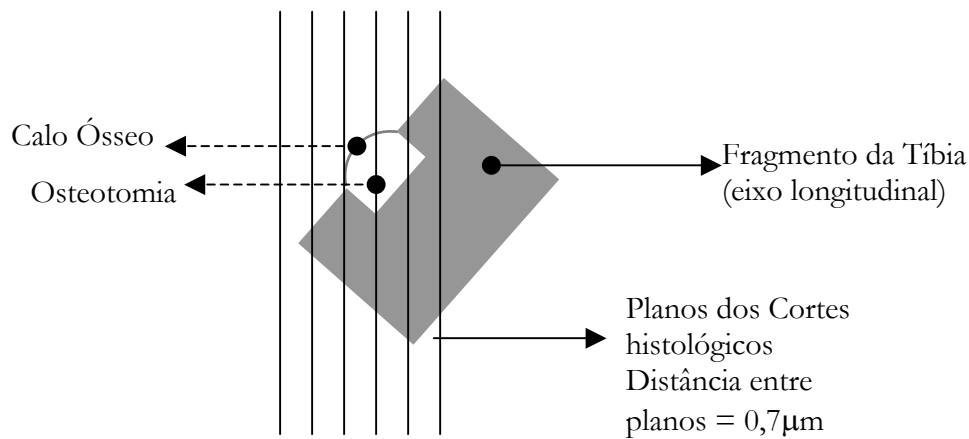
Os cortes histológicos confeccionados foram agrupadas em lotes: grupo de controle (GC) e grupo com compósito (GE). Estes lotes foram observados por microscopia de luz comum. Nesta etapa, procurou-se observar aspectos histomorfopatológicos que levassem, ou não, a evidenciar características de biocompatibilidade e biofuncionalidade do filme compósito implantado.

As imagens obtidas por MLC que melhor representaram o processo de reparo ósseo para cada grupo analisado (GC e GE) foram fotografadas e estão apresentadas a seguir.

O uso de Hematoxilina e Eosina como corantes possibilita a visualização de diferenças morfológicas em MLC, devido as interações químicas destes corantes com as células. A eosina é um corante vermelho de caracter basófilo, tendo assim, grande afinidade pelos aminoácidos dispersos no citoplasma. A Hematoxilina é uma substância acidófila, de cor azul-violeta, que apresenta afinidade pela cromatina de DNA, corando desta forma o núcleo das células.

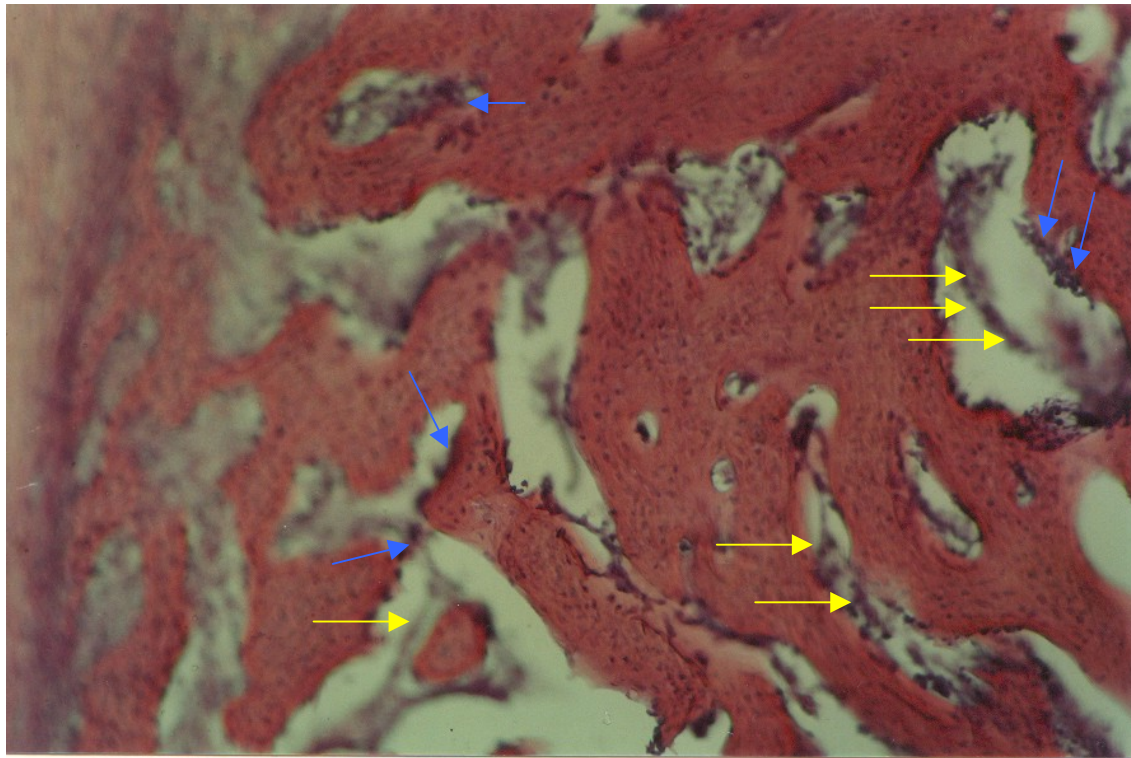
#### **Grupo de Controle (GC).**

O posicionamento do fragmento de osso emblocado no micrótomo, ilustrado na figura 55, permitiu no mesmo corte a visualização do osso intacto e do osso lesionado pela osteotomia. As fotomicrografias dos cortes histológicos pertencentes ao grupo de controle, ou seja, das tíbias osteotomizadas que não receberam o filme de compósito estão mostradas na figura 56.

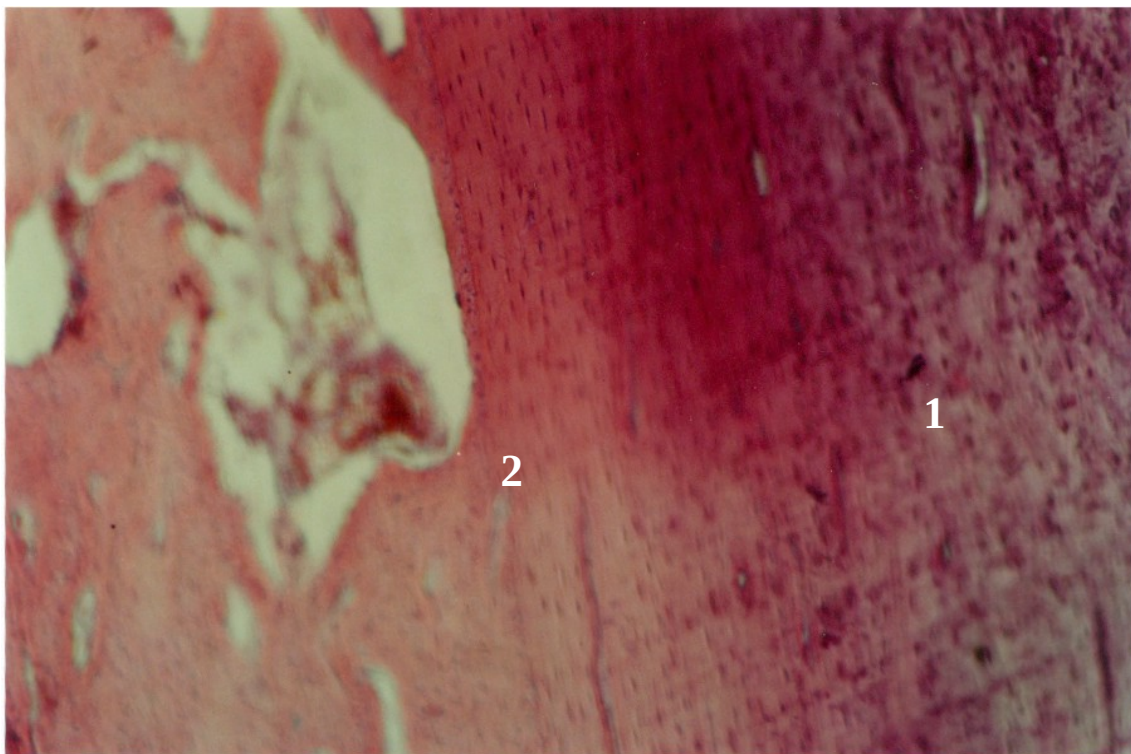


**Figura 55:** Esquema Ilustrativo da disposição fragmento de tíbia no micrótomo para confecção dos cortes histológicos. Visto de perfil.

As fotomicrografias apresentadas na figura 56 foram obtidas ao longo do mesmo corte histológico. A esquerda da figura 56 (b) nota-se a presença de matriz óssea organizada de osso antigo (Região 1). Ao centro da figura (Região 2) evidencia-se a interface osso antigo – osso neo-formado (tecido ósseo imaturo). Afastando-se da interface (figura 56(a)) pode-se observar osso neo-formado em toda extensão. No osso neo-formado observa-se a presença de várias lacunas com vários núcleos periféricos, provavelmente de osteoblastos. A presença de vasos sanguíneos encerrados nestas lacunas indicam angiogênese do tecido em formação. A matriz óssea do osso neoformado encontra-se dispersa e não organizada indicando reparo do osso lesado pela osteotomia em fase de calcificação. Os eventos histomorfológicos observados indicam um processo normal de ossificação após 21 dias da osteotomia.



(a)



(b)

**Figura 56:** Fotomicrografia de tecido ósseo de tíbia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia. (MLC, GC, corte histológico longitudinal de  $0,7\mu\text{m}$  de espessura, corado com HE, aumento 160x). a) Osso neo-formado; setas azuis indicam núcleos periféricos; setas amarelas indicam vasos sanguíneos; b1) osso antigo; b2) Interface osso antigo – osso neo-formado.

### **Grupo com Compósito (GE).**

As fotomicrografias do tecido ósseo de tíbias com implante estão ilustradas nas figuras 57 e 58. As figuras 57(a) e (b) são imagens conjugadas ao longo de um mesmo corte histológico especulando o tecido ósseo, a região da osteotomia, tal como, a região periférica em contato com o filme de compósito. Analisando a figura 57(b) observa-se duas regiões distintas. A direita desta figura nota-se uma estrutura organizada e mineralizada referente ao osso antigo. Na outra região caracterizada pelo tecido ósseo neo-formado, evidencia-se a presença de inúmeras lacunas com vários núcleos periféricos (pontos azulados), provavelmente osteoblastos em processo de diferenciação. Nota-se também vasos sanguíneos neo-formados encerrados nestas lacunas, devido a angiogênese ativa no reparo da osteotomia. No interior destes vasos observa-se a presença de várias hemácias - figuras 58(a) e (b).

A matriz óssea no tecido neo-formado é desorganizada e dispersa.

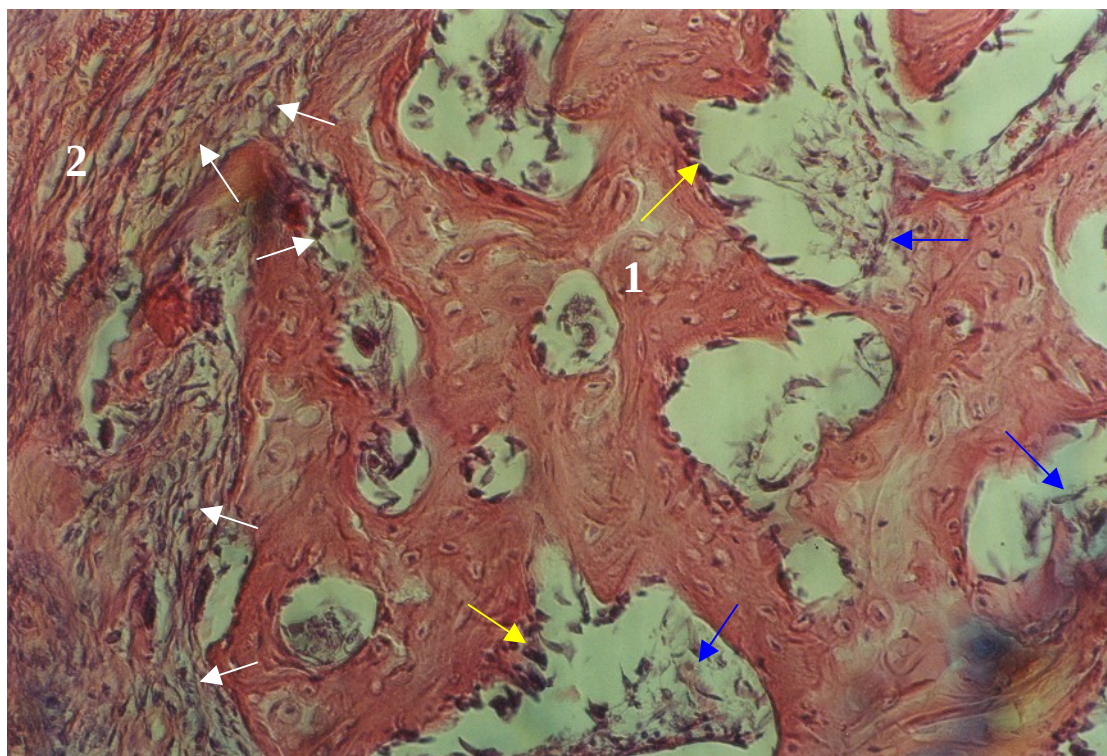
A estrutura histomofológica observada para o osso neo-formado nos cortes histológicos do grupo com compósito não apresentaram diferenças significativas da observada para o grupo de controle. Porém, o osso neo-formado adjacente ao filme de compósito apresenta uma estrutura diferenciada, não observada para os cortes histológicos do grupo de controle. Analisando a figura 57(a) nota-se a esquerda da fotomicrografia uma estrutura completamente distinta da observada para o osso neo-formado (a direita). Nesta estrutura o tecido em formação apresenta vários vasos sanguíneos e abundância de hemácias. Nota-se também uma grande atividade mitótica evidenciada pela população significativa de núcleos de osteoblastos provavelmente. Neste processo parece estar havendo uma reação tecidual invaginando em direção tecido ósseo neo-formado, levando-nos a acreditar que o implante pode estar potencializando o reparo do tecido ósseo lesionado pela osteotomia.

A abundância de vasos sanguíneos é importante para o reparo, visto a necessidade de nutrição do tecido neo-formado em processo de ossificação.

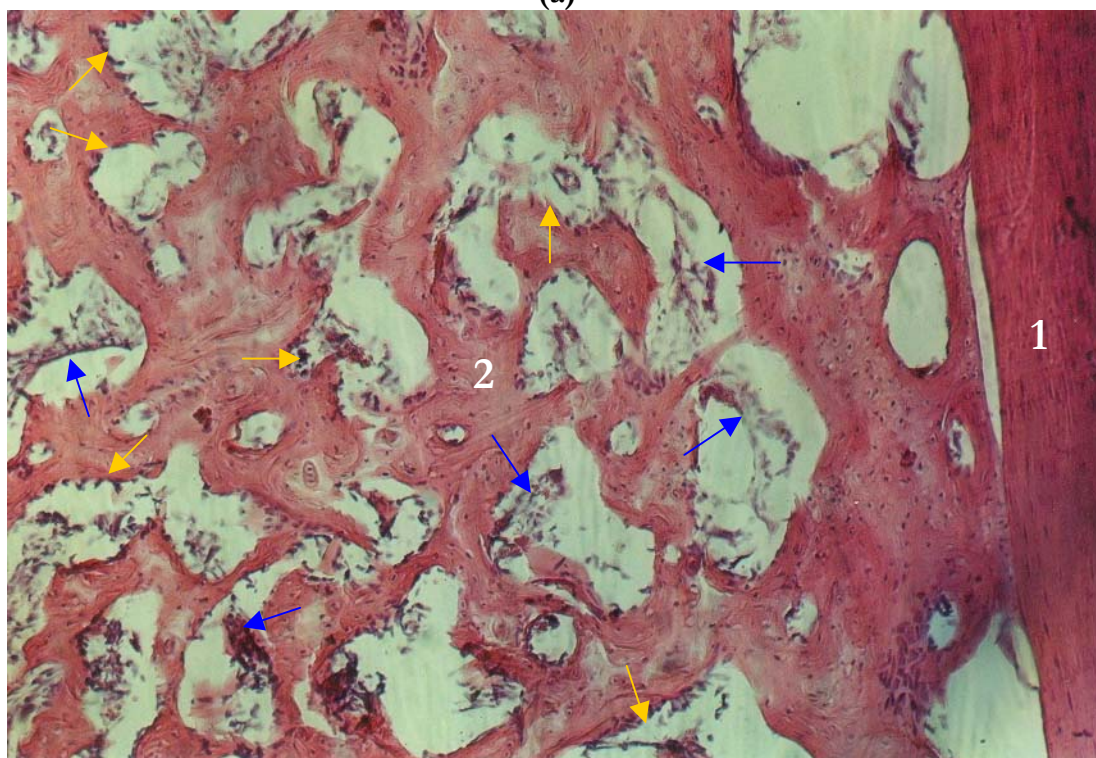
Ressaltamos que não se observou a formação de tecido fibroso no local de implante e tampouco a presença de células gigantes (macrófagos) ou de qualquer atividade fagocitária no tecido em contato com o implante, comprovando a biocompatibilidade do material. Quando a funcionalidade, o compósito P(VDF-TrFE)/BT 85/15% pode ser considerado bioativo já que o implante provocou uma reação diferenciada no reparo da osteotomia. Do ponto de vista químico o material pode ser considerado bioinerte já que

não foi observado aderência química do implante com o tecido hospedeiro. Porém a interface compósito-tecido necessita ser especulada detalhadamente por técnicas de microanálises MEV-EDS e MEV-EDX.

Sem dúvida, este interessante resultado, impulsionará pesquisas relacionadas ao uso de filmes compósitos piezoelétricos no tratamento de lesões ósseas.

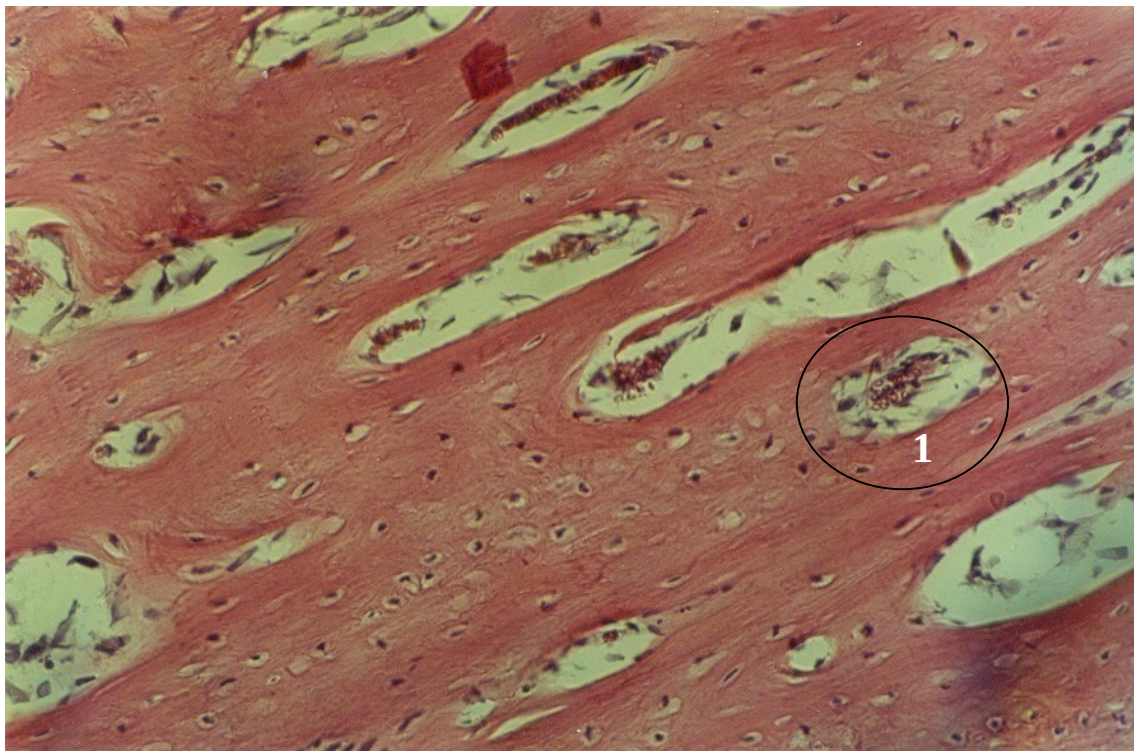


(a)

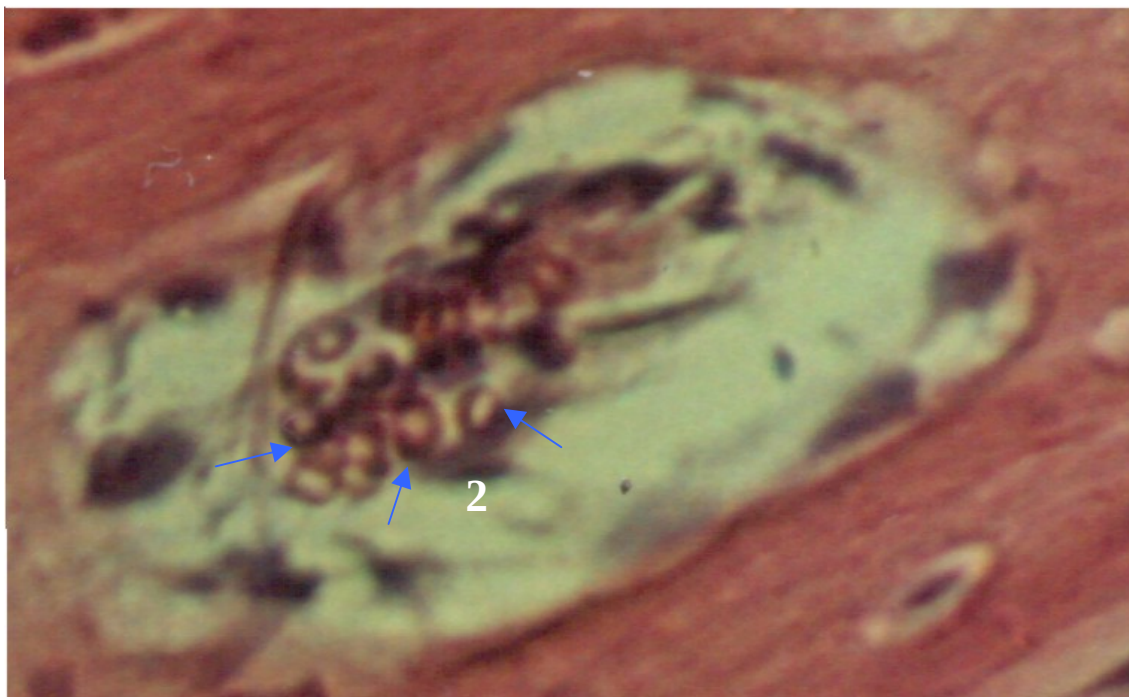


(b)

**Figura 57:** Fotomicrografia de tecido ósseo de tíbia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia de implante. (MLC, GE, corte histológico longitudinal de  $0,7\mu\text{m}$  de espessura, corado com HE). a 1) Osso neo-formado; setas azuis indicam núcleos periféricos; setas amarelas indicam vasos sangüíneos; a 2) Tecido vascularizado com intensa atividade mitótica invaginando-se em direção a região 1; setas branca indicam a presença de vários núcleos; (aumento 320x); b1) osso antigo; b2) osso neo-formado; (aumento 160x).



(a)



(b)

**Figura 58:** Fotomicrografia de tecido ósseo de tíbia osteotomizada de coelho sacrificado aos 21 dias após a cirurgia de implante; (MLC, GE, corte histológico longitudinal de  $0,7\mu\text{m}$  de espessura, corado com HE). a) angiogênese; (1) Destaque para os vasos sanguíneos no interior das lacunas; (aumento 320x); b) Região (1) ampliada: destaque para hemácias, indicadas pelas setas azuis.

## **VI. CONCLUSÕES**

As cerâmicas BT e PZTN obtidas pelo método Pechini apresentaram a estrutura cristalina desejada, sem a presença de fases secundárias. A seleção de uma faixa estreita de tamanho de partícula dos pós cerâmicos resultou em partículas extremamente finas (200-400nm).

O alto teor de fase  $\alpha$  e a microestrutura inadequada dos compósitos PVDF/cerâmica preparados por solução prejudicaram a polarização dos filmes de PVDF. Por outro lado, filmes do copolímero P(VDF-TrFE) obtidos por solução apresentaram polarização ferroelétrica.

Entre as metodologias utilizadas na preparação de compósitos P(VDF-TrFE)/BT, a técnica de prensagem a quente desenvolveu a microestrutura mais próxima da ideal, sendo possível obter a polarização de 42mC/m<sup>2</sup> para o máximo campo atingido (40 mV/m) do compósito P(VDF-TrFE)/BT 90/10% em volume.

Testes de citotoxicidade *in vitro* revelaram que o compósito P(VDF-TrFE)/BT não apresenta efeito tóxico para a linhagem celular utilizada. A evolução histomorfopatológica das osteotomias mostrou que o compósito P(VDF-TrFE)/BT 90/10% implantado pode induzir o reparo ósseo.

## **VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

*ASTM Standard: Standard Test Method for Agar Diffusion Cell Culture Screening for Cytotoxicity*, ASTM Designation: F 895-84, Reapproved 1995.

ASTUMIAN, D.; BERG, H. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, v. 25, n. 3, p. 455, 1991.

BASSET, C. A. L. *Metabolic Surgery*. New York: Grune & Stratton, 1978, p225-306.

BEHARI, J. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, v. 18, n. 2, p.235, 1991.

BERGMAN, J. G.; MCFEE JR., J. H.; CRANE, G.R. *Appl. Phys. Let.*, v. 18, n. 5, p. 203, 1971.

BLACK, J. *Biological Performance of Materials*. New York: Dekke, 1981.

BONFIELD, W. *Advances in biomaterials: biomaterials and clinical applications*. Amsterdam:Elsevier, 1987, v.7, p.13.

BONFIELD, W.; BEST, S.; KRAJEWSKI, A.; RAVAGLIOLI, A.; *Proceedings of Fourth EuroCeramics*, Biomaterials, v.8, p.3, 1995.

BOURRET, L. A.; BODAN, G. A. *J. Cell Physiol.*, v. 88, p. 353, 1976.

BRAHIMI, B.; AIT-KADI, A.; AJJL, A.; FAYT, R. *J. Poly Sci. Part B Poly. Chem.*, v. 29, p.945, 1991.

BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E.; *J. Appl. Phys.*, v. 49, n. 10, p. 4992, 1978.

BROPHY, M. R.; DEASY, P. B. *Int. J. Pharm.*, v. 29, p. 223, 1986.

BRUCK, S. D. *Blood compatible synthetic polymers: an introduction*. Springfield: Thomas, 1974.

CARVALHO, T. L. L.; TEOFILO, J. M.; ARAUJO, C. A. C. A.; BRENTGANI, L. G. *J. Biomed. Mat. Res.*, v. 37, p. 449, 1997.

CASTALDINI, A.; CAVALLINI, A.; CAVALCOLI, D. *Biological and biomedical performance of biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, 1987, v. 7, p. 517.

CHAN, H. L. W.; CHAN, W. K.; ZHANG, Y.; CHOY, C. L. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Ins.*, v.5 n.4, p.505, 1998.

CHRISTEL, P.; MEUNIER, A.; DORLOT, J. M.; CROLET, J. M.; WITVOET, J.; SEDEL, L.; BOUTIN, P. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, v. 523, p. 234, 1988.

CHRODER, H. A.; DAMHOLT, V. V. *J. Bioelectricity*, v. 6, n. 2, p.189, 1987.

COTRAN, R. S.; KUMAR, V.; ROBBINS, S. L. *Robbins, patologia estrutura e funcional*, 5<sup>a</sup>ed, Rio de Janeiro: Guanabara, 1994.

CUEVAS, R. L; KAN, K; BASSET, C. A. L. *Orthop Trans.*, v. 5, p. 114, 1980.

DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; BROADHURST, M. G.; ROTH, S. C. *J. Appl. Phys.*, v. 49, p. 4998, 1978.

DEE, K. C.; RUEGER, D. C.; ANDERSEN, T. T.; BIZIOS, R. *Biomaterials*, v.17, n. 2, p. 209, 1996.

DOOL, W. W.; LANDO, J. B. *J. Macromol. Sci. Phys.*, v. 4, p. 309, 1970.

DWIVEDI, P. C.; SRIVASTAVA, A.; RATHI, R. S. *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v. 28, p. 3279, 1990.

ENCH, L. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n.7, p.1705-28, 1998.

ENSINAS, M. V.; MAJMUD, C.; LISSI, E. A. *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v. 28, p.2465, 1990.

ERICKSSON, C. *Ann NY Acad. Sci.*, v. 238, p. 321, 1976.

EVANS, S. B.; MULVANEY, J. E.; HALL, H. K.; *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v. 28, p.1073, 1990.

FARIA, L. O. *Propriedades estruturais e cinética das transições de fase de blendas poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/poli(metacrilato de metila)*. 1999. 137f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FENG, J. Q.; YUAN, N. P.; ZHANG, X. D. *Biomaterials*, v. 18, p. 1531, 1997.

FORCADA, J.; ASUA, J. M. T. *J. Polym. Sci. Part A Pol. Chem.*, v. 29, p. 1231, 1991.

FORTE, R.; OUHADI, T.; FAYT, R.; JEROME, R.; TEYSIE, P. H. *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v.28, p. 2233, 1990.

FRIEDENBERG, Z. B; BRIGHTON, C. T. *J. Bone Joint Surg*, v. 48A, p. 915, 1966.

FUKADA, E.; TAKAMATSU, T.; YASUDA, I. *J. Appl. Physics Jpn*, v.14, n. 12, p. 2079, 1975.

FUNG, Y. C. *Biomechanics. mechanical properties of liveing tissues*. New York: Springer-Verlag Inc, 1993, p. 500.

FURUKAWA, T. *Phase Transition*, v. 18, p. 143, 1989.

FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E. *J. Appl. Phys.*, v.51, n. 2, p. 1135, 1980.

FURUKAWA, T.; DATE, M.; FUKADA, E.; TAJITSU, Y.; CHIBA, A. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 19, n. 2, p. L109, 1980.

GAL'PERIN, Y. L.; KOSMYNIN, B. P.; BYCHKOV, R. A. *Vysokomol Soec B*, v.12, p. 555, 1970.

GLOWACHI, J.; SPECTOR, M. *Davies, J. E. The bone-biomaterial interface*. Toronto: University of Toronto, 1990.

GREGORIO, R.; SOUZA NOCITI, N. C. P. *J. Phys. D: Appl. Phys*, v. 28, p. 432, 1995.

GROSS, B.; GIACOMETTI, J. A.; FERREIRA, G. F. L.; OLIVEIRA JR., O. N. *J. Appl. Phys.*, v. 56, n. 5, p. 1487, 1984.

GUNDERSON, S. L.; SCHIAVONE, R. C. *International encyclopedia of composite*. New York:: VCH Publisnes, 1991, v. 5, p. 324.

GYUTON, A. C. *Fisiologia Humana*, 6<sup>a</sup>.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988, p.489.

HALL, B. K. *Bone: the osteoblast and osteocyte*. Londres: The Telford Press, 1990, v.1.

HASEGAWA, R.; TAKAHASKI, Y.; CHATANI, Y.; TADOKORO, H. *Polym. J.*, v. 3, p. 600, 1972.

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

HENCH, L. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, p. 1487, 1991.

HIGASHIHATA, Y.; SAKO, J.; YAGI, T. *Ferroelectrics*, v. 32, p. 85, 1981.

HOLLAND, S. J.; JOLLY, A.; YASIN, M.; TIGHE, B. J. *Biomaterials*, v. 8, p. 289. 1987.

HOLLAND, S. J.; YASIN, M.; TIGHE, B. J. *Biomaterials*, v. 11, p. 206, 1990.

HSU, T. C.; GEIL, P. H. *J. Mater. Sci.*, v. 24, p. 1219, 1989.

IKADA, Y.; SHIKINAMI, Y.; HARA, Y.; TAGAWA, M.; FUKADA, E. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.30, p. 553, 1996.

INOUE, K.; OHGUSHI, H.; YOSHIKAWA, T.; OKUMURA, M.; TAMAI, S.; DOI, Y. Bioceramics. In: 5<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMICS IN MEDICINE, 1992, Kyoto, Japan. *Proceedings...*v. 5, 1992, p. 125.

ISHIDA, H.; KUMAR, G. (Eds). *Molecular characterization of composite interfaces*. New York: Plenum Press, 1985.

ITO, Y.; IGUCHI, Y.; IMANISHI, Y. *Biomaterials*, v. 13, p. 131, 1992.

JANTAS, R. *J. Poly Sci. Part a Poly. Chem.*, v. 29, p.1973, 1990.

KAWALI, H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 8, p. 975, 1969.

KITAMURA, N.; TAKATA, T.; ENDO, T.; NISHIKUBO, T. *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v. 29, p. 1151, 1991.

LANDO, J. B.; OLF, H. G.; PETERLIN, A. *J. Polym. Sci. A.*, v. 4, p. 941, 1966.

LAROCHE, G.; MAROIS, Y.; GUIDOIN, R.; KING, M. W.; MARTIN, L.; HOW, T.; DOUVILLE, Y. *J Biom. Mater. Res.*, v. 29, p. 1525, 1995.

LAURENCIN, C. T.; EL-AMIN, S. F.; IBIN, S. E.; WILLOUGHBY, D. A.; ATTAWIA, M.; ALLOCK, H. R.; AMBROSIO, A. A. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 30, p. 133, 1996.

LOVINGER, A. J. D.C. Basset: Apllied Science Publisher Gordon, 1982.

LOVINGER, A. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, v. 20, p. 2261, 1982.

LU, F. J.; HSU, S. L. *Macromolecules*, v. 19, p. 326, 1986.

MALMONGE, L. F. 1953. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MARAND, H. L.; STEIN, R. S. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, v. 27, p. 1089, 1989.

MILLER, R. L.; RAISONI, J. J. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.*, v. 14, p. 2325, 1976.

NAKAMURA, K.; WADA, Y. *J. Polym. Sci.*, v. A-2, n. 9, p. 161, 1971.

NONAMI, T.; KAMIYA, A.; NAGANUMA, K.; KAMEYAMA, T. *J. Mat. Sci. in Medicine*, v.9, p. 203, 1998.

OSAKI, S.; KOTAKA, T. *Ferroelect.*, v. 32, p. 1, 1981.

PAINE, A. J. *J. Poly Sci. Part A Poly. Chem.*, v. 28, p. 2485, 1990.

PARK, J. B. *Biomaterials science and engineering*. New York: Plenum Press, 1984, p. 132.

PARK, J. B. *Biomaterials Science and Engineering*. New York: Plenum Press, 1987.

PASTAN, I.; PERMAN, R. L. *Nature*, v. 229, p. 15, 1971.

PILLIAR, R. M.; BLACKWELL, R.; MACNAB, I.; CAMERON, H. U. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 10, p. 893, 1976.

REY, C.; SHIMIZU, M.; COLLINS, B.; GLIMCHER, M. J. *Calcif. Tissue Int.*, v. 49, p. 383, 1991.

RIEGGER, C. L. *Gould, J. A.: fisioterapia na ortopedia e na medicina do esporte*. São Paulo: Manole, 1993, p.3-47.

SAYANAND, C.; BHIKSHAMAIAH, G.; TYAGARAJU, V.; SALAGRAM, M.; MURTHY, A. S. R. *J. Mater. Sci.*, v. 31, p. 1945, 1996.

SHAMOS, M. H.; LAVINE, L. S. *Nature*, v. 213, p. 267, 1967.

SHU, C. C.; GEIL, P. H. *J. Appl. Phys.*, v. 56, n. 9, p. 2404, 1984.

SMITH, D. C.; WILLIAMS, D. F. (Eds). *Biocompatibility of dental materials*. Boca Raton: CRC, 1982.

SÓLTESZ, U. *Annals of the New York Academy of Sciences*, p. 523, 1988.

SONG, D.; YANG, D.; FENG, Z. *J. Mat. Sci.*, v. 25, p. 57, 1990.

SUCHANEK, W.; YOSHIMURA, M. *J. Mater. Res.*, v.13, n 1, p. 94, 1998.

TAMURA, M.; OGASAWARA, K.; ONO, N.; HAGIWARA, S. *J. Appl. Phys.*, v. 45, n. 9, p. 3768, 1974.

TRIPATHI, A. K.; SEKAR, R.; PILLAI, P. K. C. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, v. 2, p. 54, 1991.

U. S. PATENT. PECHINI, M. 3, 330, 697, 1967.

URBAN, E.; KING, M. W.; GUIDOIN, R.; LAROCHE, G.; MAROIS, Y.; MARTIN, L.; CARDOU, A.; DOUVILLE, Y. *Asaio J.*, v. 40, p. 145, 1994.

- WEINHOLD, S.; LITT, M. H.; LANDO, J. B. *Macromolecules* , v. 13, p. 1178, 1980.
- WENDORFF, J. H. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* v.18, p.439, 1980.
- WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*. Boca Raton: CRS Press, 1981.
- WILLMANN, G. *Interceram.*, v. 42, p. 206, 1993.
- WISNIEWSKI, C.. *Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados*. 1999. 145f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 948, 1981.
- YAMAZAKI, Y.; OIDA, S.; ISHIHARA, H.; NAKABAYASHI, N. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.30, p. 1, 1996.
- YANG, D. *Ferroelect.*, v. 101, p. 291, 1990.
- YASIN, M.; HOLLAND, S.; JOLLY, A.; TIGHE, B. *J. Biomaterials* , v. 10, p. 400, 1989.
- YASZEMKI, M. J.; PAYNE, R. G.; HAYES, W. C.; LANGER, R.; MIKOS, A. G. *Biomaterials*, v.17, p. 175, 1996.
- ZORLU, U.; TERCAN, M.; OZYAZGAN, T.; TASKAN I.; KARDAS, Y.; BALKAR, F.; OZTURK, F. *Am. J. Phys. Med. Rehab.*, v. 77, n. 5, p. 427, 1998.

## **APÊNDICE**

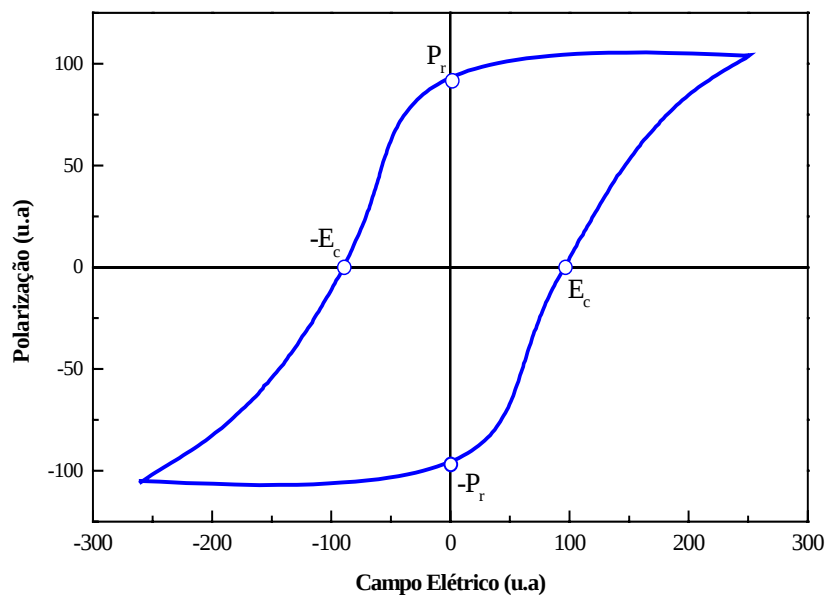
### **METODOLOGIA APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA**

Todas as ilustrações apresentadas neste apêndice foram extraídas do trabalho realizado por WISNIEWSKI (1999).

### A.1. Ferroeletricidade: Conceitos

Até o momento, foram discutidos vários aspectos sobre a origem ferroeletricidade do polímero PVDF e copolímero PVDF-TrFE. A seguir iremos apresentar alguns conceitos básicos da ferroeletricidade no sentido de facilitar o entendimento das técnicas de caracterização elétrica que foram utilizadas neste trabalho.

Defini-se um material ferroelétrico como aquele que na ausência de um campo elétrico externo exibe polarização espontânea. A polaridade do material pode ser revertida pela ação de campo elétrico, no que chamamos de chaveamento ferroelétrico. Em um ferroelétrico a relação entre a polarização elétrica ( $P$ ), e o campo elétrico ( $E$ ) é dada pelo ciclo de histerese, ilustrado na figura 59. A curva de histerese do material indica que polarização depende do campo elétrico de forma **não** linear, e é obtida medindo-se a densidade de corrente elétrica que passa pela amostra  $J(t)$  sob ação de um campo  $E(t)$ . O parâmetro  $J(t)$  é composto pelas densidades de corrente capacitiva, de conduções elétrica e de polarização. A integração da curva  $J(t)$  descontando as contribuições da corrente capacitiva e de condução nos fornece a Polarização Elétrica do material.



**Figura 59:** Ilustração do ciclo de histerese de um material ferroelétrico

Um material ferroelétrico pode ser caracterizado pela magnitude dos valores de Polarização Remanescente ( $P_r$ ) e Campo Coercitivo ( $E_c$ ). A polarização remanescente é definida como a quantidade de polarização quando o campo é removido ( $E=0$ ). O campo coercitivo é definido como o campo necessário para causar reversão de  $180^\circ$  da polarização remanescente. Quando aumentamos o campo a partir de  $E_c$  temos inversão no sinal da polarização.

Outro parâmetro importante no estudo de materiais ferroelétrico é a Polarização Espontânea,  $P_s$ , que significa a polarização presente no material na ausência de campo elétrico externo. O parâmetro  $P_s$  diminui com a elevação da temperatura, até tornar-se nulo. Nesta temperatura o material ferroelétrico apresenta transição de fase, passando de um estado ferroelétrico (polar) para um estado paraelétrico (apolar). Chamamos esta temperatura de temperatura crítica,  $T_c$ .

Na polarização, quando se aplica uma tensão elétrica em um material, cargas livres acumulam-se na superfície dos eletrodos para neutralizar a carga superficial do material. Após a remoção do campo elétrico pode-se dizer que as cargas livres permanecem inalteradas, havendo assim estado polarizado. A aplicação de uma tensão reversa provoca re-orientação dos dipolos, originando uma corrente no circuito externo em quantidade suficiente para neutralizar as cargas livres e a nova carga de polarização. O fluxo de corrente gerado permite avaliar a polarização do material ferroelétrico, conforme dito anteriormente.

## **A.2. Caracterização Elétrica de Materiais Poliméricos.**

Quando um campo elétrico é aplicado num polímero ferroelétrico tem-se a corrente de polarização mais as contribuições da densidade de corrente de condução  $J_c$ , da resposta da polarização reversível (não ferroelétrica),  $J_{ver}$ , e da resposta capacitiva,  $J_{cap}$ . No entanto, é desejável determinar apenas a contribuição da polarização ferroelétrica na densidade de corrente total.

Neste sentido vários sistemas podem ser empregados para determinar a polarização ferroelétrica de um polímero. Entre os mais utilizados, destacamos os seguintes sistemas:

*Corrente Constante* : Sistemas que empregam corrente constante vem sendo desenvolvidos pelo Grupo de Polímero do Instituto de Física da USP – São Carlos. Nesta técnica a

corrente elétrica que atravessa a amostra é controlada de forma a manter-se constante, logo pode-se determinar a polarização ferroelétrica em função do tempo.

*Sistemas com Tensão Variando:* Em geral, nos sistemas que utilizam a tensão variando com o tempo, emprega-se o circuito de Sawyer-Tower e obtém-se o ciclo de histerese dielétrica.

*Sistemas com Tensão Constante:* Utilizando esta técnica é possível obter o tempo de chaveamento dipolar.

Outras técnicas têm sido adaptadas na caracterização de polímeros, como por exemplo, o método de Rampas de Tensão (RT). O método RT é uma variante dos métodos com tensão variando periodicamente, pela aplicação de diversos ciclos. Nesta técnica empregam-se dois ciclos unipolares, sendo o primeiro ciclo com chaveamento ferroelétrico e o segundo sem chaveamento. A polarização ferroelétrica é obtida pela diferença entre as correntes correspondentes ao primeiro e ao segundo ciclo.

Na caracterização elétrica das amostras neste trabalho, utilizou-se o método RT, substituindo os ciclos unipolares por rampas de tensão intercaladas com tensão nula.

A seguir será discutido detalhadamente os métodos de CC e RT

### **A.3. O método de Corrente Constante (CC).**

O método CC pode ser melhor entendido pela evolução do campo elétrico em um material ferroelétrico ideal, mantendo a densidade de corrente constante,  $J(t) = J_0$ , conforme pode ser visualizado na Figura 60. Neste sistema assume-se a existência de polarização ferroelétrica,  $P(t)$ , a ausência de corrente de condução,  $J_c(t)=0$ , e a permissividade dielétrica  $\epsilon$  não variando com o campo  $E(t)$ , logo o fluxo de corrente total é dado pela equação:

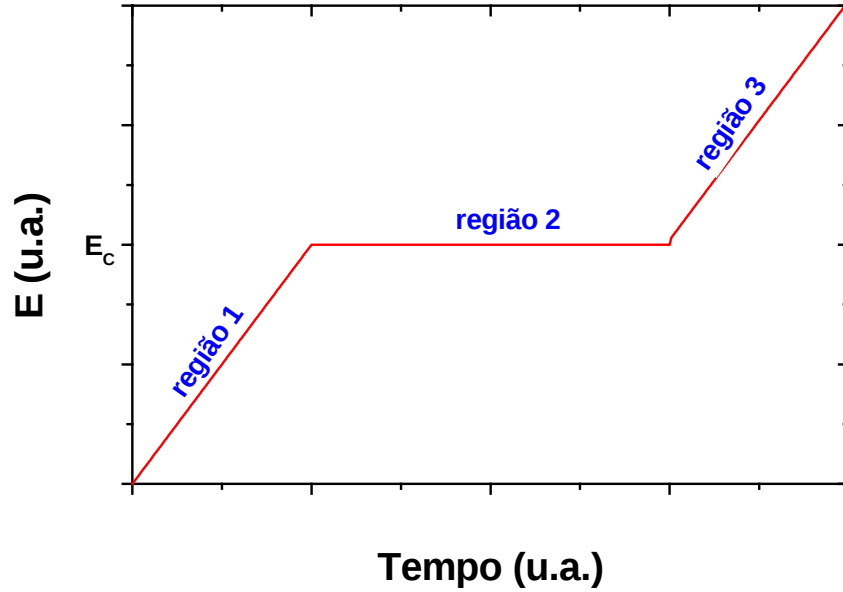
$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} \quad (1)$$

Assumindo que os dipolos elétricos possuam tempo de chaveamento muito pequeno, ou seja, reverterem sua orientação imediatamente após atingir o campo coercitivo ( $E_c$ ) tem-se a evolução da polarização descrita pela equação:

$$\frac{dP(E)}{dE} = P_r \delta(E - E_c) \quad (2)$$

onde  $\delta(E-E_c)$ , representa a função delta de Dirac.

Com base nas equações (1) e (2), podemos explicar o comportamento do campo elétrico ilustrado na Figura 60.



**Figura 60:** Perfil do campo elétrico em uma amostra ferroelétrica carregada com corrente constante. Unidades em escala arbitrária.

Na região 1, o aumento linear do campo elétrico  $E(t)$  é explicado pelo comportamento capacitivo da amostra até atingir o campo coercitivo,  $E_c$ . Nesta região não ocorre polarização da amostra e, portanto  $dP(t)/dt = 0$ .

Na região 2, o campo coercitivo é atingido e ocorre orientação dos dipolos toda carga depositada na amostra é compensada pelo chaveamento dos dipolos. Após atingir o  $E_c$  o campo permanece constante até a orientação completa dos dipolos, logo é observado um patamar durante o período de tempo  $t_p$  no gráfico. Durante o intervalo de tempo  $t_p$  a amostra é carregada pela quantia  $J_0 t_p$ , e portanto a polarização remanescente é dada por:

$$P_r = J_0 t_p \quad (2)$$

Mas como o carregamento é realizado em amostra reversamente polarizada (reversão de  $180^\circ$ ), faz-se necessário dividir a equação acima pelo fator 2. Então temos:

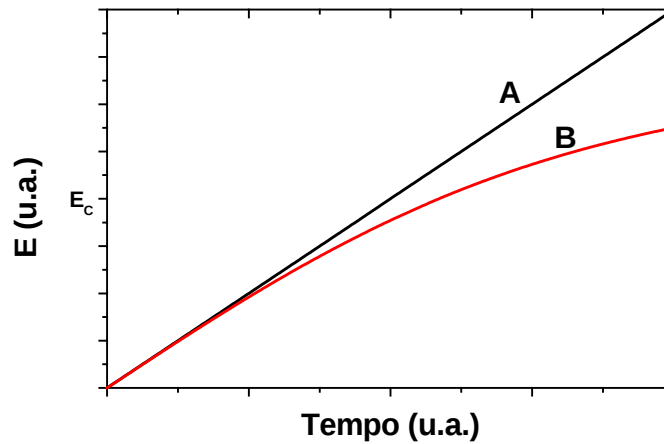
$$P_r = \frac{J_0 t_p}{2} \quad (3)$$

Na região 3 os dipolos já estão orientados em direção do campo E, logo o comportamento da amostra é semelhante ao observado na região 1. Nesta região, também não ocorre polarização e portanto temos  $dP(t)/dt=0$ .

Nas regiões 1 e 3, onde não há orientação dipolar, o campo elétrico cresce linearmente no tempo com taxa igual a  $J_0/\epsilon$ , logo a equação 1, que fornece o fluxo de corrente total, torna-se:

$$J_0 = \epsilon \frac{dE(t)}{dt} \rightarrow E(t) = \frac{J_0}{\epsilon} t \quad (4)$$

A variação do campo elétrico no tempo (equação 4) é ilustrada na Figura 61. Se o material for dielétrico não ideal mas apresentar alguma condução elétrica temos o efeito ilustrado na curva B (Figura 61), onde ocorre diminuição da taxa de subida do campo elétrico até atingir um valor estacionário. Neste momento a corrente de condução pode ser considerada a corrente de carga.

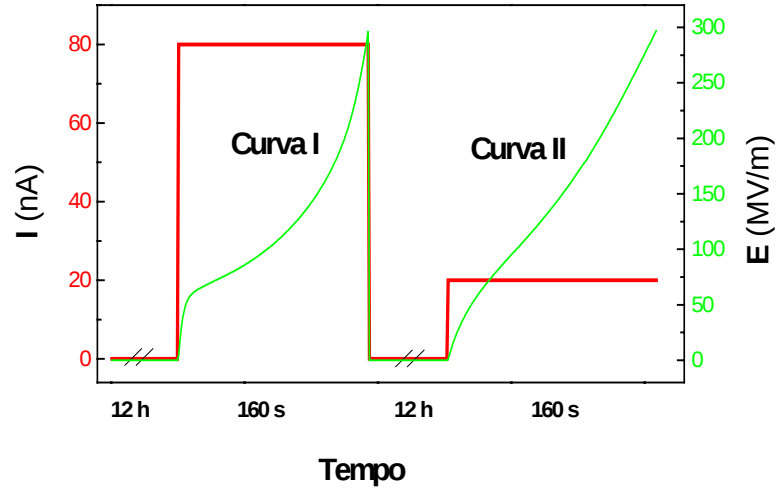


**Figura 61:** Variação do campo elétrico no tempo, para regime sem polarização ferroelétrica. Curva: (A) sem condução elétrica, e (B) com condução elétrica.

No polímero PVDF, além da polarização ferroelétrica, pode-se evidenciar a polarização não ferroelétrica do material. A polarização não ferroelétrica é dependente do tempo, e desta forma pode ser alterada em função das variáveis do processo de polarização.

A presença de polarização não ferroelétrica pode ser investigada usando o método CC. A Figura 62 ilustra o processo de polarização em corrente contínua de uma amostra de PVDF. Neste processo a amostra é polarizada durante um intervalo de tempo determinado, curva I, após a amostra é mantida em curto circuito por um intervalo de tempo de 12 h, suficiente para relaxar eventuais dipolos não ferroelétricos. Na curva II, o processo de polarização utilizou um valor de corrente para que as duas curvas tivessem o

mesmo tempo de polarização. Na curva I ocorre o processo de polarização com chaveamento de dipolos ferroelétricos. Nota-se o aumento linear do campo elétrico no início da curva I devido ao comportamento capacitivo da amostra, conforme visto anteriormente. A variação do campo diminui aproximando-se de uma constante, durante um curto intervalo de tempo. Neste instante o campo coercitivo é atingido, e ocorre chaveamento dos dipolos ferroelétricos, e após o campo aumenta novamente.



**Figura 62:** Curva de polarização típica de uma amostra de PVDF utilizando o método de Corrente Contínua .

Na curva II os dipolos ferroelétricos estão orientados, e o campo aumenta de acordo com a corrente capacitiva. Porém não é observado um comportamento completamente linear, indicando que nesta região existe alguma contribuição de uma corrente de polarização de dipolos não ferroelétricos.

#### A.4. O método de Rampa de Tensão (RT).

Nesta técnica a amostra é submetida a ação de um campo elétrico com taxa de subida constante. A figura 63 ilustra o perfil típico de uma curva de polarização obtida para um material ferroelétrico usando o método RT. Assumindo a existência de polarização ferroelétrica da amostra,  $P(t)$ , e a ausência de corrente de condução,  $J_c(t)$ , obtemos a seguinte equação para o fluxo de corrente total:

$$J(t) = \epsilon k + \frac{dP(t)}{dt} \quad (5)$$

onde  $k$ , é a taxa de variação do campo elétrico no tempo, ou seja :  $k=dE(t)/d(t)$ .

A integração direta da equação 5, ou área da curva da Figura 63, fornece a polarização ferroelétrica do material, considerando que a amostra tenha somente dipolos ferroelétricos

Assim como o método CC, a curva obtida pelo método RT apresenta três regiões distintas:

(1) Antes de atingir o Campo Coercitivo,  $E(t) < E_c$ , a corrente elétrica é constante, e como o campo aumenta com taxa constante temos apenas a contribuição da corrente capacitiva. Logo, nesta região não ocorre polarização,  $dP(t)/dt = 0$ , e a equação 5 resulta em uma constante:

$$J(t) = \varepsilon k \quad (6)$$

(2) Próximo ao campo coercitivo,  $\lim E(t) \rightarrow E_c$ , tem-se a orientação dos dipolos ferroelétricos. O brusco aumento na densidade de corrente elétrica é devido a corrente de polarização, que apresenta valor máximo quando é atingido o  $E_c$ . Logo a densidade de corrente é dada pela equação:

$$J(t) = \varepsilon k + dP(t)/dt = \varepsilon k + J_p \delta(E(t)-E_c) \quad (7)$$

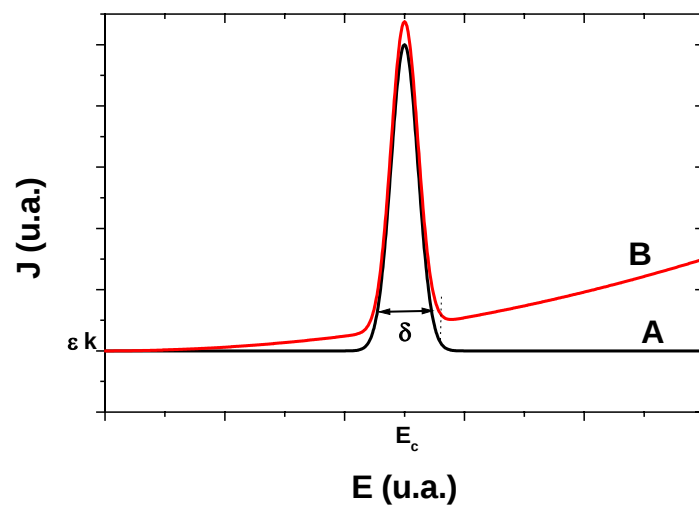
Onde  $J_p$  é o valor da densidade de corrente quando  $E(t)=E_c$ , e  $\delta(E(t)-E_c)$  representa função delta de Dirac.

A polarização remanescente devido ao chaveamento dos dipolos ferroelétricos é dada por:

$$P_r = \lim_{\Delta t_p \rightarrow 0} \frac{J_p \Delta t_p}{2} \quad (8)$$

(3) Quando  $E(t) > E_c$  tem-se um comportamento semelhante ao descrito na região (1), já que os dipolos ferroelétricos estão orientados, a densidade de corrente é puramente capacitiva e pode ser descrita pela equação 6.

No entanto caso a amostra apresente alguma contribuição de corrente de condução,  $J_c$ , tem-se para as regiões (1) e (3) o comportamento ilustrado pela curva B da Figura 63.



**Figura 63:** Perfil da densidade de corrente elétrica, pela técnica RT, para um material ferroelétrico. Curva (A): sem condução,  $J_c(t) = 0$ . Curva (B): com condução,  $J_c(t) \neq 0$ .