

Universidade Estadual Paulista - UNESP

**Programa Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT**

Rebeca Delatore Simões

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE BLENDS DE
PVDF/LÁTEX
VISANDO APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL”**

Presidente Prudente

2005

Rebeca Delatore Simões

**“PROPRIEDADES FÍSICAS DE BLENDS DE PVDF/LÁTEX
VISANDO APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL”**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, área de concentração em Engenharia de Materiais e Metalurgia (materiais não-metálicos), como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

Presidente Prudente

2005

Ficha catalográfica elaborada por
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - Bauru

Simões, Rebeca Delatore

Estudo das propriedades físicas de blendas de
PVDF/látex visando aplicação como biomaterial / Rebeca
Delatore Simões. - - Bauru : [s.n.], 2005.

73 f.

Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, 2005.

1. Borracha natural. 2. Espalhamento - Raman. 3.
Análise térmica. 4. Microscopia eletrônica de varredura. I –
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II -
Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais e amigos
que acreditaram na concretização
deste sonho.*

Agradecimentos

Trabalhar em uma dissertação deveria ser como compor uma música. As primeiras descobertas como notas musicais, as primeiras anotações como um acorde, de forma que, a cada mês nascesse um hino e a cada ano uma sinfonia. Mas compor uma música não é fácil, especialmente a de uma dissertação. Muitos acordes levam tempo para serem definidos, a melodia que parece estar concluída inesperadamente pode mudar. Há horas em que você fica pensando se é mesmo possível compor. Sou profundamente grata aos amigos e professores que arregaçaram as mangas e me ensinaram o melhor tom para se compor esta dissertação.

Ao Casé por sua dedicação, paciência e orientação.

Ao professor Chú do IFSC/USP pela acolhida e carinho no início deste trabalho.

Aos professores Aldo e Neri pela amizade e orientação.

Aos professores Dante L. Chinaglia e José A. Malmonge pelas medidas elétricas e discussões.

Ao professor Giacometti pelo apoio e contribuição na discussão dos resultados.

Ao professor José Carlos Camargo Filho pela colaboração.

Ao Xuxa do IFSC/USP por agilizar a moagem do PVDF.

Aos professores, funcionários e colegas do DFQB, muito obrigada!!

FAPESP e IMMP/CNPq.

“ A consciência do dever cumprido infunde em nossa alma uma doce alegria”

George Herbert.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho de mestrado foi a obtenção e caracterização estrutural de um material com propriedades físico-químicas compatíveis com aquelas requeridas por um biomaterial. Filmes contendo diferentes volumes de látex de borracha natural em uma massa fixa de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), na forma de pó foram fabricados por compressão/aquecimento de uma mistura de ambos os materiais sem o uso de qualquer solvente. Este é um fator importante considerando o uso destes filmes no futuro próximo como biomateriais em diferentes aplicações (indução do crescimento do tecido ósseo, por exemplo), uma vez que os solventes convencionais usados para dissolver o PVDF têm se mostrado tóxicos ao organismo humano. Os filmes foram submetidos a um tratamento via descarga corona de forma que amostras com e sem tal tratamento foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia vibracional via espalhamento Raman e absorção no infravermelho (FTIR), análise térmica via termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopias ótica e eletrônica (MEV). As medidas termomecânicas mostraram que os filmes obtidos possuem características mecânicas similares àquelas encontradas no osso humano e boa estabilidade térmica considerando-se a aplicação desejada. As medidas via espectroscopia vibracional indicaram que o PVDF e o látex não interagem quimicamente, compondo uma blenda polimérica. Além disto, os resultados obtidos via micro-Raman mostraram que o aumento da quantidade de látex na blenda permite uma melhor dispersão deste látex na matriz de PVDF quando da produção dos filmes. Em termos de morfologia, a blenda apresenta regiões lisas e rugosas, sendo que nestas o látex é disperso de forma bastante homogênea na matriz de PVDF enquanto que naquelas o látex encontra-se mais concentrado. Entretanto, à medida que o volume de látex na blenda é aumentado de 0,3 para 1,0mL, as regiões lisas tornam-se mais difíceis de

serem encontradas. Esta morfologia é confirmada por imagens de MEV não somente para a superfície do filme, mas também ao longo do seu volume. Vale destacar que um estudo básico via espalhamento Raman da transição de fase $\alpha \Rightarrow \beta$ de filmes comerciais de PVDF, os quais foram estirados e submetidos a tratamento com descarga corona, foi realizado como suporte para os estudos que vieram em seguida envolvendo as blendas de PVDF/látex.

PALAVRAS-CHAVE: 1. Borracha natural. 2. Espalhamento - Raman. 3. Análise térmica. 4. Microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

The main goal of this work was to obtain and characterize structurally a material with physical-chemical properties compatible with those required for a biomaterial. Films containing different volumes of latex of natural rubber in a fixed mass of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) powder were fabricated by compressing/annealing a mixture of both materials without using any solvent. This is an important issue having in mind to use these films in the future as biomaterials in different applications (growing of the bone tissue, for instance) once the solvents used to dissolve the PVDF are toxic to human being. The films were submitted to a corona discharge treatment in a way that samples with and without such treatment were characterized using micro-Raman scattering and Fourier transform infrared absorption (FTIR) spectroscopies, thermo-mechanical techniques using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamical-mechanical analysis (DMA) and optical and scanning electron microscopies (SEM). The thermo-mechanical measurements revealed that the films present mechanical properties close to that found for the human bone and high thermal stability considering the desired applications. The vibrational spectroscopies showed that the latex and PVDF do not interact chemically leading to the formation of a polymeric blend. Besides, the results recorded using the micro-Raman technique revealed that the higher the amount of latex in the blend, the better the miscibility between both materials. In terms of morphology, the blend surface is formed by two domains: one is rougher and contains the latex well dispersed into the PVDF matrix while the other is smoother and contains both materials as well but in a less homogeneous dispersion. However, as the volume of latex is increased from 0.3 to 1.0 mL, the smoother domains become rarer to be found. This morphology trend is confirmed by SEM not only along the film surface but also in the transversal section. It must be mentioned that a basic study using Raman scattering of the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ phase

transition of PVDF commercial films, which were stretched and submitted to corona discharge treatment, was carried out as a support to the next study involving the blends containing PVDF/latex.

KEYWORDS: 1. Natural rubber. 2. Micro-Raman scattering. 3. Thermal Analysis. 4. Scanning electronic microscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** estrutura molecular do PVDF. Cadeia helicoidal fase α (a) e cadeia planar fase β (b).
- Figura 2:** apresentação das quatro fases cristalinas do PVDF, α (não polar) ou II, fase β (polar) ou I, fase γ (polar) ou III e a fase δ (α_p = alfa polar) IIp.
- Figura 3:** diagrama esquemático mostrando as inter-relações entre as quatro fases do PVDF onde T, temperatura; P, pressão; E, campo elétrico [39].
- Figura 4:** estrutura molecular do cis-1,4-isopreno.
- Figura 5:** modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.
- Figura 6:** diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.
- Figura 7:** esquema básico do triodo de corona com corrente constante.
- Figura 8:** esquema do triodo de corona destacando a região entre a base e a amostra.
- Figura 9:** prensa utilizada para fabricação dos filmes de PVDF/látex, a qual dispõe de um controlador de temperatura.
- Figura 10:** bastão de 0.5NR/PVDF.
- Figura 11:** espalhamento Raman obtido com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.
- Figura 12:** difração de raio-x para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.
- Figura 13:** DSC para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.
- Figura 14:** espalhamento Raman obtido com laser em 785nm para filmes de PVDF- α estirados 4x com diferentes velocidades de estiramento.
- Figura 15:** espalhamento Raman obtidos com laser em 514,5nm polarizado circular, paralelo e ortogonalmente à direção de estiramento do filme utilizando-se o PVDF- α estirado 4x.

Figura 16a: espalhamento Raman para menores comprimentos de onda obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 4x com e sem descarga corona. A: PVDF- α , B: PVDF- α polarizado, C: PVDF- α estirado 4x e D: PVDF- α estirado 4x e polarizado.

Figura 16b: espalhamento Raman para maiores comprimentos de onda obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 4x com e sem descarga corona. A: PVDF- α , B: PVDF- α polarizado, C: PVDF- α estirado 4x e D: PVDF- α estirado 4x e polarizado.

Figura 17: espalhamento Raman obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 6x ambos com e sem tratamento via descarga corona.

Figura 18: DSC de filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 4x e 6x com e sem tratamento via descarga corona.

Figura 19: espalhamento Raman para o PVDF ao longo das etapas de processamento que envolvem a fabricação dos filmes prensados.

Figura 20: espalhamento Raman em diferentes polarizações do laser (circular, paralelo e ortogonal) para filmes prensados de PVDF.

Figura 21: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.3NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.3NR/PVDF.

Figura 22: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.5NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.5NR/PVDF.

Figura 23: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.7NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.7NR/PVDF.

Figura 24: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 1.0NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 1.0NR/PVDF.

Figura 25: espalhamento Raman para o filme prensado de 0.5NR/PVDF em função da temperatura.

Figura 26: espectros de FTIR de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas para altos e baixos números de onda.

Figura 27: espectros de FTIR de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas para baixos números de onda.

Figura 28: MEV (10.000x) / filme prensado de PVDF (*superfície*).

Figura 29: MEV (500x) / filme prensado de PVDF (*superfície*).

Figura 30: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (*superfície*).

Figura 31: MEV (1.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (*superfície*).

Figura 32: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (*superfície*).

Figura 33: MEV (2.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (*superfície, porém dentro da região lisa*).

Figura 34: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (*superfície*).

Figura 35: MEV (3.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (*superfície, porém dentro da região lisa*).

Figura 36: MEV (10.000x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (*superfície*).

Figura 37: MEV (500x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (*superfície*).

Figura 38: MEV (10.000x) / filme prensado de NR (*superfície*).

Figura 39: MEV (1.000x) / filme prensado de NR (*superfície*).

Figura 40: MEV (10.000x) / filme prensado de PVDF (*seção transversal*).

Figura 41: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (*seção transversal*).

Figura 42: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (*seção transversal*).

Figura 43: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (*seção transversal*).

Figura 44: MEV (10.000x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (*seção transversal*).

Figura 45: MEV (10.000x) / filme prensado de NR (*seção transversal*).

Figura 46a: medidas de TG de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

Figura 46b: medidas de TG apresentadas na Figura 28a, porém para temperaturas entre 370 e 510°C.

Figura 47: medida de DSC em filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

Figura 48: medida de DMA em filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

Figura 49: medida de DMA em filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

Figura 50: espalhamento Raman para o filme prensado de PVDF com e sem tratamento via descarga corona.

Figura 51: espalhamento Raman para o filme prensado de 0.5NR/PVDF com e sem tratamento via descarga corona.

Figuras 52: MEV (10.000x) / filme prensado PVDF (*superfície*) / corona.

Figuras 53: MEV (10.000x) / filme prensado 0.5NR/PVDF (*superfície*) / corona.

LISTA DE TABELAS

Tabela I: quadro comparativo das propriedades de materiais

Tabela II: nomenclatura dos filmes de PVDF, látex e PVDF/látex.

Tabela III: número de onda, largura de banda na metade da intensidade (FWHM) entre parênteses e intensidade relativa em itálico obtidos por modelagem via função mista Gauss-Lorentz e atribuições das bandas Raman para os filmes PVDF- α , PVDF- α polarizado, PVDF- α estirado 4x, PVDF- α estirado 4x e polarizado.

Tabela IV: atribuições das bandas dos espectros Raman e FTIR de filmes de PVDF- α , sendo ν_s : estiramento simétrico; ν_a : estiramento antissimétrico; δ : scissoring; w: wagging; t: twisting; r: rocking.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	1
CAPÍTULO I – <i>Introdução</i>.....	4
<i>1.1 O tecido ósseo.....</i>	<i>4</i>
<i>1.2 Polímeros.....</i>	<i>7</i>
<i>1.3 O látex de borracha natural.....</i>	<i>11</i>
<i>1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<i>13</i>
<i>1.5 Termogravimetria (TG).....</i>	<i>14</i>
<i>1.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....</i>	<i>14</i>
<i>1.7 Espectroscopia vibracional (absorção IR e espalhamento Raman).....</i>	<i>15</i>
<i>a) Espectroscopia de absorção no infravermelho.....</i>	<i>15</i>
<i>b) Espectroscopia de espalhamento Raman.....</i>	<i>17</i>
<i>1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>19</i>
<i>1.9 O triodo de corona com corrente constante.....</i>	<i>20</i>
CAPÍTULO II – <i>Procedimento experimental</i>.....	22
<i>2.1 Caracterização de filmes comerciais de PVDF.....</i>	<i>22</i>

2.2	<i>Fabricação e caracterização de filmes prensados de PVDF/látex.....</i>	23
2.3	<i>Fabricação dos bastões de PVDF e PVDF/látex destinados a implante.....</i>	29
	CAPÍTULO III – Filmes comerciais de PVDF – estudo básico.....	32
	CAPÍTULO IV – Filmes prensados de PVDF/látex – caracterização.....	41
4.1	<i>Espectroscopia vibracional.....</i>	41
a)	<i>Espalhamento Raman.....</i>	41
b)	<i>Absorção FTIR.....</i>	49
4.2	<i>Medidas de MEV.....</i>	52
4.3	<i>Medidas de TG.....</i>	57
4.4	<i>Medidas de DSC.....</i>	59
4.5	<i>Medidas de DMA.....</i>	61
4.6	<i>Filmes tratados com descarga corona.....</i>	64
	CONCLUSÕES.....	68
	REFERÊNCIAS.....	71

APRESENTAÇÃO

Nesta dissertação de mestrado é apresentada a caracterização via espectroscopia vibracional (espalhamento micro-Raman e FTIR), análise termomecânica (TG, DSC e DMA) e microscopia (óptica e MEV) de blendas de PVDF/látex de borracha natural desenvolvida no período de agosto/2003 a julho/2005 visando como passo seguinte da pesquisa o implante destes materiais em cobaias com o objetivo de se estudar a indução do crescimento de tecido ósseo. Este projeto de mestrado teve origem no meu trabalho de iniciação científica realizado na FCT/UNESP sob a orientação do professor Neri Alves quando investigamos de forma preliminar a aplicação de PVDF e compósitos PVDF/CaCO₃ na indução do crescimento de calo ósseo. O projeto de mestrado foi aprovado originalmente para ter início a partir de março/2003, porém, por estar na condição de aluna ouvinte no programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais do IFSC/USP, foi solicitada à FAPESP a alteração no início da bolsa que começou a vigorar em agosto do mesmo ano sob orientação do professor Osvaldo N. de Oliveira Jr. também do IFSC/USP.

Já no final de 2003 foi solicitada à FAPESP uma mudança tanto de orientador (do professor Oliveira Jr. para o professor Carlos J. L. Constantino da FCT/UNESP) como de programa de pós-graduação (do programa Interunidades da USP para o programa Institucional/POSMAT da UNESP). Além disto, uma nova alteração foi realizada, porém dentro do próprio projeto. Inicialmente previa-se a fabricação de blendas de PVDF e colágeno, porém, optamos por substituí-lo por látex de borracha natural. Este material é biocompatível e apresenta propriedades interessantes relacionadas ao crescimento de tecidos, o que foi amplamente discutido no I Encontro do Instituto Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP, financiado pelo MCT/CNPq) em palestra proferida pelo professor Joaquim C. Netto da USP de Ribeirão Preto. Além disto, o

látex de borracha natural é objeto de estudo do professor Aldo E. Job da FCT/UNESP no que se refere às suas propriedades termomecânicas. Desta forma, encontramos um material que é disponível em abundância, que permite uma estreita interação com outro professor da FCT e que, em princípio, nos parecia adequado para as aplicações que vislumbrávamos.

A idéia geral do projeto de mestrado então foi a de aproveitar minha experiência na utilização do PVDF como um biomaterial e possibilitar que eu avançasse neste sentido tanto trabalhando no processamento do material em si como agregando novas técnicas de caracterização, conhecimentos importantes para minha formação na área de ciência dos materiais. Vale destacar que o processo de implante dos bastões em cobaias está em sua fase inicial. O projeto está tramitando no comitê de ética em experimentação animal da FCT/UNESP e é liderado pelo professor José Carlos C. Filho do Departamento de Fisioterapia da FCT/UNESP. Estes resultados não farão parte desta dissertação, mas abrem perspectivas para trabalhos futuros.

Como fruto desta dissertação de mestrado, um artigo foi publicado na revista *Applied Spectroscopy* abordando a transição de fase $\alpha \Rightarrow \beta$ induzida por estiramento em filmes comerciais de PVDF. Este trabalho surgiu quando no primeiro ano de mestrado tive a oportunidade de participar do III Encontro do IMMP, o que possibilitou a minha inserção na colaboração existente entre a FCT/UNESP, o IGCE/UNESP de Rio Claro (professor Dante L. Chinaglia) e o IFSC/USP de São Carlos (professor Oliveira Jr.). Um segundo trabalho foi recentemente submetido à revista *Journal of Raman Spectroscopy* tratando da caracterização dos filmes de PVDF/látex de borracha natural. Há ainda um outro estudo que segue em paralelo no qual tenho participado em colaboração com o professor Job e está relacionado ao estudo via TG e DSC da influência do estabilizante (amônia) nas propriedades físico-químicas do látex e um artigo está em preparação

abordando estes resultados. Todos os trabalhos descritos acima propiciaram ainda a participação em congressos nacionais e internacionais.

Assim sendo, esta dissertação de mestrado está dividida da seguinte forma: o capítulo I traz uma descrição dos materiais e os princípios básicos das técnicas de caracterização utilizadas enquanto o capítulo II traz o procedimento experimental realizado no trabalho de fabricação e caracterização dos filmes PVDF/látex e bastões para implantes. O capítulo III contém os resultados e discussão do estudo da transição $\alpha \Rightarrow \beta$ em filmes comerciais de PVDF, o capítulo IV apresenta os resultados e discussão da caracterização dos filmes prensados de PVDF/látex de borracha natural e, por fim, encontram-se as conclusões e as perspectivas futuras.

CAPÍTULO I

Introdução

1.1 O tecido ósseo

O tecido ósseo é um tipo especializado de tecido conjuntivo de sustentação, formado por células e por material extracelular calcificado, denominado matriz óssea. Além das funções de apoio ao músculo esquelético e proteção de órgãos vitais e partes moles do corpo, o tecido ósseo também atua como depósito de cálcio, fosfato e outros íons, armazenando-os ou liberando-os de maneira controlada. As células que compõem o tecido ósseo são: osteoblastos, produtores da parte orgânica da matriz óssea (colágeno, proteoglicanas e glicoproteínas adesivas), osteócitos responsáveis pela manutenção da matriz óssea, e os osteoclastos que são células gigantes, móveis e multinucleadas que reabsorvem o tecido ósseo participando do processo de remodelação dos ossos e da regulação dos níveis plasmáticos de cálcio (1). A remodelação é um processo contínuo de destruição e renovação óssea, que ocorre normalmente ao longo da vida em humanos e outros mamíferos. A remodelação minimiza os prejuízos dos desgastes rotineiros, mas devido a uma ineficiência inerente deste mecanismo, há uma perda óssea normal relacionada ao fator etário (2). É conhecida a influência de fenômenos elétricos nos processos biológicos. A formação de tecido ósseo é um desses processos em que as interações eletromecânicas agem regulando a proliferação, diferenciação e função celular (1,2). O metabolismo das células ósseas é afetado pela energia mecânica e, sob o ponto de vista eletrofisiológico, o tecido biologicamente hiperativo se torna eletronegativo (3), proporcionando o aparecimento de pequenas correntes elétricas. Essa geração de corrente elétrica no osso ocorre devido à propriedade piezelétrica observada em diversos componentes extracelulares (4), particularmente no colágeno (5).

A piezeletricidade é definida como a propriedade que os materiais têm de converter um sinal elétrico em deformação mecânica e vice-versa (4). Assim, os materiais piezelétricos são aqueles que geram correntes elétricas quando submetidos a vibrações mecânicas. Esta propriedade ocorre em materiais que apresentam uma estrutura cujo centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas, ou seja, em materiais não centro-simétricos. Quando essa estrutura é deformada, a separação nos centros de carga positiva e negativa produz uma polarização real. Esta é uma propriedade presente no colágeno que está imerso na matriz óssea e confere ao osso a capacidade de gerar correntes elétricas quando submetido a tensões mecânicas. A função biológica da piezeletricidade é, portanto, gerar correntes elétricas que regulam a atividade das células osteogênicas (4). Ossos mecanicamente comprimidos geram um potencial elétrico e o resultado desta deformação mecânica repetida e das contrações musculares é um aumento de correntes elétricas pulsáteis no osso. A redução de forças deformantes produzirá uma diminuição da massa óssea principalmente nas regiões de fratura (1,4). A maior dificuldade na recuperação de pacientes com fraturas reside na falta de forças deformantes sobre o osso devido ao repouso e as imobilizações inevitáveis durante o tratamento, que reduzem a atividade eletromecânica e, conseqüentemente, dificultam o processo de reabilitação do paciente. A aceleração na cicatrização de fraturas pode ser promovida terapêuticamente pela aplicação de fontes extrínsecas de energia elétrica, induzindo a osteogênese. Essas correntes podem ser obtidas por ações externas de campos magnéticos, campos elétricos, ultra-som (energia mecânica), entre outras, ou através de implantes que funcionem como pequenas fontes de corrente elétrica (2,4).

Muitos dos avanços significativos na odontologia e na medicina moderna surgiram em função da interação multidisciplinar envolvendo a engenharia, a medicina, a química, a física e a biologia dando origem a ciência dos biomateriais. Um biomaterial é definido como uma

substância ou combinação de duas ou mais substâncias, farmacologicamente inertes, de origem sintética ou orgânica, capaz de ser utilizado por um período de tempo como parte ou todo de um sistema, para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos, órgãos ou funções do corpo humano (6,7). As principais características dos biomateriais são biocompatibilidade, não ser tóxico nem carcinogênico, apresentar bioestabilidade, propriedades mecânicas adequadas, peso e densidade adequados, ter custo relativamente baixo e ser de fácil processamento. Dentre estes, se destaca a biocompatibilidade que é uma propriedade inerente a certos materiais inertes e inócuos (biomateriais), que expostos intermitentemente ou continuamente aos fluidos orgânicos do corpo humano, como sangue e líquido sinovial, apresenta aceitação e tolerância dos tecidos envoltórios a sua presença. No entanto, estes materiais não devem causar disfunções no organismo ao longo do tempo. A FDA (*Food and Drug Administration*), por exemplo, exige uma segurança funcional durante um período de 20 anos para que um biomaterial seja liberado para implantes (6,7).

Com a experiência através dos anos, chegou-se a conclusão que biomateriais modernos não devem ter apenas a função de preenchimento de espaço. Devem estar associados a uma resposta biológica particular, disparada por sinais originados em nível molecular que incluem: correntes elétricas, distribuição eletrônica, conformação molecular, estado de agregação ou propriedades físico-químicas (7). A classificação dos biomateriais depende da sua natureza química, dividindo-se em biomateriais naturais que se subdividem em homólogos (quando originados do próprio indivíduo, como é o caso das pontes de safena), autólogos (quando originados de outras pessoas) e heterólogos (quando originados de animais e aproveitados em implantes ou cirurgias) ou biomateriais sintéticos que incluem implantes cirúrgicos, e que se dividem em metálicos (ferrosos e não ferrosos), cerâmicos, polímeros e compósitos, e que venham

a substituir parcial ou integralmente a função original dos materiais biológicos (6,7). A Tabela 1 apresenta um quadro comparativo entre algumas propriedades dos metais, cerâmicas e polímeros (8).

Tabela 1 - quadro comparativo das propriedades de materiais

Propriedades	Polímeros	Cerâmicas	Metais
Biocompatibilidade	Boa	Excelente	Boa
Resistência Química	Boa	Excelente	Boa
Resistência Térmica	Pequena	Grande	Média
Expansão Térmica	Grande	Pequena	Média
Transmissão de Calor	Pequena	Média	Grande
Dureza	Baixa	Alta	Média
Compressibilidade	Pequena	Grande	Média
Resistência a Tração	Pequena	Pequena	Grande
Fragilidade	Pequena	Grande	Pequena
Moldabilidade	Fácil	Difícil	Normal
Custo	Baixo	Alto	Alto

1.2 Polímeros

A palavra polímero = “poly” (muitas) + “mer” (partes), é originária do grego e foi criada por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos. Isto é, são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalência, repetidas regularmente ao

longo da cadeia, denominadas meros. Quando um polímero tem somente um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero (9). Há diversas formas de classificação para os polímeros, que geralmente são apresentados em três grandes categorias: termoplásticos, termofixos e elastômeros (10).

Em termos de materiais para implantes, os polímeros são uma boa alternativa, visto que possuem propriedades mecânicas desejáveis. Por exemplo, Fukada, Takamatsu e Yasuda trabalhando com teflon implantado no fêmur de coelhos constatou a formação de calo ósseo em apenas duas semanas (11). Ao ser introduzido no organismo, um implante de material polimérico pode produzir uma reação inflamatória. Se o polímero for inerte, a inflamação será pequena e ele será encapsulado por tecido fibroso, como a maioria dos implantes metálicos e cerâmicos. No entanto, apesar de apresentar qualidades desejáveis para agir como um biomaterial, se o polímero apresentar toxicidade, o processo inflamatório se mostrará muito acentuado provocando necrose no tecido receptor. De modo geral, a toxicidade dos polímeros é consideravelmente maior que a dos metais e das cerâmicas. A presença de cargas superficiais no polímero é outro fator que influencia a formação do tecido fibroso. Carga superficial positiva, por exemplo, pode atrair eritrócitos, que possuem carga superficial negativa, e o contato das células com o material potencialmente citotóxico pode destruí-las (12).

O PVDF já foi muito estudado devido suas propriedades mecânica, ferroelétrica (capacidade natural de um material isolante exibir uma polarização espontânea, isto é, na ausência de campo elétrico) e propriedades elétricas, as quais são adequadas para aplicações eletro-ópticas e eletromecânicas (13,14). Recentemente, o PVDF tem sido usado para uma nova aplicação tecnológica, em bioengenharia, em que a propriedade eletromecânica é combinada com a biocompatibilidade (7) para auxiliar a indução de crescimento ósseo, fabricação de tecidos

artificiais e próteses (15). A chave para tal quantidade de aplicações se deve à alta atividade piezométrica do PVDF, a qual depende de sua fase cristalina polar. A cadeia molecular do polímero PVDF é formada pela repetição de unidades $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ e tem como características básicas um peso molecular da ordem de 10^5 g/mol , correspondendo à cerca de 2.000 unidades monoméricas com um comprimento médio de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$ (Figura 1). As cadeias se organizam em formas de lamelas formando esferulitos que durante o processo de cristalização crescem radialmente a partir de um ponto comum. O material é constituído em média por 50% de lamelas cristalinas, que são da ordem de 100 \AA de espessura e podem atingir até $10 \mu\text{m}$ de comprimento. Este polímero semicristalino apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) por volta de -50°C e as moléculas podem apresentar várias conformações (arranjo espacial dos átomos de carbono ao longo da cadeia). O PVDF é um polímero que exibe diversas fases cristalinas, conhecidas como α (não polar) ou II, fase β (polar) ou I, fase γ (polar) ou III e a fase δ ($\alpha_p =$ alfa polar) IIp (nesta pesquisa será usada a notação de α , β , γ e δ) apresentadas na Figura 2.

A fase α é a mais comum, visto que o material normalmente se cristaliza nesta fase com conformação helicoidal e sistema cristalino do tipo monoclinico com parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$. A fase β é a mais desejável pela elevada resposta piro e piezométrica que apresenta (13) e neste caso a cadeia do PVDF adota uma conformação zigue-zague planar com sistema cristalino do tipo ortorrômbico e parâmetros de rede $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$. Esta conformação dispõe de altos valores de polarização elétrica para a célula unitária, sendo que o momento de dipolo de uma unidade monomérica é de cerca de $7 \times 10^{-28} \text{ Ccm}$ (13), associada a grande diferença de eletronegatividade entre os átomos presentes nas ligações C-F (Figura 1). A cristalização do PVDF na fase β não ocorre diretamente, em condições normais, a partir do material fundido (13,14), porém diversos procedimentos podem ser usados na conversão

de uma fase para outra (14). Uma das formas mais comuns de alcançá-la é através de deformação mecânica (estiramento) de filmes de PVDF na fase α (13,14), porém esta transformação é altamente influenciada pela temperatura (14) conforme apresenta a Figura 3. Outras possibilidades menos frequentes é a aplicação de um campo elétrico muito alto para um filme de PVDF aquecido acima da T_g (16) ou mesmo utilizando o método de *casting* em que se deposita uma solução de PVDF sobre um substrato sólido com uma temperatura controlada (17).

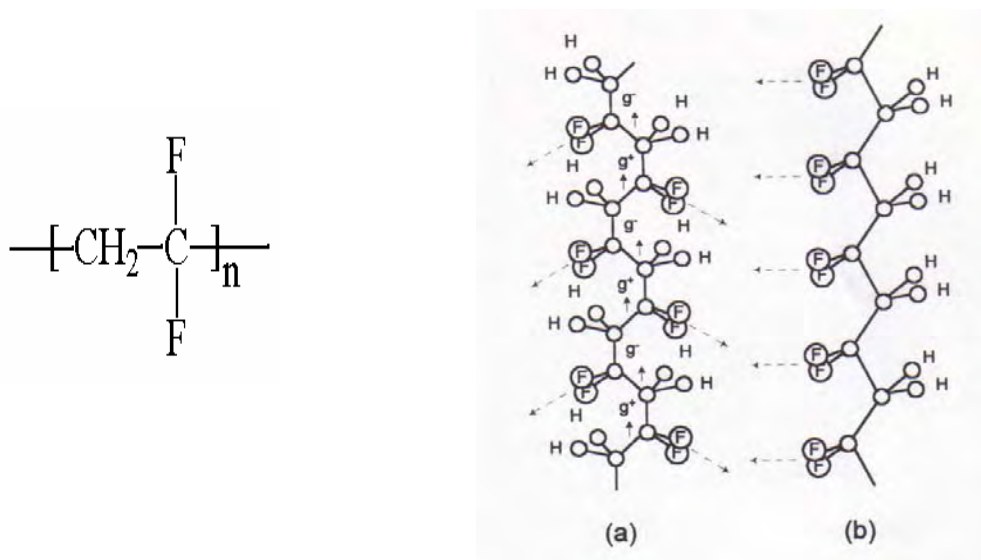


Figura 1: estrutura molecular do PVDF. Cadeia helicoidal fase α (a) e cadeia planar fase β (b).

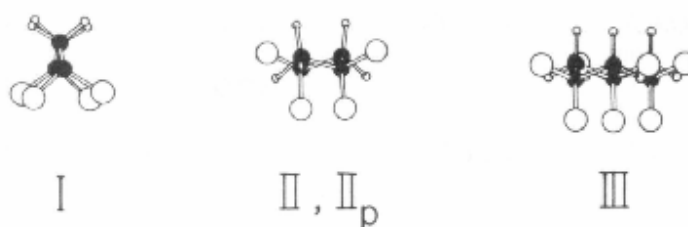


Figura 2: apresentação das quatro fases cristalinas do PVDF, α (não polar) ou II, fase β (polar) ou I, fase γ (polar) ou III e a fase δ (α_p = alfa polar) IIp.

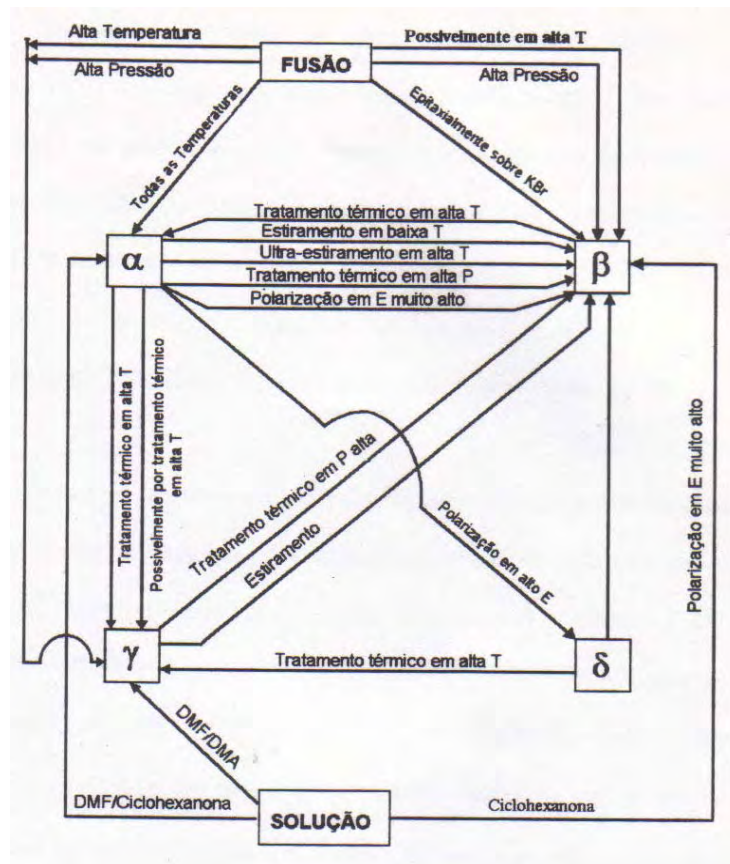


Figura 3: diagrama esquemático mostrando as inter-relações entre as quatro fases do PVDF onde T, temperatura; P, pressão; E, campo elétrico (14).

1.3 O látex de borracha natural

No início do século passado, o Brasil passou da condição de principal produtor e exportador, para importador de borracha natural. Atualmente, o Brasil participa de menos de 1% da produção mundial de borracha natural, o que é insuficiente, pois supre apenas 30% do consumo interno (18). O interesse pela produção de borracha natural está crescendo sistematicamente principalmente na região sudeste, onde o estado de São Paulo é o maior produtor de borracha do país, contando hoje com cerca de 45.000 hectares plantados com seringueira (18,19). É matéria-

prima primordial para a fabricação de vários artefatos desde a indústria de sapato até materiais bélicos (19) e mantêm sua grande fatia no mercado devido à impossibilidade de se reproduzir quimicamente um polímero com as mesmas qualidades do polímero natural.

A borracha natural é obtida pela coagulação do látex, um líquido branco leitoso, em árvores do gênero *Hevea brasiliensis* através do processo de sangria (18). Esta é essencialmente composta pelo monômero cis-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na combinação cabeça-cauda, como é mostrado na Figura 4. Os principais constituintes do látex, além da borracha, são proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios e ácidos nucleicos (20). Os principais componentes ao redor da membrana do látex são os lipídios que apresentam um papel importante no tempo de estabilidade mecânica do látex estabilizado em amônia (20). Após tratamentos denominados vulcanização (processo que provoca a transformação das propriedades plásticas da borracha em elástica), adquire propriedades de elastômeros, redes poliméricas com ligações cruzadas termicamente estáveis, transformando-se na borracha natural (18). Estes materiais têm estruturas químicas que permitem grande deformação sob baixa tensão e, removida a força, retornam quase à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões (9). Única entre os produtos naturais, a borracha natural tem características próprias. Exibe elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos. Quando utilizada ou manipulada a baixa temperatura (por volta de 60°C) conserva suas propriedades cicatrizantes (19,20).

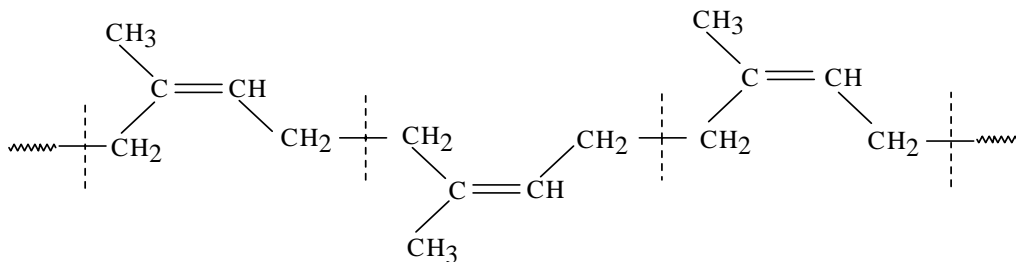


Figura 4: estrutura molecular do cis-1,4-isopreno.

1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na técnica de DSC mede-se a diferença de energia (entalpia) fornecida à substância e a um material de referência enquanto a substância e o material são submetidos a uma variação programada de temperatura (21). Isto permite investigar alterações na cristalinidade do material em função da temperatura. As transições de fase são acompanhadas por alterações de entalpia do composto, já que alterações na estrutura do material liberam ou absorvem energia pela quebra e formação de novas ligações ou simplesmente por rearranjos na estrutura cristalina. Para polímeros semicristalinos, em particular, a técnica de DSC fornece a temperatura de transição vítrea (T_g), isto é, a transformação reversível da região amorfa de um polímero que muda de uma condição rígida para uma condição viscosa, menos rígida. Fornece também a temperatura de cristalização em que os primeiros cristais são formados, a temperatura máxima de cristalização e a temperatura de fusão. Entre as temperaturas de cristalização inicial (formação dos primeiros cristais) e a temperatura máxima de cristalização podem ocorrer várias transições de fases cristalinas.

1.5 Termogravimetria (TG)

Nesta técnica a massa de uma substância é medida em função da temperatura (21). Em polímeros a curva TG apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material, o efeito de aditivos na estabilidade térmica, a estabilidade térmica oxidativa, o perfil térmico, a cinética de degradação, estudo da decomposição térmica do polímero entre outros. A técnica TG é classificada como uma técnica quantitativa pelo fato de não identificar qual substância foi evaporada. Para tais identificações se faz necessário o uso de técnicas complementares através de acoplamentos no equipamento de TG ou testes qualitativos de bancada.

1.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando em duas componentes: a contribuição elástica e a contribuição viscosa. A viscoelasticidade em um material pode ser definida como um comportamento intermediário entre sólido e líquido de forma que parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. Em geral, os polímeros podem apresentar diferentes “estados mecânicos” em função da temperatura e/ou tempo, por exemplo, um plástico que apresenta uma certa rigidez à temperatura ambiente, pode tornar-se um material mais flexível se submetido a uma temperatura mais elevada. Neste tipo de experimento a tensão ou a deformação é uma função oscilatória e senoidal acompanhada de uma frequência angular. O princípio da medida envolve a aplicação em um material de uma deformação senoidal conhecida, sendo a tensão resposta apresentada em função da variação da temperatura ou da frequência. Essa tensão resposta irá depender do comportamento do material. Matematicamente, é possível acompanhar como as

informações a respeito das contribuições elástica e viscosa do material podem ser obtidas (10). Quando a deformação senoidal coincide em fase com a tensão resposta, isto é, a amplitude da tensão resposta é máxima, então o material possui um comportamento elástico ideal. Porém, se deformação senoidal se encontra fora de fase com a tensão resposta, também senoidal, então o material possui um comportamento viscoelástico. O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação é denominado módulo de armazenamento (E') e o módulo oriundo da componente de tensão resposta fora de fase com a deformação é denominado módulo de perda (E'') (10). A razão entre os valores do módulo de perda, E'' , e o módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta$, isto é, a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Em termos de propriedades de interesse para implante biológico, as medidas de DMA são importantes, pois não devem existir grandes diferenças entre o módulo de elasticidade do tecido vivo e dos materiais implantáveis para que as estruturas não deformem de maneira diferente. O osso, por exemplo, tem módulo de elasticidade entre 8.000 e 24.000MPa (4).

1.7 Espectroscopia vibracional (absorção IR e espalhamento Raman)

a) Espectroscopia de absorção no infravermelho

A partir do espectro da radiação eletromagnética pode-se inferir o mecanismo envolvido em cada técnica espectroscópica a partir da energia (que é proporcional à frequência) da radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou emitida pelas moléculas que interagem com a radiação incidente. As formas das moléculas estocarem energia cinética envolvem não só a translação da molécula em si, mas também a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua

rotação (22). Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também às transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta seqüência. Tipicamente energias de transições eletrônicas são da ordem de 1 eV, de vibrações moleculares da ordem de 10^{-2} eV e de rotação algo em torno de 10^{-5} eV (23,24).

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo da molécula, em conseqüência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a incidência de radiação eletromagnética com energia adequada, ou seja, energia da ordem daquela das vibrações moleculares. Neste caso, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Quando a energia da radiação incidente está em ressonância com a energia de vibração de uma determinada ligação química da molécula, a radiação incidente é absorvida por esta ligação, ou, em outras palavras, quando o dipolo oscilante referente a uma determinada ligação química se encontra em fase com o campo elétrico da radiação incidente ocorre à transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição vibracional (23,24).

Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 5. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting* (Figura 5), cujas traduções são geralmente omitidas.

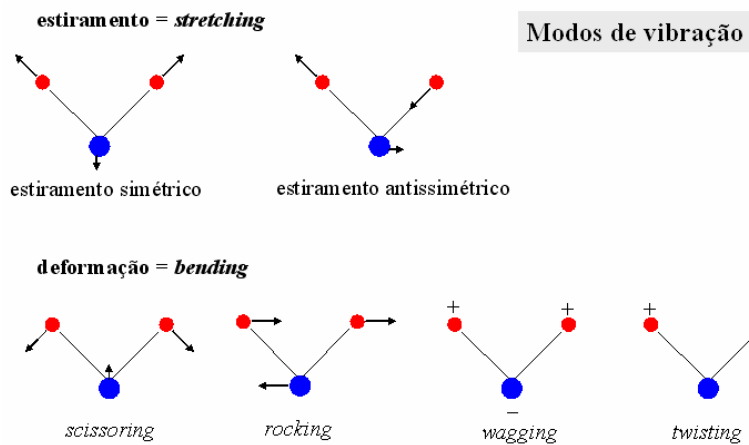


Figura 5: modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

b) Espectroscopia de espalhamento Raman

O espalhamento Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho na medida em que também se refere aos modos de vibração molecular, de forma que modos de vibração que podem ser observados via absorção no infravermelho podem não ser via espalhamento Raman e vice-versa, o que é determinado pelas regras de seleção (23,24). Porém, ambas as técnicas espectroscópicas envolvem mecanismos físicos diferentes. Como diz o próprio nome, uma se refere ao espalhamento da luz e a outra se refere à absorção desta radiação. No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, daí o espalhamento Raman ser conhecido também como espalhamento inelástico da luz, devendo induzir este processo uma variação na polarizabilidade da molécula a partir da radiação incidente (23,24). A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do espectro infravermelho e esta diferença é registrada pelo computador. Ainda no caso Raman, uma outra

abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando os estados estacionários final e inicial são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia. No caso contrário, ou seja, quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes (24).

O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes à temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de 10^6) (24,25). A Figura 6 apresenta um diagrama de energia resumindo as transições relacionadas com absorções eletrônicas e vibracionais e espalhamento Raman e Raman ressonante.

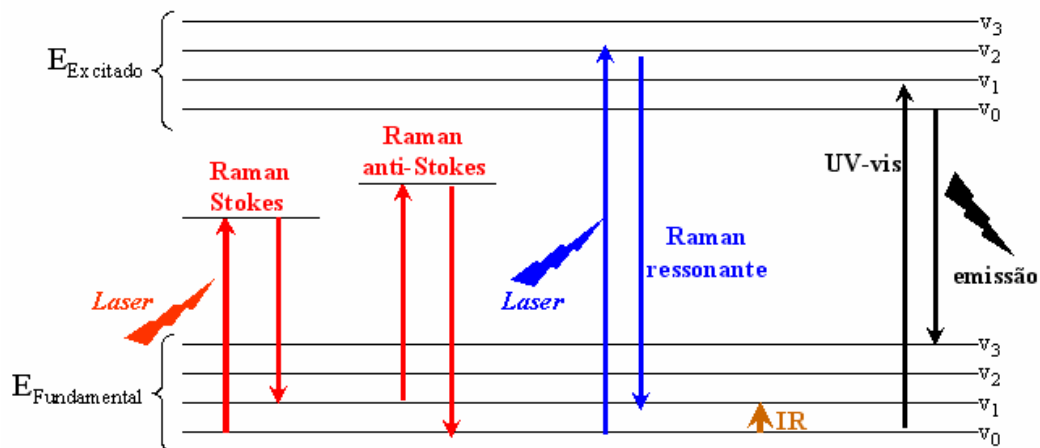


Figura 6: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

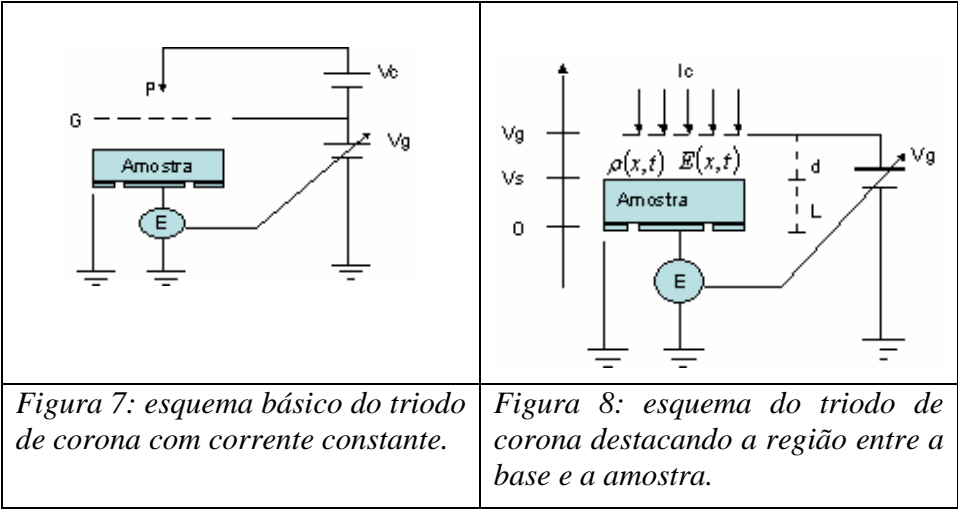
1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O uso desta técnica tem sido cada vez mais freqüente por fornecer informações detalhadas de uma amostra, com confiabilidade, com aumentos de até 300.000x. A imagem é formada através da incidência de um feixe de elétrons gerado em um canhão focalizado sobre a amostra, que varre uma pequena região da mesma, sob condição de vácuo. Como consequência, uma série de sinais é emitida, dos quais destacamos os elétrons secundários que fornecem a imagem da superfície ionizada do material em tons de cinza, sendo que os tons mais claros representam as faces do material orientadas para o detector. Os elétrons secundários oferecem melhor resolução espacial e também melhor visualização da morfologia superficial da amostra. A resolução obtida corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, que pode variar de acordo com o equipamento utilizado na análise. Um fator relevante é a condição de calibração do equipamento, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo. As possibilidades de utilização são muito maiores do que a simples aquisição e exibição destes sinais. As grandes oportunidades

introduzidas pela microscopia de varredura (em todas as suas formas) são a disponibilidade de um sinal e de uma imagem eletrônica aos quais podem ser aplicados todos os recursos modernamente disponíveis para processamento de sinais e de imagens (26).

1.9 O triodo de corona com corrente constante

O triodo de corona com corrente constante foi desenvolvido no então Grupo de Eletretos, atual Grupo de Polímeros, do IFSC/USP e tem sido aplicado nas medidas das propriedades ferroelétricas de polímeros (14). A Figura 7 mostra o desenho esquemático do triodo de corona. O sistema experimental consiste basicamente de uma ponta metálica P onde é aplicada uma alta tensão elétrica através da fonte V_c , uma grade metálica G usada para distribuir a tensão aplicada de maneira uniforme sobre a superfície da amostra, o suporte para as amostras e o eletrômetro E, usado para medir a corrente através da amostra, a qual é realimentada pela fonte V_g para manter a corrente de carga constante. Sejam $E(x,t)$ e $\rho(x, t)$ o campo elétrico e a densidade de carga espacial na região entre a amostra e a grade, respectivamente, conforme apresenta a Figura 8, se a fonte V_g mantiver a corrente elétrica constante, $E(x,t)$ e $\rho(x, t)$ serão independentes do tempo. Neste caso a diferença de potencial V_p , que se estabelece entre a grade e a amostra, também é constante [14,27]. Pela regra de Kirchhoff, o valor de V_p é dado por: $V_p(t) = V_g(t) - V_s$ onde V_s é o potencial da superfície da amostra (14). Assim, no triodo de corona com corrente constante, a evolução do potencial de superfície da amostra pode ser obtido diretamente da medida do potencial da grade, desde que V_p seja conhecido. O valor de V_p depende da configuração do sistema e das condições de operação, como umidade da câmara, corrente de carregamento e de corona e da distância entre a grade e a amostra.



CAPÍTULO II

Procedimento experimental

2.1 Caracterização de filmes comerciais de PVDF

Amostras comerciais de filmes de 50 μ m de espessura de PVDF na fase α , adquiridas da Bemberg Folien, Alemanha, foram estiradas e tratadas com descarga corona pelo professor Dante L. Chinaglia da UNESP/Rio Claro. Um primeiro lote foi estirado a temperatura de 80°C e velocidade de estiramento de 5,0mm/min (motor de passo controlado por computador) até o filme chegar a diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial (2 a 6 vezes o comprimento inicial), ou seja, as amostras tinham um comprimento inicial de 3cm e depois de estiradas ficaram com 6, 9, 12, 15 e 18cm. Após o estiramento, as amostras foram metalizadas com alumínio para garantir a superfície de contato durante o processo de polarização. Os filmes foram polarizados em um sistema carregado com um triodo de corona (27) sob atmosfera de ar e baixa umidade. A irradiação por corona foi realizada na superfície não-metálica utilizando um potencial negativo de -10kV, e o potencial da grade de -5kV e a corrente da corona de 10 μ A. As amostras foram mantidas sob descarga corona por 5 minutos. Um segundo lote de amostras foi produzido estirando-se filmes de PVDF- α até 4x, também sob temperatura constante de 80°C, porém variando-se a velocidade de estiramento de 2,0 a 7,0mm/min (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0mm/min). O processo de polarização adotado para este segundo lote foi o mesmo do primeiro lote. O espalhamento Raman (Stokes) foi obtido usando o laser com comprimento de onda de 632,8nm em um espectrógrafo micro-Raman RM2000 da marca Renishaw (Laboratório do professor Ricardo Zanatta do IFSC/USP) e também usando lasers com comprimentos de onda 514,5 e

785nm em um espectrógrafo micro-Raman In-Via da marca Renishaw. Ambos são equipados com um microscópio ótico da marca Leica (série DMLM), cuja objetiva 50x utilizada permite uma resolução espacial da ordem $1,0\mu\text{m}^2$, detector CCD Peltier (resfriado a -70°C), plataforma motorizada XYZ (motor de passo – $0,1\mu\text{m}$) onde são posicionadas as amostras. Em todos os casos a potência do laser na amostra é da ordem de μW . Em ambas etapas do trabalho foi utilizado o laser do equipamento Raman polarizado linearmente, no entanto, para se obter resultados consistentes, os filmes estirados foram sempre colocados com a direção de estiramento paralela ao campo elétrico do laser.

Em alguns experimentos foram coletados espectros usando diferentes polarizações do campo elétrico do laser incidente com o objetivo de verificar uma possível anisotropia em relação à orientação molecular induzida pelo estiramento do filme. É importante mencionar que em experimentos complementares foi observado que a potência do laser sobre a amostra não induz qualquer mudança na morfologia das amostras de PVDF. Complementarmente, medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Netzsch modelo 204, atmosfera de gás N_2 ($10\text{mL}/\text{min}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e medidas de difração de raio-x foram obtidas em um difratômetro Rigaku RU-200B com variação de 2θ entre 10 e 30° (IFSC/USP).

2.2 Fabricação e caracterização de filmes prensados de PVDF/látex

O PVDF utilizado na fabricação dos filmes prensados foi o FLORAFON F4000 HD adquirido da Atochem na forma de pequenos tarugos. Este PVDF foi então moído em dimensões de aproximadamente $0,03\text{mm}$ de diâmetro em um moinho criogênico no Departamento de

Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Já o látex foi coletado em abril de 2002 a partir de seringueiras do clone RRIM 600 da fazenda experimental da EMBRAPA, localizada na cidade de Indiana, região de Presidente Prudente, SP. O látex foi extraído de diferentes árvores, armazenado em vidros escuros previamente limpos e então estabilizado a partir da adição de amônia 2% em massa. Esta estabilização é necessária para evitar que num curto período de tempo o látex coagule e perca suas propriedades. A vidraria utilizada em cada experimento foi lavada com água e detergente neutro, em seguida com solução sulfocrômica quando necessário, enxaguada em água corrente, depois água destilada e, por fim, em acetona e seca em estufa.

O PVDF geralmente é dissolvido em solventes como dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO). Porém, estes solventes são altamente tóxicos ao organismo humano (28) e segundo pesquisas do professor Camargo Filho, quando utilizados na fabricação dos implantes induzem um processo infeccioso acelerado (29). Portanto, na busca por uma alternativa para a fabricação de filmes sem a utilização de solventes, optou-se por diferentes procedimentos. O primeiro processo de fabricação consistiu em preparar-se o filme de PVDF aquecendo-o (por volta de 180°C) até fundi-lo para então se depositar uma fina camada de látex sobre uma das superfícies do PVDF fundido formando uma espécie de “sanduíche” de PVDF/látex/PVDF. Este “sanduíche” era rapidamente prensado sob alta temperatura na expectativa de que o látex se misturasse ao PVDF de maneira uniforme, o que não aconteceu. Quando o látex de borracha natural é aquecido suas características físicas mudam, sua aparência passa de um líquido viscoso e branco para uma película amarelada, elástica e pegajosa devido ao processo de vulcanização da borracha, o que impedia a sua difusão através da matriz de PVDF.

O processo seguinte testado foi à fabricação de uma “pasta” de PVDF e látex a partir da mistura em um almofariz do látex adicionado ao pó de PVDF. Após a mistura manual, a pasta foi levada à prensa obtendo-se um filme com propriedades mecânicas aparentemente satisfatórias. Este processo foi otimizado por meio de modificações nos parâmetros de fabricação: quantidade de látex adicionada ao PVDF, temperatura da prensa, pressão exercida sobre a blenda, tempo de prensagem e tipo de molde, o qual pode influir na espessura e homogeneidade da amostra devido às características da prensa utilizada. Foi fabricado um molde constituído por uma placa de alumínio retangular com 0,5mm de espessura; 8,5cm de comprimento e 9,5cm de largura, com uma área vazada de 5,0cm de comprimento por 4,0cm de largura. Estas dimensões foram escolhidas por propiciarem filmes mais homogêneos à medida que minimizam os gradientes de temperatura e pressão ao longo do volume do filme e facilitam o corte destes filmes nos tamanhos adequados requeridos para o implante. O molde onde se deposita o material permanece entre duas placas de alumínio de 3,0mm de espessura e 12,0x12,0cm que proporciona uma maior regularidade da superfície do filme. Para facilitar a retirada do filme após a prensagem e proporcionar superfície mais lisa colocou-se uma folha de Kapton de 10,0x10,0cm de área de cada lado do molde isolando-o das placas externas de alumínio. Utilizou-se para a fabricação dos filmes uma prensa hidráulica de até 15 toneladas da Prensa Forte Charllot monitorada por um controlador de temperatura modelo PXV marca Contempcom (Figura 9).

Foram fabricados vários filmes até que o procedimento de fabricação fosse otimizado e, após esta etapa, fabricaram-se os dois lotes estudados nesta dissertação. Em um primeiro lote, foram preparados quatro filmes em diferentes proporções, utilizando o método de prensagem a quente: PVDF puro; látex puro; 2,0g de PVDF para 1,0mL de látex e 2,0g de PVDF para 0,5mL de látex. Depois de realizadas medidas de caracterização com este primeiro lote, fabricou-se e

caracterizou-se um segundo lote com seis filmes. Neste segundo lote, quatro dos seis filmes possuíam a mesma proporção de PVDF/látex presentes no primeiro lote e as outras duas proporções foram 2,0g de PVDF para 0,3mL de látex e 2,0g de PVDF para 0,7mL de látex. Para padronizar a descrição dos filmes utilizou-se a nomenclatura dada na Tabela II, a qual também apresenta a % em massa de borracha seca no látex (40% (19)) em relação à massa total de ambos polímeros na blenda (2,0g de PVDF + 0,40 x massa correspondente ao volume de látex na blenda).



Figura 9: prensa utilizada para fabricação dos filmes de PVDF/látex, a qual dispõe de um controlador de temperatura

Tabela II - nomenclatura dos filmes de PVDF, látex e PVDF/látex.

Filmes	% em massa de NR em relação à massa total da blenda	Nomenclatura
PVDF		PVDF
Látex de borracha natural		NR (<i>natural rubber</i>)
2,0g de PVDF/0,3mL de látex	94,5% de PVDF/5,5% de NR	0.3NR/PVDF
2,0g de PVDF/0,5mL de látex	91,1% de PVDF/8,9% de NR	0.5NR/PVDF
2,0g de PVDF/0,7mL de látex	88,0% de PVDF/12,0% de NR	0.7NR/PVDF
2,0g de PVDF/1,0mL de látex	83,7% de PVDF/16,3% de NR	1.0NR/PVDF

Abaixo são dados descritos os parâmetros utilizados em cada etapa da prensagem dos filmes de PVDF, 1.0NR/PVDF, 0.7NR/PVDF, 0.5NR/PVDF e 0.3NR/PVDF:

- Temperatura da prensa: ~ 180°C
- Primeira prensagem: 2 minutos, 6 toneladas
- Segunda prensagem: 1 minuto, 4 toneladas
- Terceira prensagem: 3 minutos, 6 toneladas

Para o filme de NR, o parâmetro utilizado na prensagem foi modificado para que o filme não sofresse degradação térmica:

- Temperatura da prensa: ~ 150°C
- Primeira prensagem: 1 minuto, 4 toneladas
- Segunda prensagem: 2 minutos, 6 toneladas

Abaixo é descrita a fabricação de todos os filmes, sendo que no processo de prensagem fez-se um alívio de aproximadamente 5 segundos entre cada prensagem para liberação das bolhas de ar presentes no filme quando prensado.

✓ PVDF: pesou-se 3,0g do PVDF em pó que foi colocado diretamente sobre a folha de Kapton no centro do molde, entre as placas de alumínio e prensado de acordo com os parâmetros de prensagem descritos acima.

✓ NR: aqueceu-se num agitador magnético 5,0mL do látex a temperatura de aproximadamente 50°C mexendo levemente até atingir-se uma consistência pegajosa. Este processo leva cerca de 15 minutos, após o qual deposita-se este material no centro do molde a ser prensado com os parâmetros de prensagem descritos acima para NR.

✓ Filmes NR/PVDF: o filme 1.0NR/PVDF foi obtido adicionando-se 2,0g do PVDF na forma de pó a 1,0mL de látex em um almofariz e misturando-se manualmente por

aproximadamente 20 minutos para homogeneizar e obter uma mistura com aspecto pastoso, a qual foi depositada sobre a folha de Kapton no molde de alumínio e prensada segundo os parâmetros descritos acima. Os demais filmes foram obtidos seguindo-se o mesmo procedimento, porém adicionando-se 0,7; 0,5 e 0,3mL de látex aos 2,0g de PVDF para a fabricação dos filmes 0.7NR/PVDF, 0.5NR/PVDF e 0.3NR/PVDF, respectivamente. Após a fabricação, os filmes foram cortados para que fossem tratados com descarga corona (27) e caracterizados através de espalhamento Raman e MEV.

Medidas de DSC foram realizadas num equipamento Netzsch modelo 204 com razão de aquecimento de 10°C/min e N₂ como gás de arraste na faixa de temperatura de -100 a +200°C. Também foram realizadas medidas de DSC com razão de aquecimento de 5°C/min com o objetivo de verificar o comportamento térmico dos filmes quando submetido a duas razões de aquecimento diferentes. As medidas de TG foram realizadas em dois equipamentos diferentes. O primeiro lote num equipamento Netzch modelo 209, com razão de aquecimento de 10°C/min e N₂ como gás de arraste na faixa de temperatura de -120 a 200°C. Já as medidas de TG do segundo lote foram realizadas num equipamento TA Instruments, nas mesmas condições do experimento anterior, no Laboratório do professor Éder Cavalheiro do IQSC/USP, uma vez que o TG Netzch modelo 209 foi enviado à Alemanha para manutenção. Medidas de DMA foram realizadas num equipamento Netzch modelo 242 com razão de aquecimento de 5°C/min, frequência de 10Hz e N₂ como gás de arraste na faixa de temperatura de -120 a +200°C. No equipamento de DMA também foram realizadas diversas medidas, ora mudando a frequência de vibração, ora mudando a razão de aquecimento. Para tanto, inicialmente realizou-se medidas fixando a razão de aquecimento em 5°C/min e mudou-se a frequência para 1Hz. Depois se fixou a frequência em 10Hz e mudou-se a razão de aquecimento para 10°C/min utilizando a mesma faixa de temperatura (-120 a 200°C).

Medidas de FTIR foram realizadas num espectrômetro Bruker modelo Vector 22 no modo ATR, detector DTGS, 32 *scans*, resolução espectral de 4cm^{-1} e atmosfera ambiente. Raman foi realizado no espectrógrafo micro-Raman da Renishaw modelo in-Via descrito na seção 2.1. Foram investigadas diferentes regiões da amostra de forma sistemática, colhendo-se simultaneamente informações tanto químicas como morfológicas com uma resolução espacial da ordem de $1\mu\text{m}^2$ a partir do acoplamento do espectrógrafo Raman ao microscópio Leica. Os espectros Raman foram obtidos ainda para amostras submetidas a diferentes temperaturas e a tratamento com descarga corona (27). As medidas em função da temperatura foram realizadas em um acessório Linkan modelo 600 apropriado para acoplar-se ao espectrógrafo micro-Raman com os seguintes parâmetros: razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25 e 180°C com espectros sendo coletados a cada 25°C até 150°C e a cada 10°C entre 150 e 180°C . As medidas de MEV foram realizadas num equipamento Zeiss West Germany modelo DSM-960 no IFSC/USP (tensão 20KV). Inicialmente foi necessário secar as amostras em estufa a 60°C por aproximadamente 15 minutos e metalizá-las com ouro até uma espessura do recobrimento de aproximadamente 20nm. Esta metalização foi realizada num equipamento Balzers modelo SCD050 Sputter Coater (IFSC/USP). A descarga corona foi realizada com corona negativa, tensão de 20KV durante duas horas. A tensão foi aplicada nas duas superfícies do filme. Os parâmetros para o tratamento dos bastões com descarga corona foram os mesmos que se realizaram com os filmes.

2.3 Fabricação dos bastões de PVDF e PVDF/látex destinados a implante

Quando desenvolvi meu trabalho de iniciação científica, foram estudados vários processos de fabricação de uma prótese óssea, de material polimérico, para implante em coelhos. O melhor

método encontrado naquele momento foi por prensagem à quente, onde o PVDF era dissolvido em DMA e depositado na cavidade superior de um molde vertical. Este dispositivo era prensado e o material impulsionado a extremidade inferior do molde que possui formato cilíndrico com diâmetro 2,0mm. Como no trabalho de mestrado optou-se por não utilizar solvente, o processo de fabricação adotado no trabalho de iniciação científica tornou-se inviável. Um outro processo foi então tentado, no qual, o material é prensado horizontalmente e diretamente no molde cilíndrico. Porém, com este processo também não se obteve sucesso devido ao comprometimento da homogeneidade das blendas.

A saída encontrada para este problema foi fabricar filmes prensados mais espessos, alterando apenas as dimensões do molde utilizado na fabricação dos filmes e blendas de 0,5mm. Fabricou-se um novo molde constituído por uma placa de alumínio quadrada com 2,5mm de espessura, 10,0cm de comprimento e 10,0cm de largura, com uma área vazada de 2,5cm de lado. Após fabricação dos filmes eles foram cortados em tiras de 2,0mm de largura e conservou-se o comprimento de 2,5cm. Com uma lixadeira elétrica arredondaram-se as extremidades das peças e usando uma furadeira elétrica e lixas finas deu-se o acabamento ao bastão. O controle do diâmetro foi dado com régua e paquímetro conforme mostra a Figura 10. As dimensões dos bastões são de 4,5mm de comprimento e diâmetro em torno de 3,0mm.

Não serão fabricados bastões com todas as proporções porque isto pode requerer uma quantidade muito grande de animais em virtude da abordagem estatística necessária para validar os resultados. Pretende-se escolher o filme de PVDF puro para servir como referência e o filme 0.5NR/PVDF por apresentar homogeneidade e desempenho mecânico mais adequado. Devem-se utilizar como cobaias para os implantes 32 ratos da espécie *Rattus norvegicus albinus* da variedade Wistar, machos, fornecidos pelo Biotério da UNESP de Botucatu. Os procedimentos já

foram encaminhados ao Comitê de Ética da FCT/UNESP. Em 16 animais devem ser implantados 16 cilindros tratados com corona sendo 4 de PVDF e 4 de 0.5NR/PVDF na região intercondiliana do fêmur e os outros 4 de PVDF e 4 de 0.5NR/PVDF no músculo reto abdominal. Em outros 16 ratos devem ser realizados os mesmos implantes, porém com cilindros não tratados com corona. O período de estudo da consolidação óssea foi fixado em seis semanas para permitir uma comparação com a literatura (15). Em (15), Callegari; Belangero realizaram um trabalho implantando bastões de PVDF piezelétrico e não piezelétrico no fêmur de ratos com o objetivo de analisar a interface formada entre o PVDF (piezelétrico e não piezelétrico) e o tecido ósseo do rato. Em ambos os tipos de bastão (piezelétrico e não piezelétrico) foi constatado a cicatrização da pele e tecidos moles sem formação de cápsula fibrosa ao redor dos implantes. Nos bastões de PVDF não piezelétricos não foi observado crescimento de tecido ósseo. Já nos bastões de PVDF piezelétrico pode-se observar a formação de tecido ósseo na superfície interna do bastão. Isto foi atribuído à deposição de cargas negativas apenas na parede interna do material e cargas positivas na parede externa. Em nosso trabalho, tomamos este artigo como referência para seguir os mesmos parâmetros utilizados no implante de forma que seja possível realizar comparações dos resultados.



Figura 10: bastão de 0.5NR/PVDF.

CAPÍTULO III

Filmes comerciais de PVDF – estudo básico

O objetivo principal deste trabalho com filmes comerciais foi fazer um estudo básico via espalhamento Raman da transição entre as fases do PVDF a partir de uma amostra conhecida, até para que servisse como base para o trabalho envolvendo as blendas de NR/PVDF. Para este estudo foi induzida transição de fase $\alpha \Rightarrow \beta$ a partir de filmes PVDF- α estirados mecanicamente em atmosfera aquecida a 80°C. Posteriormente, e de forma complementar, foi investigado o efeito da descarga corona sobre estes filmes. A Figura 11 apresenta as medidas de espalhamento Raman com laser 632,8 nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados de 2 a 6 vezes o comprimento inicial. A transição para a fase β pode ser acompanhada, principalmente, pela variação da intensidade relativa entre as bandas 794 cm^{-1} (intensa na fase α) e 839 cm^{-1} (intensa na fase β). As atribuições das bandas do espectro Raman são dadas na Tabela III (30). Também é observado na Figura 11 que nos filmes estirados 2x já é possível visualizar a transição $\alpha \Rightarrow \beta$. Tais resultados foram confirmados através de medidas de difração de raios-X e medidas de DSC, técnicas estas bem estabelecidas em se tratando de PVDF (31). A Figura 12 apresenta o pico de difração em 19,9° característico da fase α tendendo para o pico 20,4° característico da fase β , para filmes de PVDF- α estirados. Os picos 17,6° e 18,3° presentes nos filmes de PVDF- α desaparecem nos filmes de PVDF- α estirados 2x, o que corrobora os resultados de espalhamento Raman. O mesmo foi observado nas medidas de DSC, Figura 13, onde o filme de PVDF- α sem estiramento apresentou um pico endotérmico em 175,0°C característico da fusão cristalina da fase α e o filme de PVDF- α estirado 2x apresentou um pico em 167,6°C característico da fusão cristalina da fase β (17).

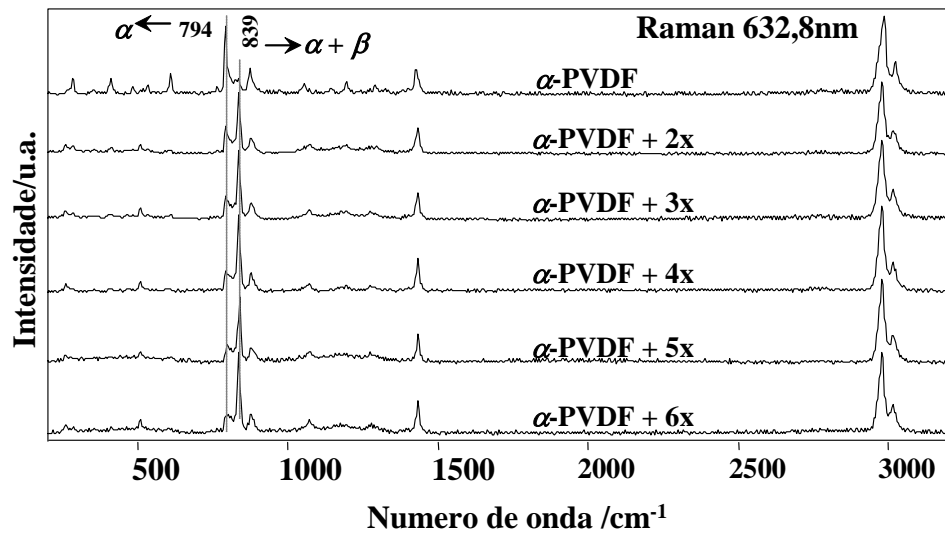


Figura 11: espalhamento Raman obtido com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.

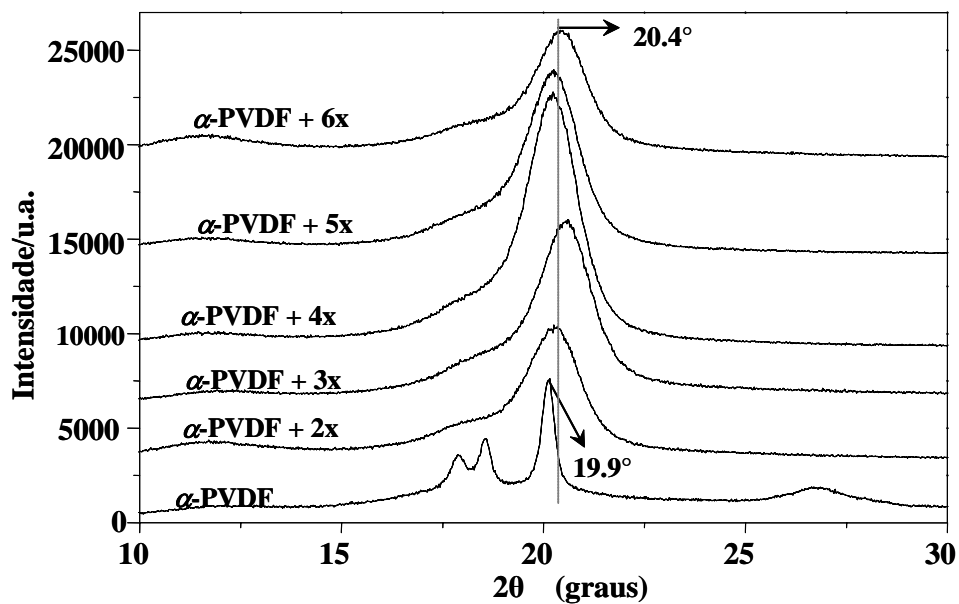


Figura 12: difração de raio-x para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.

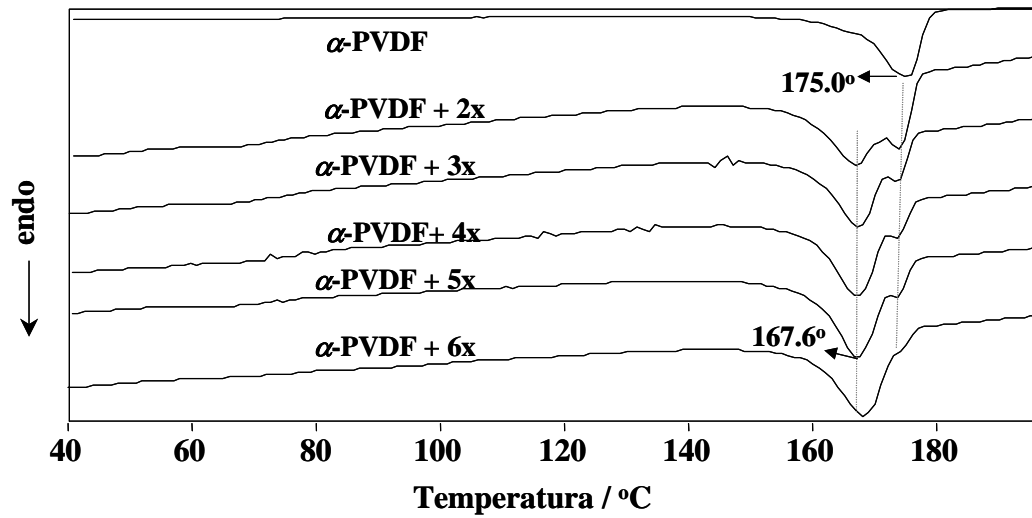


Figura 13: DSC para filmes de PVDF- α sem estiramento e estirados a 5,0mm/min até atingirem diferentes comprimentos em relação ao comprimento inicial.

O efeito da velocidade de estiramento foi verificado por medidas de espalhamento Raman com laser 785nm para o filme de PVDF- α estirado 4x com diferentes velocidades. A Figura 14 apresenta tais espectros e, pela semelhança entre eles para as diferentes velocidades, pode-se concluir que, dentro do intervalo de velocidades utilizado, este parâmetro não influencia na transição $\alpha \Rightarrow \beta$.

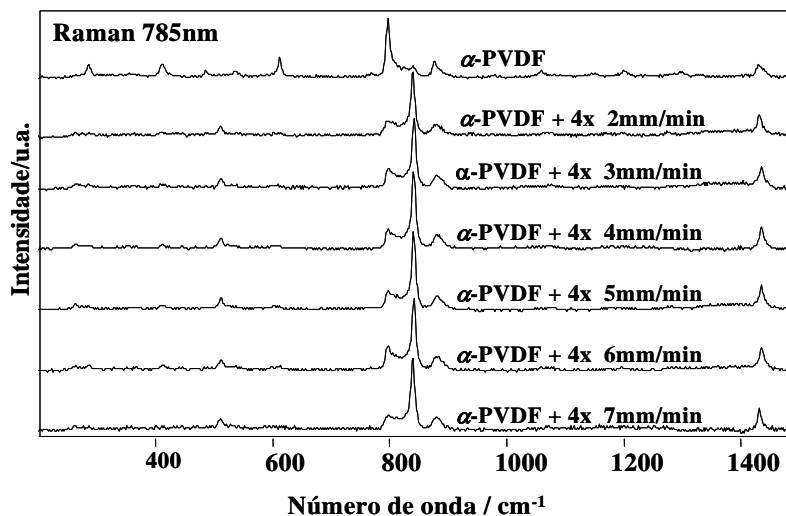


Figura 14: espalhamento Raman obtido com laser em 785nm para filmes de PVDF- α estirados 4x com diferentes velocidades de estiramento.

Complementarmente, foi investigada a possível anisotropia em termos da orientação molecular induzida no filme pelo processo de estiramento. Para estas medidas escolheu-se o filme de PVDF- α antes e depois de estirado 4x a uma velocidade de 5,0mm/min e utilizou-se a técnica de espalhamento Raman com o campo elétrico do laser (514,5nm) polarizado circular, paralelo e ortogonalmente à direção de estiramento. No caso dos filmes de PVDF- α não foram observados mudanças espectrais significativas (figura não mostrada), provavelmente pela distribuição randômica dos monocristais. Porém, conforme mostra a Figura 15, mudanças espectrais são observadas dependendo da polarização do campo elétrico do laser incidente como o aumento significativo na intensidade relativa da banda em 1278 cm^{-1} e a variação na relação entre a intensidade das bandas 839 e 794 cm^{-1} de 4,0 para 3,5 para 2,7, respectivamente, para as polarizações no modo paralelo, circular e perpendicular, evidenciando o alinhamento das cadeias poliméricas pelo processo de estiramento.

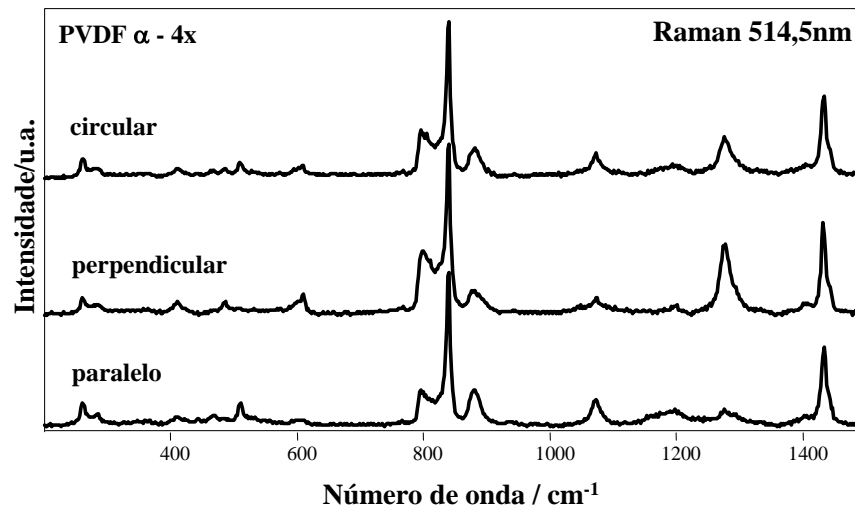


Figura 15: espalhamento Raman obtidos com laser em 514,5nm polarizado circular, paralelo e ortogonalmente à direção de estiramento do filme utilizando-se o PVDF- α estirado 4x.

Uma outra forma de se induzir transição de fases $\alpha \Rightarrow \beta$ em filmes de PVDF é através da polarização elétrica e, para tanto, utilizou-se descarga corona. A Figura 16a apresenta espectros de Raman para região de baixo número de onda obtidos com laser em 632,8 nm para os filmes de PVDF- α , PVDF- α polarizado (α -PVDF+P), PVDF- α estirado 4x (α -PVDF+4x) e de PVDF- α estirado 4x e polarizado (α -PVDF+4x+P). A Figura 16b apresenta os mesmos espectros da Figura 6a, porém para a região de maior número de onda. A Tabela III contém o comprimento de onda, a largura da banda na metade de sua intensidade (FWHM) entre parênteses e a intensidade relativa em *itálico*, para cada um dos espectros da Figura 16. Para facilitar a análise dos dados da Tabela III, às bandas 794 cm^{-1} (característica da fase α) e 839 cm^{-1} (característica da fase β) atribuiu-se uma intensidade relativa de 100%.

Aparentemente, a descarga corona proporciona, ao contrário do que seria esperado em um primeiro momento, uma melhor resolução sinal/ruído das bandas relativas à fase α , seja para os

filmes de PVDF estirados ou não. Porém, no caso dos filmes estirados, quanto maior o comprimento final do filme, menor o efeito da descarga corona, conforme apresenta a Figura 17 que contém os espectros Raman obtidos com laser em 632,8 nm para os filmes de PVDF- α , PVDF- α polarizado (α -PVDF+P), PVDF- α estirado 6x (α -PVDF+6x) e de PVDF- α estirado 6x e polarizado (α -PVDF+6x+P). Esta observação é confirmada pelos resultados de DSC apresentados na Figura 18 obtidos utilizando-se os filmes de PVDF- α , PVDF- α estirado 4x com e sem polarização e PVDF- α estirado 6x também com e sem polarização via descarga corona.

A intensificação das bandas relativas à fase α sugere que o campo elétrico da descarga corona age preferencialmente sobre a fase α remanescente no filme. Isto pode ser compreendido considerando que o campo elétrico gerado pela descarga corona é perpendicular à superfície da amostra, conseqüentemente é perpendicular às cadeias poliméricas alinhadas durante o estiramento do filme e que compõem a fase β e é paralelo aos momentos de dipolo desta cadeia. Desta forma, pouca alteração deveria ser esperada em relação ao alinhamento das moléculas que compõem os domínios de fase β . Por outro lado, os domínios de fase α devem ser pouco afetados pelo estiramento, de forma que podem ser influenciados pela corona da mesma maneira tanto antes quanto depois do estiramento. O fato de um maior estiramento de o filme minimizar o efeito da corona ajuda a confirmar a possibilidade do campo elétrico da corona agir sobre a fase α , pois um filme mais estirado produziria um maior alinhamento das cadeias, ajudando na transição $\alpha \Rightarrow \beta$. Assim sendo, menos fase α , menos evidente os efeitos sofridos por esta fase.

Tabela III - número de onda, largura de banda na metade da intensidade (FWHM) entre parênteses e intensidade relativa em *itálico* obtidos por modelagem via função mista Gauss-Lorentz e atribuições das bandas Raman para os filmes PVDF- α , PVDF- α polarizado, PVDF- α estirado 4x, PVDF- α estirado 4x e polarizado.

α -PVDF	α -PVDF + P	α -PVDF + 4x	α -PVDF + 4x + P	Atribuições
		262 (8) 9	263 (12) 24	β CF ₂ t
284 (9) 24	283 (8) 28	276 (29) 4	284 (16) 18	α CF ₂ t ; CF ₂ w
410 (10) 24	409 (9) 26	413 (16) 2	411 (15) 14	α CF ₂ r ; CH ₂ r
484 (10) 9	483 (6) 12		487 (45) 10	CF ₂ δ ; CF ₂ w
		510 (9) 12		β CF ₂ δ
533 (15) 10	533 (9) 12			α CF ₂ δ
609 (8) 32	608 (6) 39	602 (22) 2	609 (11) 25	α CF ₂ δ ; CCC δ
764 (12) 6	765 (8) 4		763 (13) 3	α CF ₂ δ ; CCC δ
794 (8) 100	793 (6) 100	796 (20) 24	798 (14) 38	α CH ₂ r
837 (9) 11	837 (6) 10	839 (9) 100	839 (8) 100	CH ₂ r ; CF ₂ v _a
872 (7) 24	871 (6) 27			α CC v _s ; CCC δ
881 (20) 19	879 (18) 21	879 (18) 20	879 (20) 61	α CC v _a ; CF ₂ v _s
				β CC v _s ; CF ₂ v _s
973 (16) 5	973 (10) 5			CH ₂ t
1055 (17) 14	1055 (16) 12			α CF ₂ v _s ; CH ₂ w
		1070 (20) 10	1073 (17) 24	CC v _a ; CF ₂ w ; CH ₂ w
1144 (17) 7	1144 (16) 6			α CC v _a ; CF ₂ v _s
1196 (14) 16	1196 (12) 16	1186 (52) 4	1193 (29) 11	α CF ₂ v _a ; CH ₂ w
ombro	ombro	1278 (32) 6	1277 (18) 45	CF ₂ v _s ; CC v _s ; CCC δ
1291 (26) 11	1291 (17) 11		1292 (21) 16	α CF ₂ v _a ; CF ₂ r
1401 (5) 3	1401 (8) 2		1400 (11) 6	CH ₂ δ ; CH ₂ w ; CC v _a
1426 (10) 33	1425 (8) 30			α CH ₂ δ ; CH ₂ w
1432 (4) 10	1432 (11) 18	1432 (11) 43	1431 (13) 75	CH ₂ δ ; CH ₂ w
2972 (25) 51	2971 (24) 29	2975 (23) 115	2974 (29) 164	CH ₂ v _s
2985 (12) 90	2985 (12) 53			α (CH ₂) v _s
		3016 (23) 34	3017 (35) 48	β CH ₂ v _a
3023 (18) 39	3023 (20) 39			α CH ₂ v _a

v_s: estiramento simétrico; v_a: estiramento antissimétrico;

δ : scissoring; w: wagging; t: twisting; r: rocking.

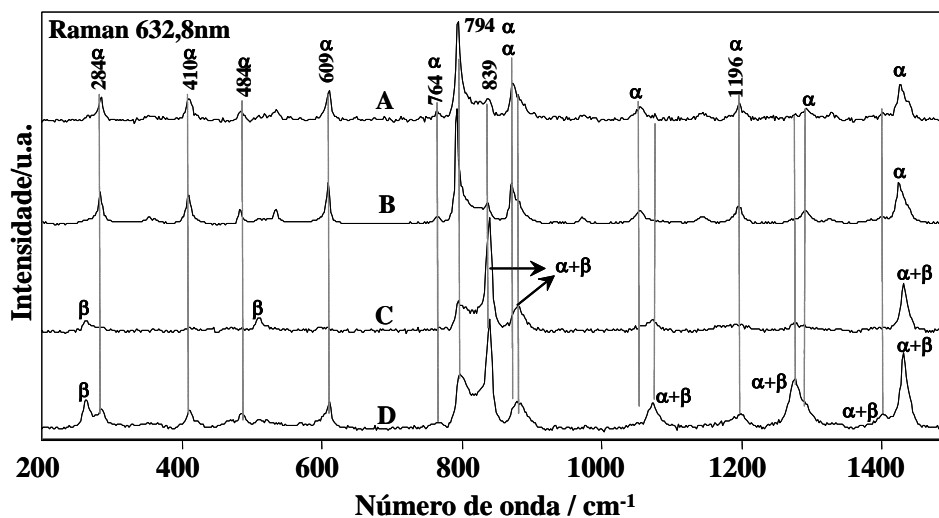


Figura 16a: espalhamento Raman para menores comprimentos de onda obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados por 4x com e sem descarga corona. A: PVDF- α , B: PVDF- α polarizado, C: PVDF- α estirado 4x e D: PVDF- α estirado 4x e polarizado.

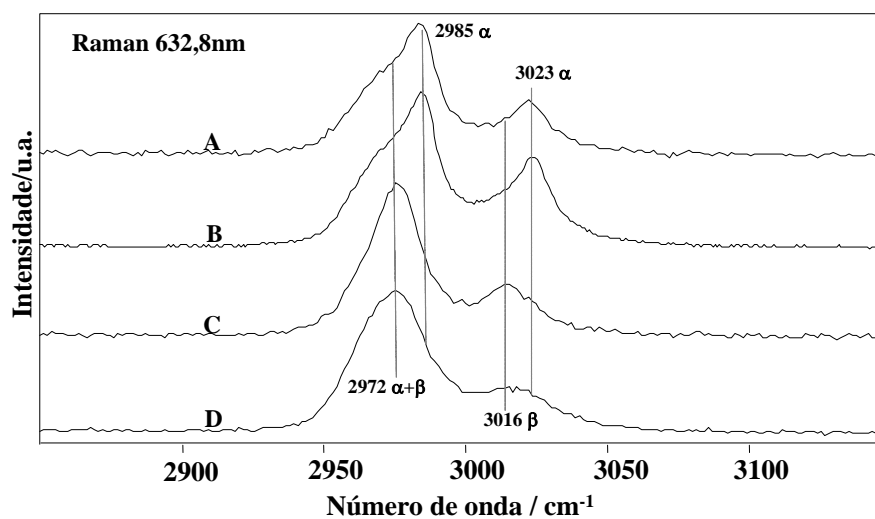


Figura 16b: espalhamento Raman para maiores comprimentos de onda obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados por 4x com e sem descarga corona. A: PVDF- α , B: PVDF- α polarizado, C: PVDF- α estirado 4x e D: PVDF- α estirado 4x e polarizado.

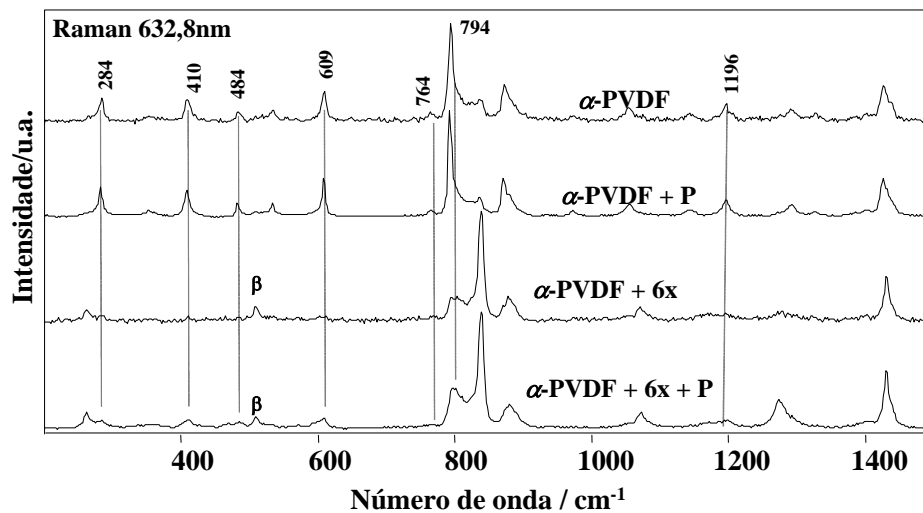


Figura 17: espalhamento Raman obtidos com laser em 632,8nm para filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 6x ambos com e sem tratamento via descarga corona.

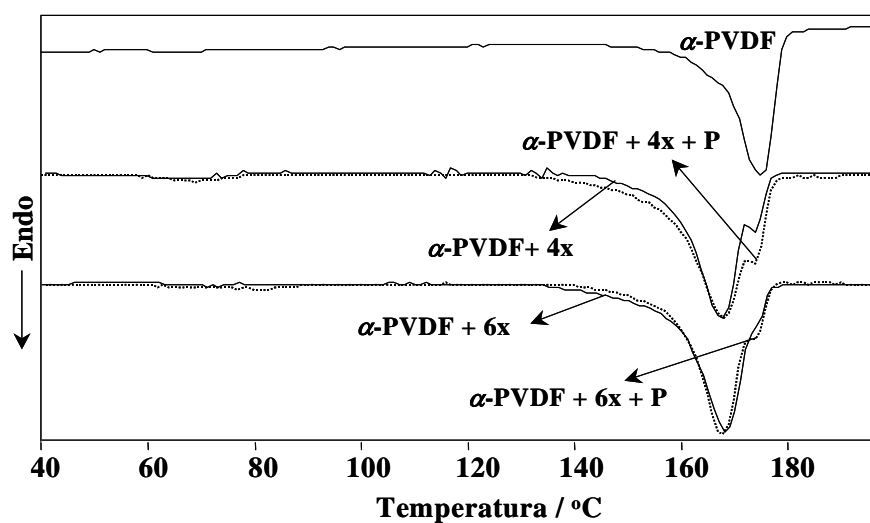


Figura 18: DSC de filmes de PVDF- α e PVDF- α estirados 4x e 6x com e sem tratamento via descarga corona.

CAPÍTULO IV

Filmes prensados de PVDF/látex - caracterização

4.1 Espectroscopia vibracional

a) Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia via espalhamento Raman foi utilizada neste trabalho com três objetivos principais: i) verificar a estabilidade do PVDF quanto à degradação molecular e fase cristalina ao longo de cada um dos processos a que ele foi submetido até a obtenção dos filmes prensados a quente; ii) investigar possíveis interações químicas entre os polímeros (PVDF e NR) que constituem o filme e iii) obter informações quanto à homogeneidade dos filmes em nível microscópico pelo uso do microscópio ótico acoplado ao espectrógrafo. Além da imagem ótica, o microscópio permite focalizar o laser em uma área de cerca de $1\mu\text{m}^2$, proporcionando assim a obtenção de espectros dentro deste nível de resolução espacial.

A estabilidade estrutural do PVDF após cada etapa envolvida no processo de fabricação dos filmes prensados a quente foi acompanhada por medidas Raman, uma vez que estas etapas envolvem severas solicitações de natureza mecânica e térmica. A Figura 19 apresenta os espectros do PVDF após cada uma das seguintes etapas: tarugo \Rightarrow pó \Rightarrow filme prensado. Observou-se que os espectros não diferem entre si, seja quanto ao centro do máximo de intensidade da banda, seja quanto às intensidades relativas, mostrando que os processos envolvidos na fabricação do filme prensado não modificam o PVDF. Os espectros são dominados pelas bandas correspondentes à fase α , as quais são destacadas na Figura 19 e cuja atribuição é dada na Tabela IV (30).

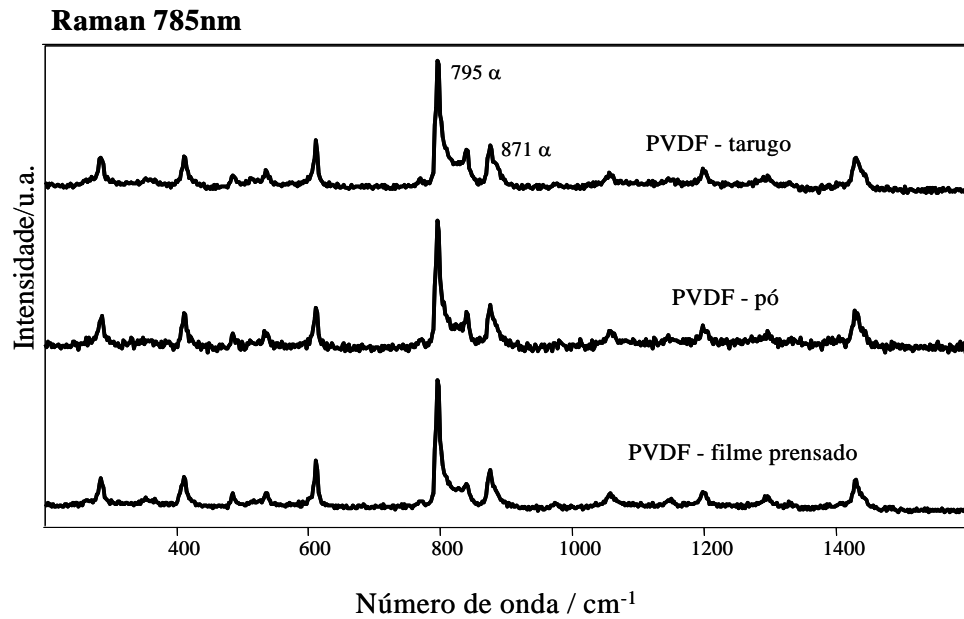


Figura 19: espalhamento Raman para o PVDF ao longo das etapas de processamento que envolvem a fabricação dos filmes prensados.

Tabela IV: atribuições das bandas dos espectros Raman e FTIR de filmes de PVDF- α , sendo ν_s : estiramento simétrico; ν_a : estiramento antissimétrico; δ : scissoring; w : wagging; t : twisting; r : rocking.

Raman (514,5nm)	FTIR	Atribuições
285		CF_2 t ; CF_2 w
411		CF_2 r ; CH_2 r
484		CF_2 δ ; CF_2 w
536		CF_2 δ
610	613	CF_2 δ ; CCC δ
764	762	CF_2 δ ; CCC δ
795	795	CH_2 r
836		CH_2 r ; CF_2 ν_a
873	871	CC ν_s ; CCC δ
973	975	CH_2 t
1057	1067	CF_2 ν_s ; CH_2 w
1144	1145	CC ν_a ; CF_2 ν_s

Raman (514.5nm)	FTIR	Atribuições
1198	1179	CF ₂ v _a ; CH ₂ w
	1212	CH ₂ δ; CH ₂ w
1292		CF ₂ v _a ; CF ₂ r
	1381	CH ₂ δ; CH ₂ w
1401	1404	CH ₂ δ; CH ₂ w; CC v _a
1426		CH ₂ δ; CH ₂ w
2969		CH ₂ v _s
2986		CH ₂ v _s
3025		CH ₂ v _a

A Figura 20 apresenta espectros do filme prensado de PVDF obtidos para diferentes polarizações do laser incidente (paralelo, ortogonal e circular) com o objetivo de verificar-se uma possível anisotropia na orientação das cadeias poliméricas induzida pelo processo de prensagem. Estas direções da polarização do laser são em relação a uma marca feita na amostra para que todos os espectros fossem coletados com o filme sempre na mesma posição, uma vez que o processo de prensagem não envolve, em princípio, nenhuma direção preferencial nos planos paralelos à superfície do filme. Não se observou diferença significativa entre os espectros, o que era esperado pelo exposto acima em relação ao processo de prensagem. A exceção fica por conta da banda em 2986 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico do grupo CH₂ cuja intensidade relativa diminui para o modo ortogonal. Porém, no caso dos filmes que misturam PVDF e látex, a influência da direção do campo elétrico sobre o espalhamento Raman foi ainda menos significativa. Assim sendo, optamos pela utilização do modo paralelo, tanto para o laser em 785 quanto em 514,5nm.

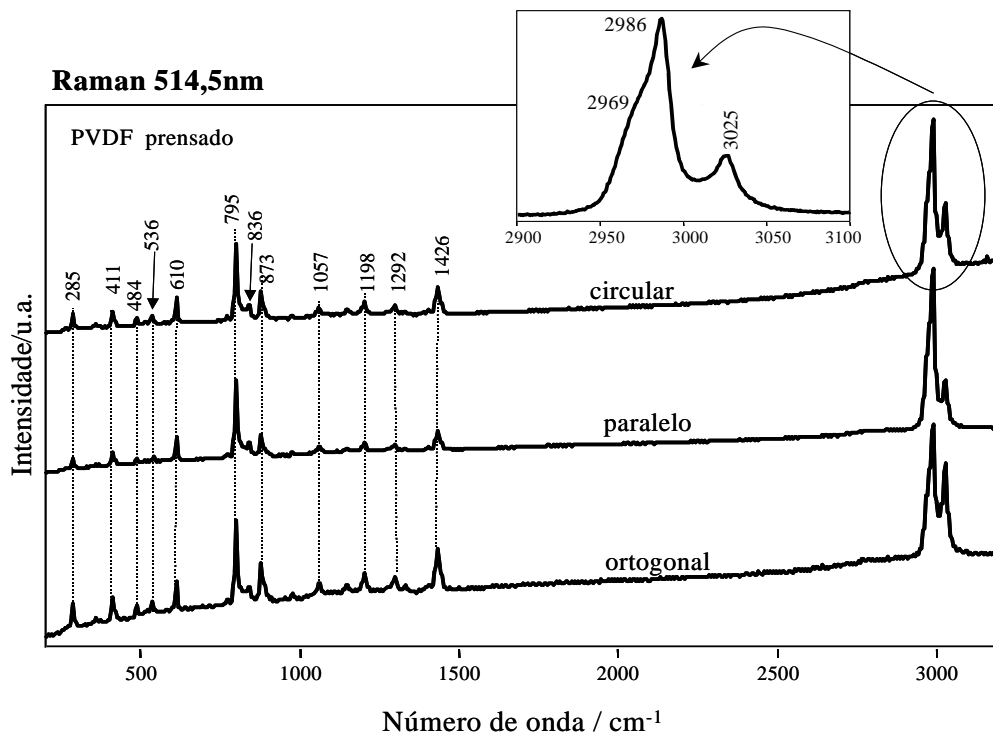


Figura 20: espalhamento Raman em diferentes polarizações do laser (circular, paralelo e ortogonal) para filmes prensados de PVDF.

As Figuras 21, 22, 23 e 24 trazem os espectros Raman dos filmes 0.3NR/PVDF, 0.5NR/PVDF, 0.7NR/PVDF e 1.0NR/PVDF, respectivamente, as imagens ópticas de cada um deles obtidas com objetiva de 50x, além dos espectros dos filmes de PVDF e NR utilizados como referência. Para uma melhor análise comparativa dos resultados fez-se linha de base em todos os espectros. É destacada na superfície da amostra a região na qual o laser incide para que se possa ter uma melhor compreensão do que queremos dizer com obtenção de espectros com resolução espacial em escala micrométrica. De modo geral, a superfície dos filmes que contêm NR/PVDF apresenta duas regiões distintas, uma mais lisa e outra mais rugosa. As imagens ópticas nas Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram as áreas com as regiões lisas e rugosas de onde foram coletados

espectros Raman. No caso dos espectros coletados na região lisa, além das bandas relativas ao PVDF, foram observadas algumas bandas relacionadas à NR, com destaque para as bandas em 1680cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C da cadeia de *cis* poli(isopreno) (32) e em torno de 2900cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (33). Já para os espectros coletados na região rugosa, as bandas do PVDF dominam completamente os espectros. Porém, é importante destacar que no caso de filmes de NR/PVDF fabricados com maiores volumes de látex, a quantidade de regiões lisas diminui ao longo da superfície do filme. Isto mostra que as regiões rugosas também possuem NR, porém nestas regiões deve haver uma melhor dispersão da NR na matriz de PVDF obtida durante o processo de fabricação da blenda (passo anterior à prensagem, em que o látex é misturado ao pó de PVDF) proporcionada pela maior quantidade de látex. Isto faz com que as bandas Raman da NR não se sobressaiam em relação às bandas Raman do PVDF. Já nas regiões lisas, pela maior concentração de NR, tais bandas conseguem aparecer. Como destaque final, um aspecto importante a ser observado em todos os filmes está relacionado com as quantidades de NR nas regiões lisas dos filmes. Averiguou-se que existe certa irregularidade com respeito à concentração de NR nas regiões lisas e isto foi comprovado em diversas medidas em que se observa que existem regiões lisas onde as bandas Raman da NR são mais intensas e outras onde são menos intensas. Isto já não foi observado para as regiões rugosas, onde os espectros de PVDF dominam e se mostram bastante semelhantes. Daí serem mostrados dois espectros para cada região nas Figuras 21, 22, 23 e 24 os quais são os mais distintos encontrados entre todos os obtidos.

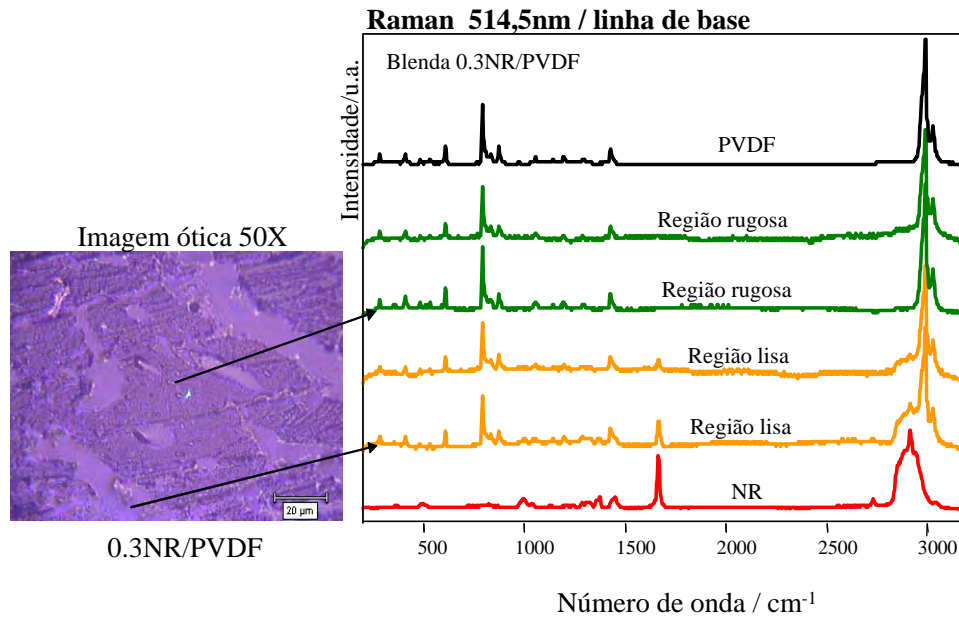


Figura 21: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.3NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.3NR/PVDF.

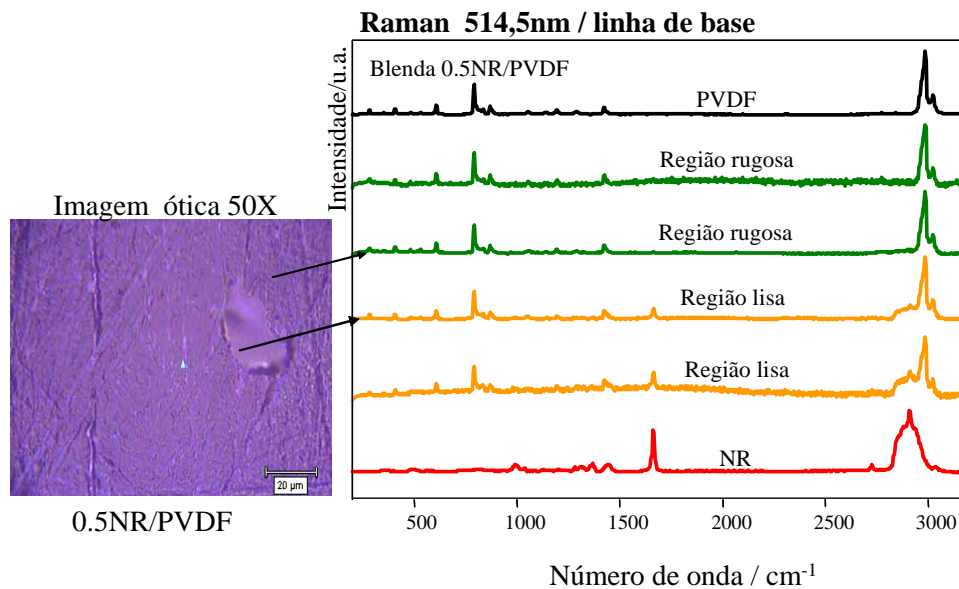


Figura 22: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.5NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.5NR/PVDF.

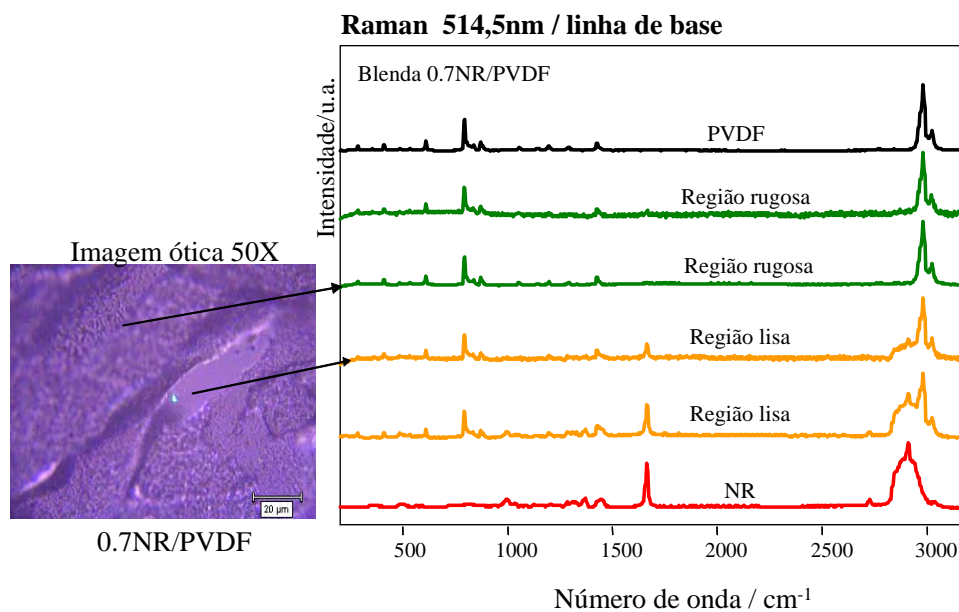


Figura 23: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 0.7NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 0.7NR/PVDF.

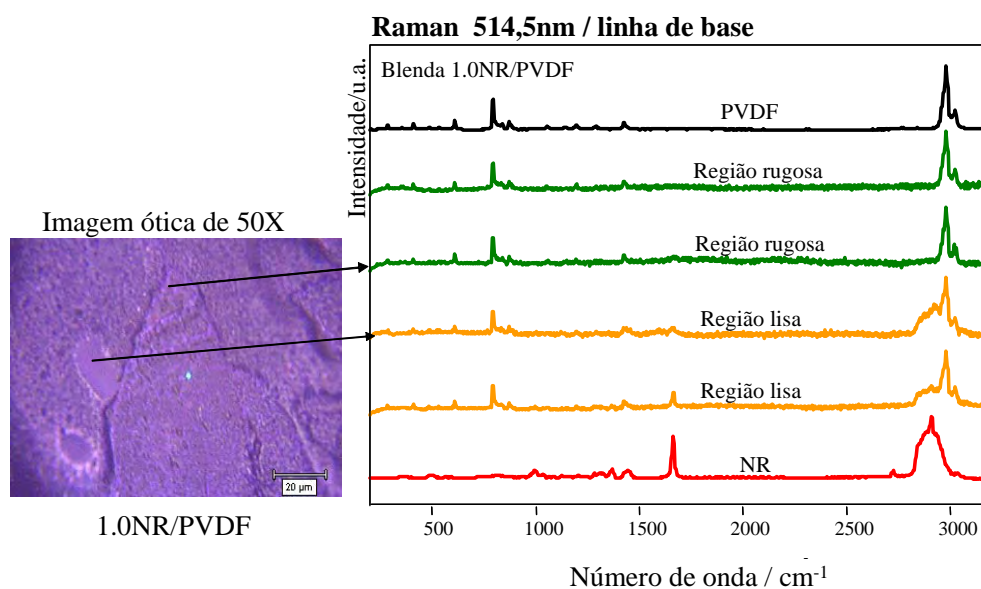


Figura 24: espalhamento Raman para filmes prensados de PVDF, 1.0NR/PVDF e NR e imagem ótica do filme de 1.0NR/PVDF.

Medidas de Raman em função da temperatura foram realizadas com o objetivo de acompanhar o comportamento dos filmes em relação à homogeneidade e estabilidade química quando submetidos a uma programação contínua de temperatura. Tal estudo é relevante porque, entre outros motivos, no caso de implantes existem processos de esterilização em que se utilizam altas temperaturas. Para tanto, escolheram-se os filmes de PVDF e 0.5NR/PVDF de forma proposital por serem estas as proporções que serão utilizadas como implantes em cobaias. A Figura 25 apresenta os espectros de espalhamento Raman em função da temperatura para o filme de PVDF. De forma geral, observa-se uma diminuição da intensidade das bandas Raman com o aumento da temperatura, o que é esperado pela influência negativa da agitação térmica (espalhamento de fundo (*phonon background*)) sobre a eficiência do espalhamento Raman (34). Os espectros coletados mostram que o filme é bastante estável, não apresentando mudanças espectrais significativas, até atingir a temperatura de fusão cristalina do PVDF (por volta de 170°C). Talvez a informação mais importante seja a constatação de que o filme, resfriado a partir do fundido, volta a cristalizar-se na fase α e sem qualquer prejuízo para a sua estrutura molecular. Tais resultados complementam as medidas de DSC a qual serão apresentadas juntamente com outras medidas de análise térmica.

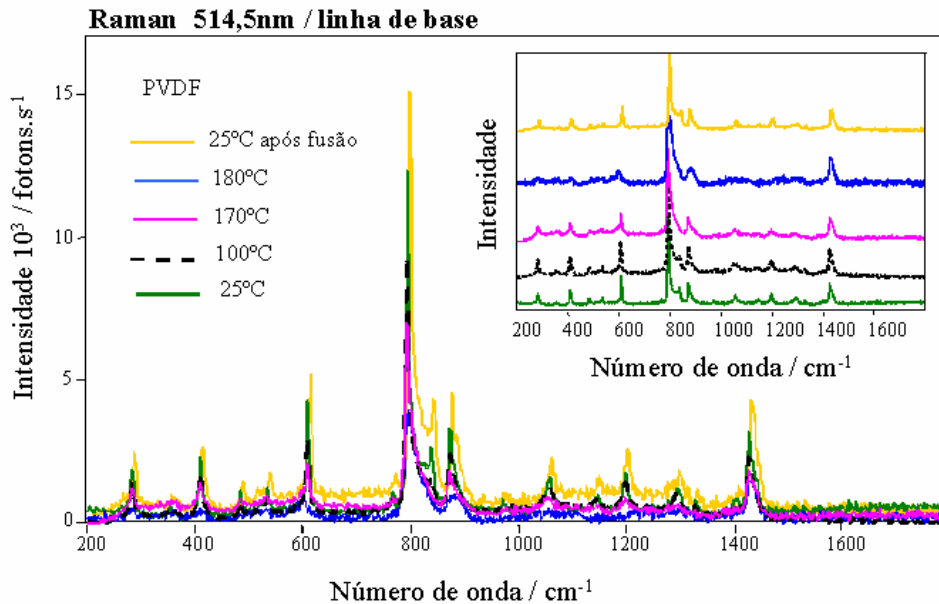


Figura 25: espalhamento Raman para o filme prensado de PVDF em função da temperatura.

b) Absorção FTIR

A técnica de absorção no IR consiste numa boa forma de caracterização do PVDF, pois a absorção de energia das configurações *cis* e *trans* das moléculas do PVDF ocorrem em diferentes comprimentos de onda. As diferentes fases cristalinas do PVDF, ou o predomínio de alguma delas, também podem ser identificadas com relativa facilidade pelas técnicas absorção no IR e Raman, pois possuem bandas com intensidades relativas características (30). O estudo do filmes via absorção por infravermelho (FTIR) foi realizado de forma complementar às medidas de espalhamento Raman. Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os espectros de FTIR obtidos no modo ATR dos filmes prensados de PVDF, NR e das composições NR/PVDF. No espectro de FTIR do PVDF foram destacados algumas bandas principais correspondentes à fase α (17), cuja atribuição é dada na Tabela IV. Os espectros dos filmes que contêm PVDF e NR demonstram não

haver interação química entre os polímeros, pois não apresentaram qualquer banda nova, assim como nenhum deslocamento em frequência ou qualquer variação significativa na intensidade relativa entre as bandas. O espectro dos filmes contendo NR/PVDF é uma sobreposição de bandas relacionadas ao PVDF e à NR, característico de ausência de interação química, indicando que tais filmes compõem na realidade uma blenda.

Um detalhe deve ser mencionado. De modo geral, os filmes apresentam um lado mais liso que o outro. Como todas as medidas de FTIR foram realizadas no modo ATR, surgiu uma dúvida quanto à possibilidade dos espectros de absorção serem diferentes se tomados de um lado ou de outro do filme caso a diferença na rugosidade das superfícies estivesse relacionada à dispersão da NR no PVDF. Para sanar esta dúvida, foram realizadas medidas para os dois lados do filme. Os espectros obtidos são idênticos (resultados não mostrados), o que sugere que a diferença na rugosidade da superfície do filme deve-se ao processo de prensagem dos filmes e não da homogeneidade da composição NR/PVDF em si. Além das medidas apresentadas nas Figuras 26 e 27, foram realizadas medidas com varredura de 64 *scans* e resolução espectral de 2cm^{-1} , para as quais os espectros também se mostraram praticamente idênticos aos medidos com 32 *scans* e resolução espectral de 4cm^{-1} apresentados nas Figuras 26 e 27.

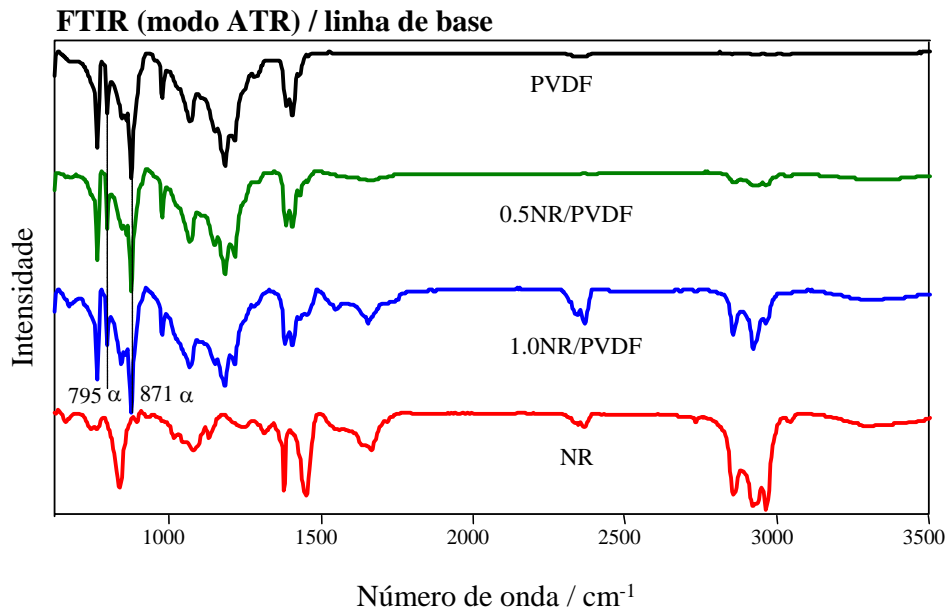


Figura 26: espectros de FTIR de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas para altos e baixos números de onda.

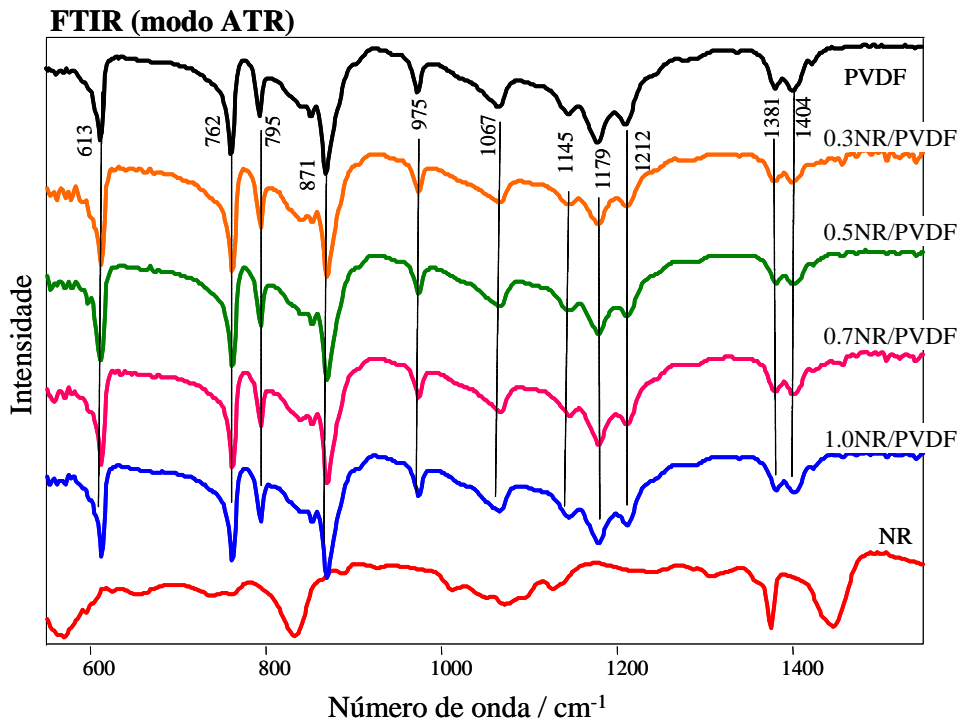
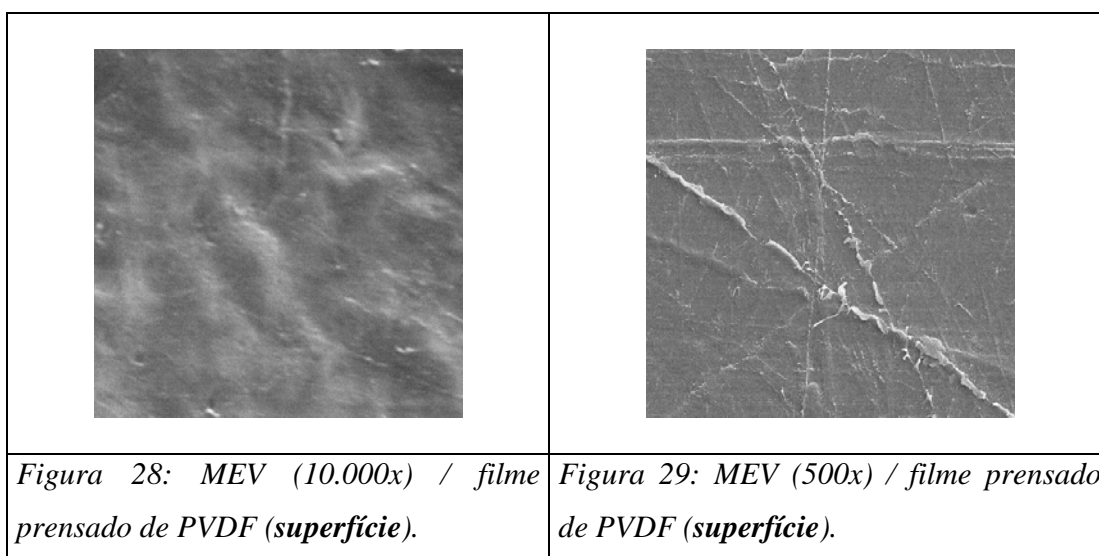


Figura 27: espectros de FTIR de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas para baixos números de onda.

4.2 Medidas de MEV

Medidas de MEV foram realizadas com o objetivo principal de comparar a morfologia das blindas na superfície e ao longo do volume (seção transversal). As Figuras de 28 a 45 mostram imagens com diferentes aumentos para a superfície e para o volume (obtidas após fratura frágil). Comparando-se as imagens com aumento de 10.000x, pode-se observar que a morfologia da superfície assemelha-se com aquela do volume. Esta informação é importante porque permite extrapolar para o volume do material a análise feita para a superfície via espalhamento Raman no que se refere à dispersão da NR na matriz de PVDF. Além disto, as imagens da superfície para aumentos menores que 10.000x mostram uma boa concordância com aquelas obtidas por microscopia ótica, revelando ainda alguns detalhes das regiões que denominamos como lisa e rugosa.



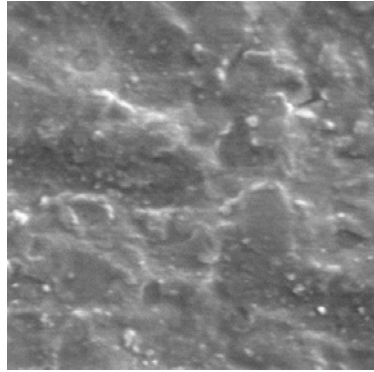


Figura 30: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (superfície).

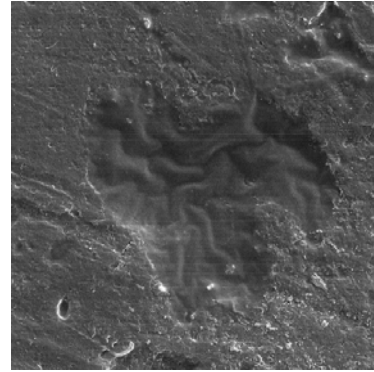


Figura 31: MEV (1.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (superfície).

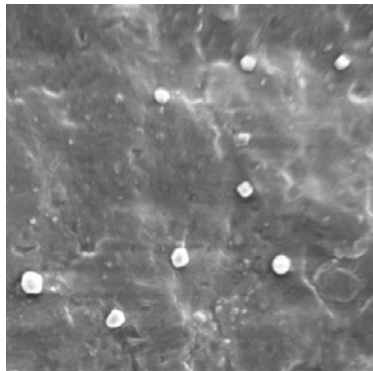


Figura 32: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (superfície).

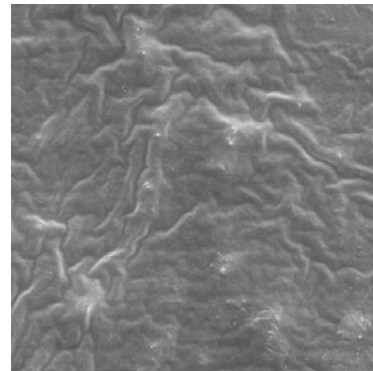


Figura 33: MEV (2.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (superfície, porém dentro da região lisa).

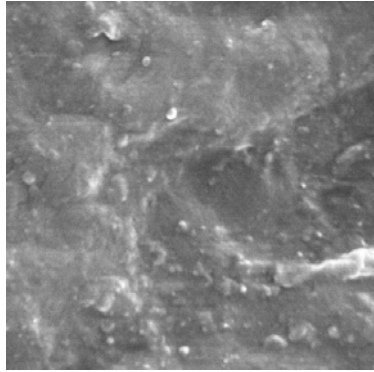


Figura 34: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (superfície).

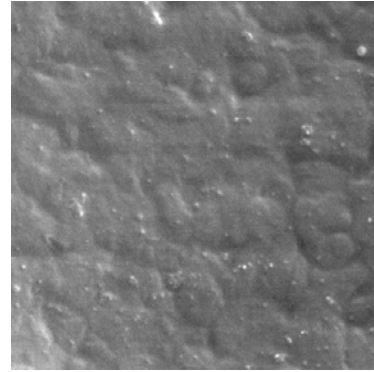


Figura 35: MEV (3.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (superfície, porém dentro da região lisa).

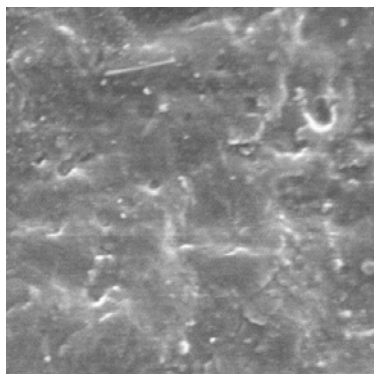


Figura 36: MEV (10.000x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (superfície).

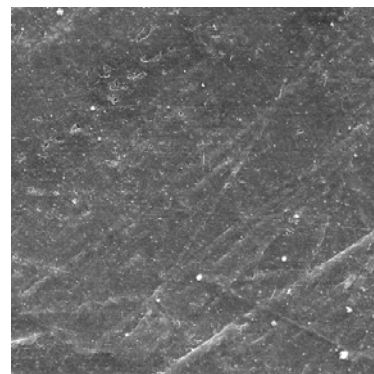


Figura 37: MEV (500x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (superfície).

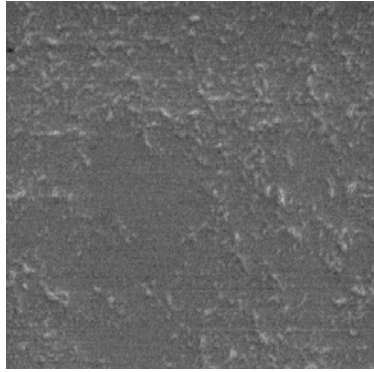


Figura 38: MEV (10.000x) / filme prensado de NR (superfície).

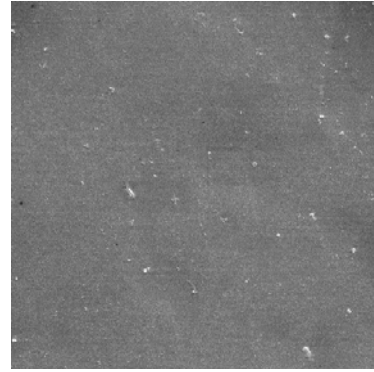


Figura 39: MEV (1.000x) / filme prensado de NR (superfície).

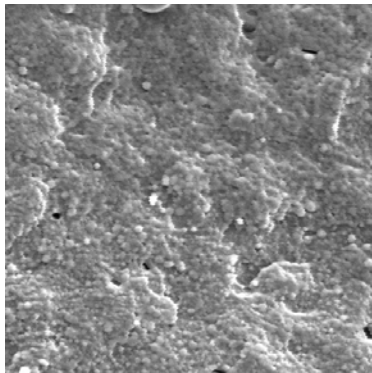


Figura 40: MEV (10.000x) / filme prensado de PVDF (seção transversal).

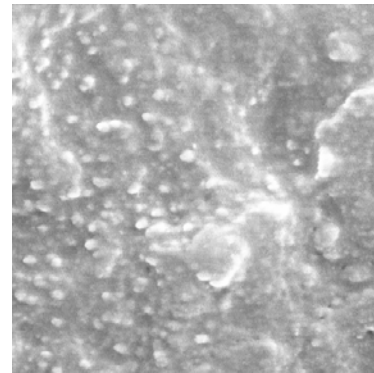


Figura 41: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.3NR/PVDF (seção transversal).

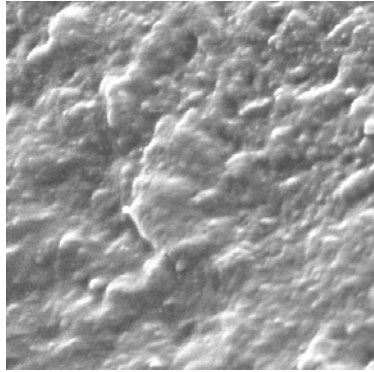


Figura 42: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.5NR/PVDF (seção transversal).

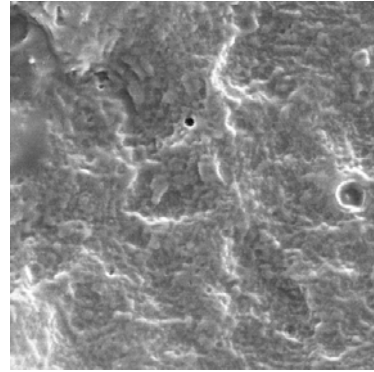


Figura 43: MEV (10.000x) / filme prensado de 0.7NR/PVDF (seção transversal).

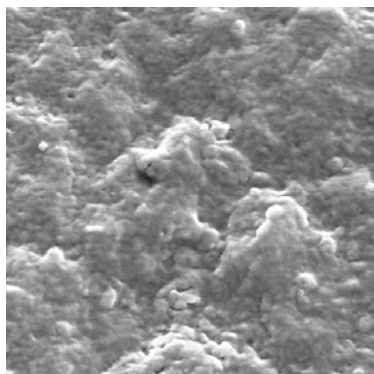


Figura 44: MEV (10.000x) / filme prensado de 1.0NR/PVDF (seção transversal).

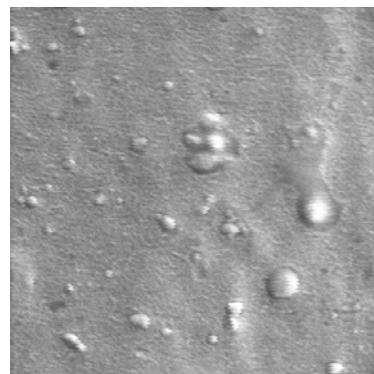


Figura 45: MEV (10.000x) / filme prensado de NR (seção transversal).

4.3 Medidas de TG

As medidas de TG foram realizadas com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos filmes, visto que para serem aplicados como um biomaterial é necessário ser altamente estável não só no intervalo de temperatura do corpo humano, mas principalmente em intervalos de temperatura mais elevados que envolvem os processos de esterilização. A Figura 46a mostra as curvas de TG obtidas a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para os filmes prensados de PVDF, NR, 0.3NR/PVDF, 0.5NR/PVDF, 0.7NR/PVDF e 1.0NR/PVDF. Como as curvas das blendas apresentam-se superpostas, é mostrada na Figura 46b uma ampliação da região entre 370 e 510°C . Uma excelente estabilidade térmica do PVDF e da NR bem como das blendas pode ser observada. A degradação química devido ao aquecimento em atmosfera ambiente somente se inicia por volta de 450°C para o PVDF, 200°C para NR e em torno de 360°C para as blendas NR/PVDF, temperatura na qual cerca de 60% de sua massa total é perdida. Isto mostra que as blendas podem constituir corpos de prova adequados em termos da aplicação desejada no que se refere à estabilidade física e química. Os estudos relacionados à degradação da NR estão em desenvolvimento no DFQB sob a coordenação do professor Job através da técnica de TG acoplada ao FTIR. O objetivo principal é determinar quais substâncias são degradadas ao aquecer-se gradativamente ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o látex até a temperatura em que sua perda de massa seja completa. Duas outras observações podem ser feitas ainda considerando as Figuras 46 (a) e (b): i) a proximidade entre as curvas de PVDF puro e das blendas é fruto da pouca % em massa de NR presente na blenda; ii) a maior proximidade entre as curvas do PVDF puro e das blendas com maior quantidade de NR é algo que, em um primeiro momento, contraria nossas expectativas. Porém, isto talvez possa ser explicado pelo fato de que as blendas com maiores quantidades de NR permitem uma melhor dispersão desta na matriz de PVDF, como mostrado pelos resultados de

micro-Raman. Isto possibilitaria uma maior interação física (interações secundárias) entre estes materiais, levando a uma maior estabilidade térmica das blendas com maior quantidade de NR (a NR ficaria “trapeada” entre as cadeias do PVDF).

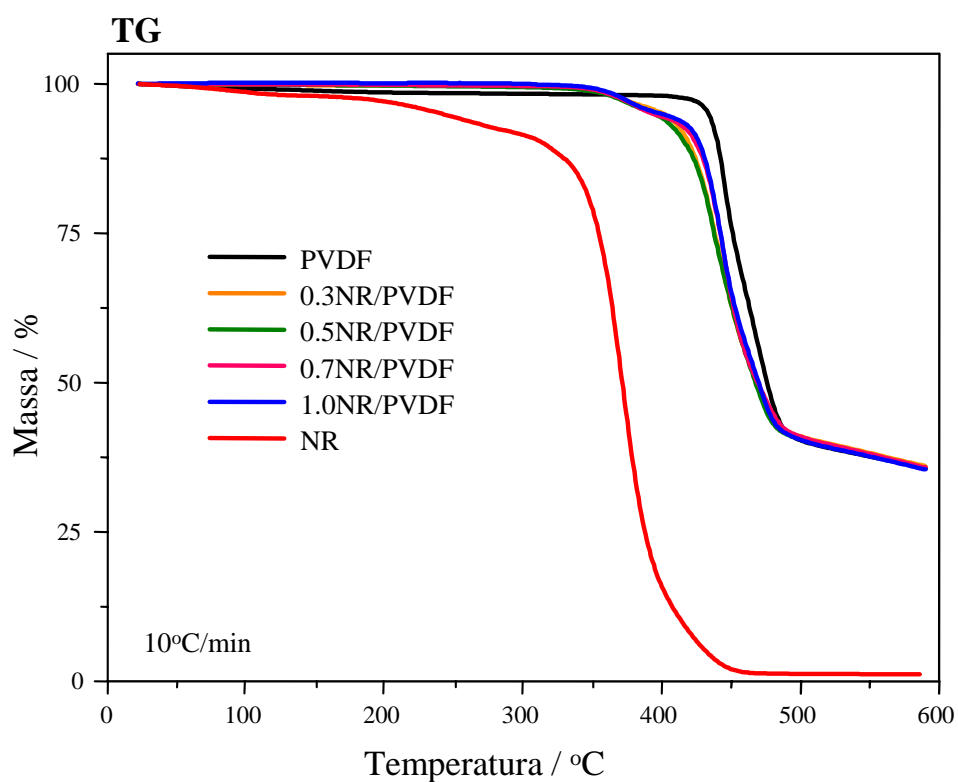


Figura 46a: medidas de TG de filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

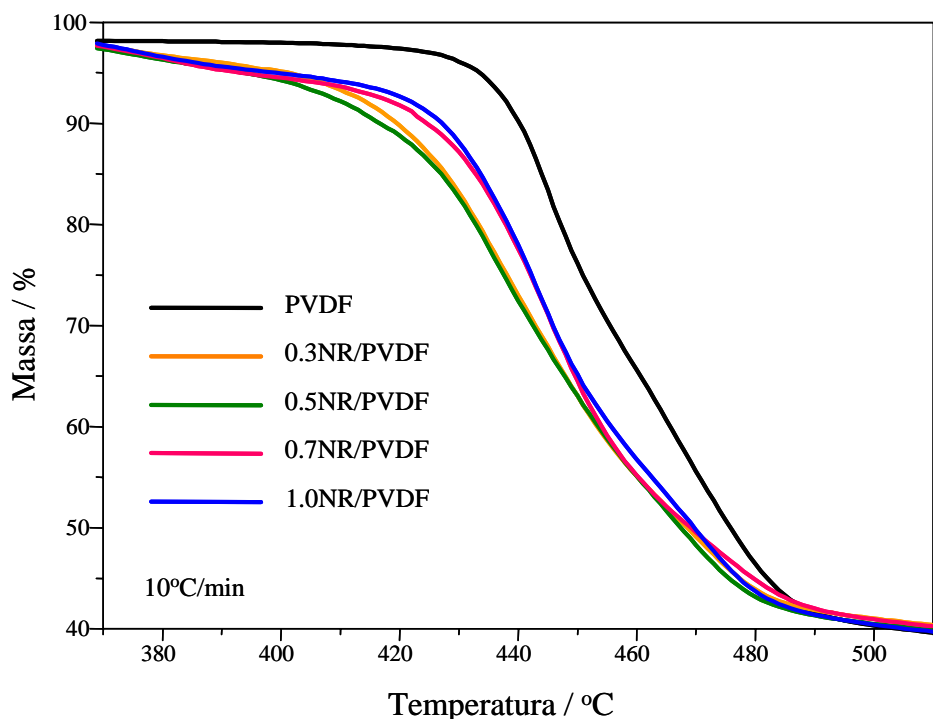


Figura 46b: medidas de TG apresentadas na Figura 28a, porém restringidas para temperaturas entre 370 e 510°C.

4.4 Medidas de DSC

A identificação das fases cristalinas do PVDF e principalmente suas possíveis transições, além da temperatura de transição vítrea (T_g) e da própria temperatura de fusão cristalina (T_m) foram investigadas por medidas de DSC. Na Figura 47 são apresentadas as medidas de DSC para os filmes prensados de PVDF, NR, 0.3NR/PVDF, 0.5NR/PVDF, 0.7NR/PVDF e 1.0NR/PVDF obtidas com razão de aquecimento de 10°C/min e faixa de temperatura de -100 a 200°C. A curva do PVDF e das blendas apresentaram um pico endotérmico (\downarrow) de fusão cristalina em torno de 167°C que pode ser atribuída à fase α do PVDF (17). Vale destacar que o processo de fabricação

da amostra e sua história térmica podem influenciar fortemente a temperatura de fusão cristalina do PVDF (17). A certeza de que tal fusão refere-se à fusão da fase α vem das medidas de Raman, uma vez que a temperatura de fusão das fases α e β são próximas, dificultando a identificação. Já para a medida de DSC da amostra de NR observou-se um “ombro” próximo a -70°C que corresponde a sua Tg. No caso das blendas, pela falta de interação química entre os materiais, a curva do DSC reproduz o comportamento do PVDF para o intervalo de temperatura considerado.

Este experimento também foi realizado para a razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (resultados não mostrados) na tentativa de se observar a Tg do PVDF (por volta de -40°C) e de cada uma das blendas, uma vez que esta não pode ser identificada pelas medidas mostradas na Figura 47. Porém, devido a dificuldades experimentais para estabilizar a temperatura de início da medida (-100°C), optou-se por investigar a Tg do PVDF e das blendas via medidas de DMA. De qualquer forma, a mudança da razão de aquecimento no DSC foi importante para acompanhar o comportamento dos filmes a uma razão de aquecimento diferente. Os resultados para ambas as razões de aquecimento mostraram-se semelhantes em relação aos valores de T_m do PVDF, porém a região da curva referente à Tg se apresentou ainda menos definida.

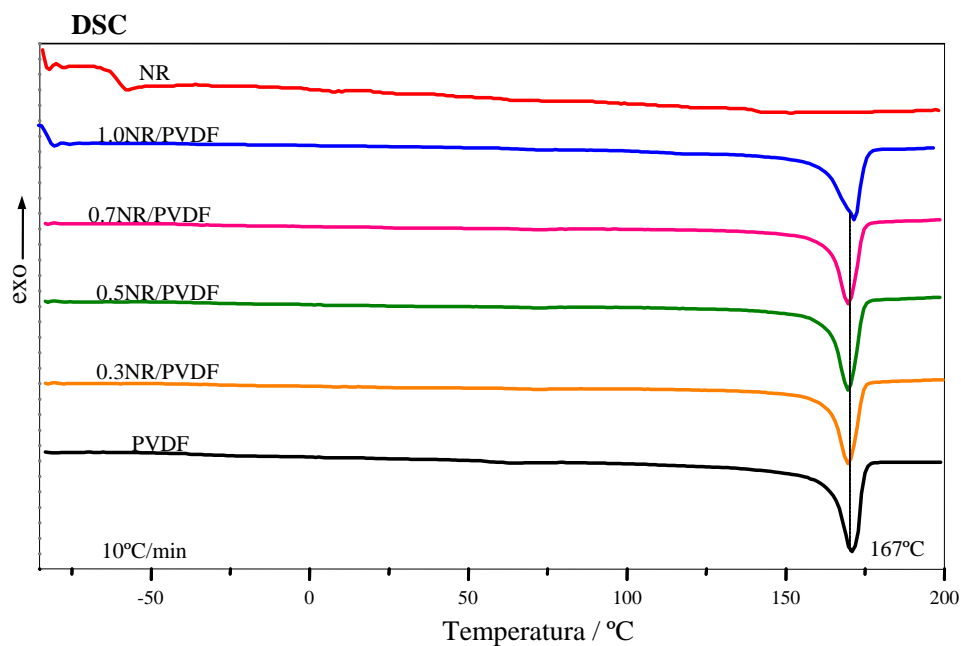


Figura 47: medida de DSC em filmes prensados de PVDF, NR e das blends de NR/PVDF.

4.5 Medidas de DMA

Os espectros de relaxação dinâmico-mecânica do PVDF são muito estudados e podem apresentar até quatro relaxações: γ (-70°C) atribuída aos movimentos de rotações das cadeias e limitados à fase amorfa; β (-40°C) correspondente à transição vítrea; γ ($+50^{\circ}\text{C}$) devido à fase amorfa e atribuída a movimentos de “torção” das cadeias moleculares e a relaxação α ($+100^{\circ}\text{C}$) cuja origem ainda é uma questão aberta na literatura, sendo atribuída a movimentos na parte amorfa ou, de forma contraditória, à fase cristalina (35). As medidas de DMA foram realizadas buscando-se determinar o módulo de elasticidade (E') da blenda para diferentes temperaturas e compará-lo ao E' do osso humano, pois seria interessante que os corpos de prova a serem implantados tivessem E' compatível com o do osso humano. Além disto, através da curva de $\tan\delta$ (módulo de perda), obter a Tg dos polímeros envolvidos. As Figuras 48 e 49 apresentam,

respectivamente, as curvas de E' e $\tan\delta$ obtidas com razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e frequência de 10Hz para os filmes prensados de PVDF, NR e das blendas 0.3NR/PVDF, 0.5NR/PVDF, 0.7NR/PVDF e 1.0NR/PVDF. A Figura 48 mostra que todas as blendas possuem valores de E' acima de 2.000MPa na temperatura de aplicação da blenda como implante ósseo (entre 0 e 50°C), o que não é tão distante do intervalo entre 8.000 e 24.000MPa encontrado para o E' do osso humano (4). Os valores de $\tan\delta$ na Figura 49 mostram que a NR (*inset*) apresenta um pico nítido e acentuado por volta de -73°C , o qual é relacionado à sua T_g . Já o PVDF apresenta um pico mais atenuado e em torno de -40°C atribuído à sua T_g (35). As curvas das blendas possuem pico com característica “alargada” e que parece conter em realidade uma sobreposição dos picos referentes às T_g do PVDF e da NR. Esta sobreposição de picos é o resultado da ausência de interação química entre a NR e o PVDF, como determinado pela espectroscopia vibracional. Porém, o comportamento das sobreposições é inconclusivo. Vale lembrar que a reprodutibilidade destes resultados foi confirmada pela repetição destas medidas sob as mesmas condições experimentais e que também foram realizadas medidas onde se fixou a frequência e variou-se a razão de aquecimento e medidas onde se fixou a razão de aquecimento e variou-se a frequência (resultados não mostrados).

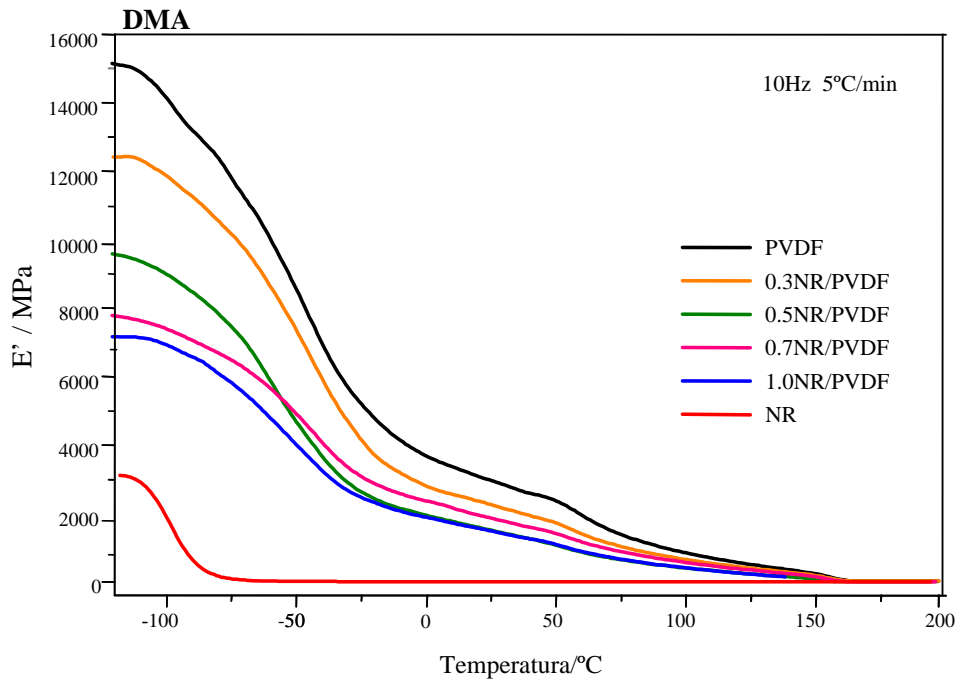


Figura 48: medida de DMA em filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

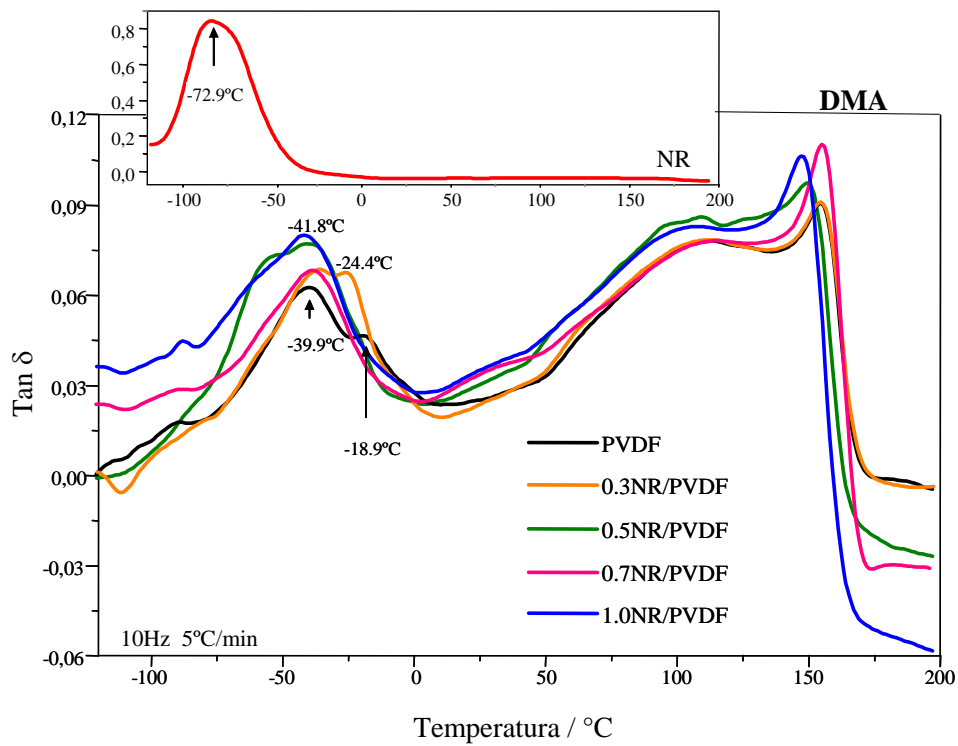


Figura 49: medida de DMA em filmes prensados de PVDF, NR e das blendas de NR/PVDF.

4.6 Filmes tratados com descarga corona

Como a aplicação final deste trabalho visa o implante em ratos de bastões de PVDF puro e das blendas, com e sem tratamento corona, foram realizadas medidas de espalhamento Raman em filmes tratados com corona com o objetivo de verificar possíveis alterações na superfície destes filmes. Devido à espessura do filme, não é esperada uma polarização ao longo do seu volume. Porém, mudanças na superfície do filme podem ser significativas considerando o processo de estímulo à formação do calo ósseo. As Figuras 50 e 51 mostram espectros Raman obtidos para os filmes de PVDF e 0.5NR/PVDF com e sem tratamento corona, além das respectivas imagens óticas (objetiva de 50x). Os resultados indicam que não há mudanças químicas na estrutura superficial dos filmes tratados com corona. Porém, observam-se diferenças no espalhamento de fundo (*phonon background*) dos espectros da blenda com e sem tratamento corona, as quais se relacionam à rugosidade da superfície do filme. Já as imagens óticas para as blendas sugerem uma certa padronização das regiões antes denominadas lisa e rugosa enquanto a imagem ótica do filme de PVDF não se altera com o tratamento via corona. Provavelmente, o tratamento feito com a corona (20KV por duas horas) altera a morfologia das superfícies pelas colisões com os íons negativos, os quais devem ter uma elevada energia cinética. Porém, as imagens de MEV com 10.000x de aumento para os filmes de PVDF (Figura 52) e 0.5NR/PVDF (Figura 53) parecem não indicar alterações significativa numa escala espacial menor.

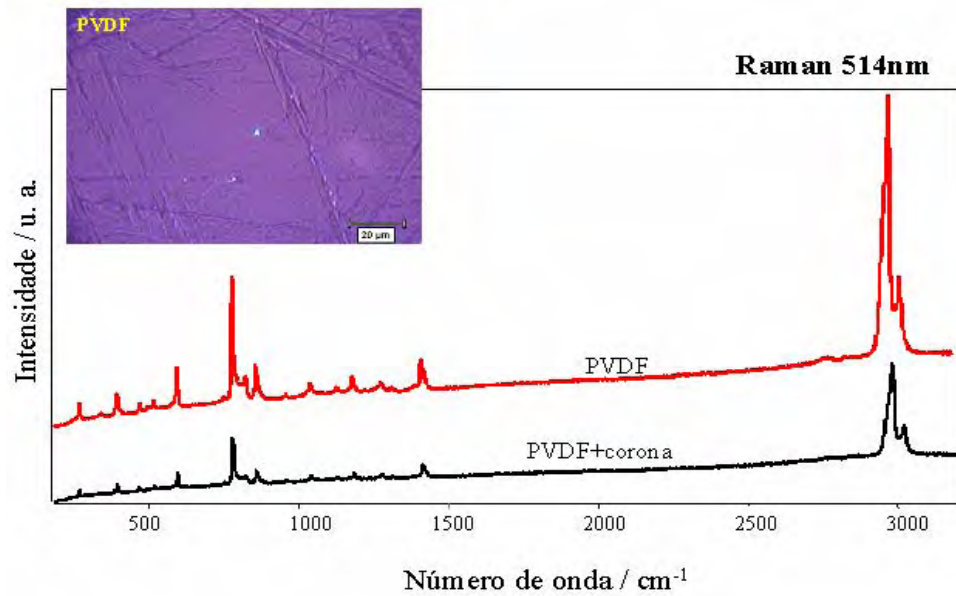


Figura 50: espalhamento Raman para o filme prensado PVDF com e sem tratamento via descarga corona.

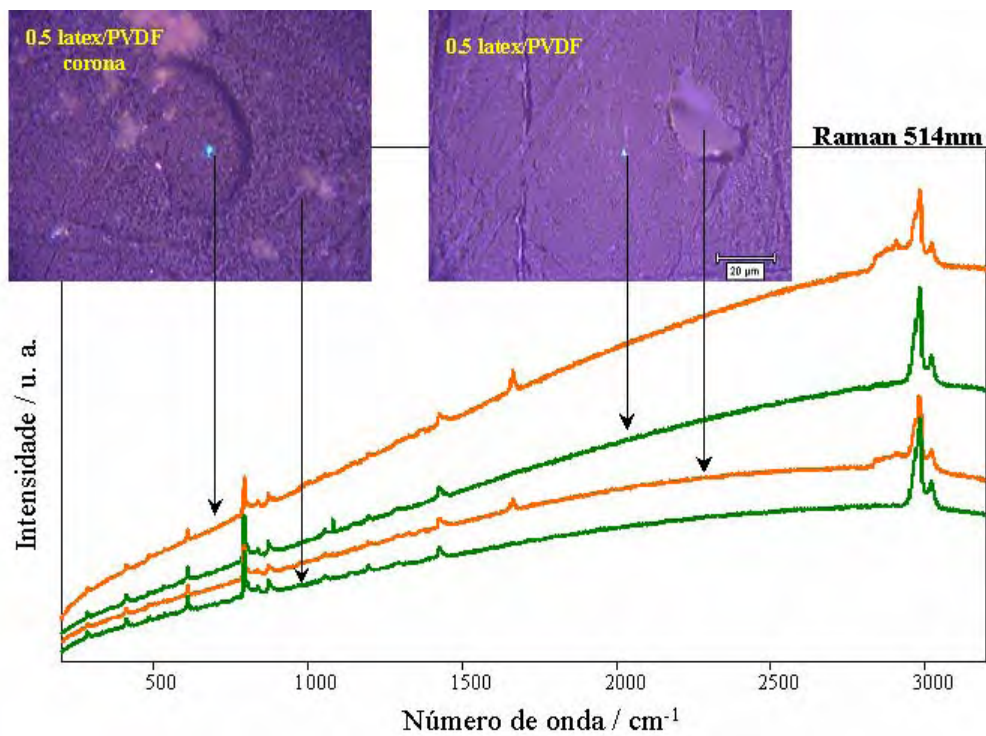
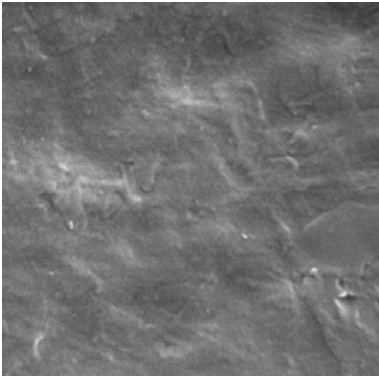
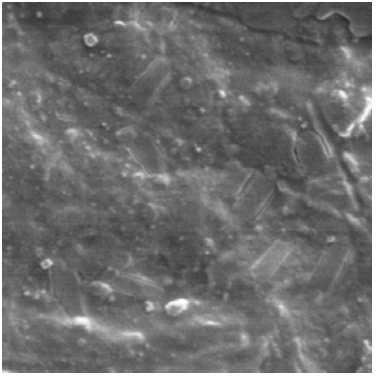


Figura 51: espalhamento Raman para o filme prensado de 0.5NR/PVDF com e sem tratamento via descarga corona.

	
<p><i>Figuras 52: MEV (10.000x) / filme prensado PVDF (superfície) / corona</i></p>	<p><i>Figuras 53: MEV (10.000x) / filme prensado 0.5NR/PVDF (superfície) / corona</i></p>

Em termos de caracterização elétrica, o professor José A. Malmonge da UNESP de Ilha Solteira, após sua participação na banca de qualificação deste trabalho, realizou algumas medidas para verificar a capacidade ou não que estas blindas têm em armazenar carga. Os filmes de PVDF, NR e blindas foram metalizados com ouro em uma das faces. Descarga corona foi feita na face não metalizada por aproximadamente 20 minutos. Este tempo foi utilizado porque é muito mais do que suficiente para carregar o PET (10 minutos), material que serve como referência para o professor Malmonge. A tensão na ponta foi de -9KV e na grade -300V. A distância ponta/grade foi de aproximadamente 3,0cm e grade/amostra foi de 3,0mm. Os resultados mostram que o PVDF puro basicamente não "segura" carga. Ao ser carregado com uma tensão de -300V, o potencial de superfície estava por volta de -30V ao ser retirado da corona e descarregou em menos de 10 minutos. A NR também foi carregada até -300V, mas também descarregou rapidamente. Em cerca de um minuto o potencial caiu para -250V e foi para -18V em 3 horas. Para a blanda 1.0NR/PVDF, o potencial chegou a -100V e caiu para -60V num tempo de aproximadamente 1 minuto e descarregou completamente por volta de meia hora. A blanda 0.7NR/PVDF carregou até -70V e descarregou completamente em aproximadamente 30 minutos. Portanto, nem as blindas,

nem os polímeros puros são bons eletretos, isto é, mantêm a carga depositada. No teste com o PET, por exemplo, ele carregou a -300V e caiu para -30V em 24 horas, ficando exposto as condições ambientais. No caso das medidas das blendas, NR e PVDF puros, após carregar e medir o potencial, elas foram guardadas em placa de Petri com tampa para evitar que a amostra descarregasse devido a íons ou poeira na atmosfera. As medidas do potencial de superfície foram realizadas em um equipamento Isoprobe Electrostatic Voltimeter, Model 244, fabricado pela Monroe Electronics, INC, o qual utiliza o método do capacitor vibrante.

CONCLUSÕES

Um estudo básico da transição de fase α (*apolar*) \rightleftharpoons β (*polar*) do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi realizado utilizando-se a espectroscopia micro-Raman e complementada via medidas de DSC e difração de raios-x. Filmes de PVDF- α foram estirados a uma temperatura de 80°C sob duas condições: i) a diferentes velocidades de estiramento mantendo-se o comprimento final; ii) até atingir-se diferentes comprimentos finais sendo estirados a uma velocidade constante. Além disto, estes dois lotes de amostras foram submetidos a tratamento com descarga corona. A transição $\alpha \rightleftharpoons \beta$ nos filmes de PVDF foi acompanhada, principalmente, através da diminuição da intensidade relativa da banda 794cm⁻¹ do Raman, característica da fase α , e o aumento da intensidade relativa da banda 839cm⁻¹ do Raman, característica da fase β . Pode-se constatar que a fase β já é induzida nos filmes estirados até atingirem o dobro do comprimento inicial, e tal resultado é independente da velocidade do estiramento no intervalo estudado (de 2,0 a 7,0mm/min). Tais resultados foram confirmados por DSC e difração de raio-x, cujos experimentos foram realizados em amostras de PVDF que se encontravam nas mesmas condições daquelas utilizadas para o espalhamento Raman. Em relação à descarga corona, o efeito é pouco significativo em relação aquele induzido via estiramento e é restrito à fase α , de forma que quanto mais estirado o filme, menor ainda é o efeito da corona.

Em relação às blendas, apresentaram-se resultados relacionados à fabricação de filmes de PVDF com látex de borracha natural (NR) e suas caracterizações via espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) e técnicas termomecânicas (TG, DSC e DMA), tendo como referência os filmes puros de PVDF e NR. A dificuldade inicial de se encontrar um processo adequado para a fabricação dos filmes sem adição de solventes foi superada através da fabricação de filmes

prensados a quente, cuja otimização foi realizada considerando-se a homogeneidade da blenda e suas propriedades mecânicas.

Os resultados de espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) mostraram que não há interação química entre o PVDF e a NR nos filmes que contêm ambos os polímeros, compondo assim uma blenda polimérica, e que tais materiais não sofrem degradação durante a fabricação dos filmes, mesmo sendo aquecidos a temperaturas em torno de 180°C. A microscopia ótica revelou que os filmes com PVDF e NR possuem algumas áreas que são morfologicamente homogêneas e outras que apresentam irregularidades (regiões lisas e rugosas, respectivamente). Porém, as medidas de Raman mostraram que os espectros coletados da região rugosa, região presente na maior parte do filme, eram dominados pelas bandas relativas ao PVDF. Já os espectros coletados nas regiões lisas, além de apresentarem bandas referentes ao PVDF, também apresentaram bandas atribuídas à NR, porém com diferentes intensidades relativas de região lisa para região lisa. Porém, em ambas regiões (rugosa e lisa) encontram-se PVDF e NR. O que ocorre é que nas regiões lisas a NR não deve estar tão homogeneamente dispersa na matriz de PVDF quanto está na região rugosa. Isto pode ser confirmado através das medidas de MEV e microscopia ótica, cujas imagens revelaram que o número de regiões lisas diminui com o aumento do volume de látex adicionado à blenda.

Os resultados de DMA mostraram que é possível conseguir filmes da blenda NR/PVDF com módulo de elasticidade (E') da ordem de grandeza do osso humano. A variação do valor de E' em função da quantidade de NR no PVDF é consideravelmente grande. O gráfico do módulo de perda ($\tan\delta$) revelou a T_g das amostras, sendo que no caso das blends elas parecem se superpor (ausência de interação química). Esta característica pode também ser confirmada pelas medidas de DSC para a fusão cristalina do PVDF, a qual não se altera pela presença da NR. A

estabilidade química das blendas estudadas via TG é satisfatória, passando a degradar-se para temperaturas acima de 350°C.

Finalmente, gostaria de destacar nestes dois anos de bolsa o aprendizado e/ou aperfeiçoamento do processo de preparação de filmes, do manuseio dos equipamentos, dos princípios e potencialidades de cada técnica. É importante ressaltar também a vivência no laboratório, se deparando com o ambiente da pesquisa acadêmica, aprendendo a trabalhar em grupo, a manusear objetos delicados, produtos químicos, equipamentos de alto custo usados para caracterização dos filmes e interpretação dos resultados. Tal experiência é uma condição fundamental para o bom andamento dos trabalhos que se seguirão.

Em continuidade a este trabalho, pretendemos concluir o processo de implante dos bastões de PVDF e 0.5NR/PVDF de forma a estudar a interface tecido ósseo – biomaterial através de análise histológica e acompanhar via espalhamento Raman a integridade do material após período destinado ao implante. Também está em julgamento, junto a FAPESP, um processo de pedido de bolsa de doutorado a qual destina-se a continuidade deste trabalho prevendo a fabricação de filmes de PVDF e do seu copolímero P(VDF-TrFE) adicionando outros materiais de origem natural.

REFERÊNCIAS

- [1] JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004. p. 488.
- [2] STEVENS, A.; LOWE, J. **Histologia humana**. 2. ed. Barcelona: Manole, 2001. p. 408.
- [3] YASUDA, I. Study of bone dynamics. **Journal of Bone and Joint Surgery-American**, New York, v. 40, n. 1, p. 227, set. 1958.
- [4] TUREG, S.L. **Ortopedia: princípios e sua aplicação**. Flórida: Manole, 1991. v.1.
- [5] FUKADA, E.; YASUDA, I. On the piezoelectric effect of bone. **Journal Applied Physics Japanese**, Japão, v. 12, n. 10, p. 1158-1162, fev. 1957.
- [6] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. p. 589.
- [7] HILL, D. **Design engineering of biomaterials for medical devices**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [8] ASKELAND, D.R. **The science and engineering of materials**. 3. ed. New York: ITP, 1994.
- [9] MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [10] LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001. p.366.
- [11] FUKADA, E.; TAKAMATSU, T.; YASUDA, I. Callus formation by electret. **Journal Applied Physics Japanese**, Japão, v. 14, n. 12, p. 2079-2080, mai. 1975.

[12] MARIOLANI, J.R.L.; BELANGERO W.D.; ARRUDA, A.C.F. Proposta Interfacial Provocada pelas Interações Biológicas e Mecânicas entre Materiais de Implante e Tecido Receptor. **Acta Ortopédica Brasileira**, São Paulo, v.1, n. 2, p. 48 - 53, jul. 1993.

[13] NALWA, H.S. **Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 895.

[14] ALVES, N. **Estudo da Polarização Ferroelétrica no Copolímero de P(VDF-TrFE)**. 1992. 111f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

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

[16] COSTA, M.M.; GIACOMETTI, J.A. Electric-field-induced phase changes in polyvinylidene fluoride: Effects from corona polarity and moisture. **Applied Physics**, New York, v. 62, n. 10, p. 1091-1093, mar. 1993.

[17] GREGORIO JR, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene Fluoride). **Journal of Polymer Science**, New York, v. 32, p. 859-570, 1994.

[18] IAC: Instituto Agrônomo de Campinas. Disponível em: <<http://www.iac.br>>. Acesso em 15 out. 2004.

[19] JOB, A.E. **Avaliação da Qualidade do Látex e da Borracha Seca de Seringueira e Preparação de Blenda Condutora com Polianilina**. 2000. 88f. Relatório de Pós-Doutorado Fapesp - Proc. 97/14460-9 - Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente.

[20] ALVES, M.C.O. **Tese da Angiogênese Estimulada por Membranas de Látex Natural**. 2003. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Pós-Graduação em Física Aplicada a Medicina e a Biologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

[21] IOSANOSHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 17, p. 65-74, ago. 1980.

[22] NUSSENZVEIG, H.M. **Curso de física básica**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2002. v. 4.

[23] ATKINS, P.W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999. v. 2.

[24] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 836.

[25] MCCREERY, R.L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. Toronto: Wiley-Interscience, 2000.

[26] DUARTE, L.C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, set. 2003.

[27] GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA JR, O.N. Corona Charging of Polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, São Carlos, v. 27, n. 5, p. 924-943, out. 1992.

[28] MERK Index: **An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. 20. ed. Whitehouse Station: Merck Research Laboratories, 1996. p. 546.

[29] CARDOSO, C.X. et al. Avaliação do Compósito de PVDF/CaCO₃ Utilizado como Material de Implante Ósseo. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 25, 2002, Caxambú. **Anais do XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**.

[30] KOBAYASHI, M.; TASHIRO, K.; TADOKORO, H. Molecular vibrations of three crystal forms of Poly(vinylidene Fluoride). **Macromolecules**, Germany, v. 8, n. 2, p. 158-171, mar/abr. 1975.

[31] LOVINGER, A.J. **Developments in crystalline polymers**. London: Applied Science Publisher, 1982.

[32] SAMRAN, J. et al. Spectroscopic study of di-imide hydrogenation of natural rubber. **Macromolecular Symposia**, Germany, n. 216, p. 131-143, set. 2004.

[33] LAMBERT, J.B. et al. **Organic structural spectroscopy**. Toronto: Prentice-Hall, 1998.

[34] CONSTANTINO, C.J.L.; DUFF, J.; AROCA, R. Surface enhanced resonance Raman scattering imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis (benzimidazo) thioperylene. **Spectrochimica Acta**, England, v. 57, p. 1249-1259, mai. 2001.

[35] LINARES, A.; COSTA, J.L. Tensile and dynamic mechanical behaviour of polymer blends based on PVDF. **European Polymer Journal**, Great Britain, v.33, n.4, p. 467-473, fev. 1997.