

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
DE PVDF/CaCO₃”**

Autor: Alexandre Antunes Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à
faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas, com
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Abril/2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	UNICAMP
	R354p
V	EX
TOMBO BCI	55076
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07/08/03
Nº CPD	

CM00188036-3

BIB ID 296340

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R354p Ribeiro, Alexandre Antunes
Preparação e caracterização de compósitos de
PVDF/CaCO₃ / Alexandre Antunes Ribeiro.--Campinas,
SP: [s.n.], 2003.

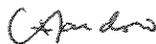
Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compósitos poliméricos. 2. Biopolímeros. 3.
Carbonato de cálcio. I. Campos, João Sinézio de
Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Alexandre Antunes Ribeiro e aprovada em 16 de Abril de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



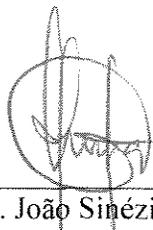
Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso (titular)
Depto. de Física, Química e Biologia – UNESP/P. Prudente – SP



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira (titular)
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP

200326724

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'J' and 'S' intertwined, with a vertical line extending downwards from the 'S'.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Dedico este trabalho aos meus pais Haroldo e Elena, e aos meus irmãos Luciane, Daniel e Rafael pelo amor, apoio e compreensão que foram imprescindíveis na superação dos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Sinézio pela orientação neste trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo concedida.

Ao Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso do Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP/Presidente Prudente pelo fornecimento dos peletes de PVDF e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Lisandro Pavie Cardoso do Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP pela realização das análises preliminares de raios-X.

A minha família e tios pelo apoio e incentivo durante este trabalho.

Os meus agradecimentos à UNICAMP e ao Departamento de Tecnologia de Polímeros, pela oportunidade profissional e colaboração para com a realização deste trabalho.

À amiga Clara pelo empréstimo de seu computador.

À amiga Noeli pelas valiosas discussões e sugestões dadas no transcorrer do trabalho.

Ao técnico Rodolfo pela ajuda na realização das análises térmicas e de infra-vermelho.

Ao técnico Luis (LUC) pela realização das análises de raios-X e microscopias óptica e eletrônica.

A todos os colegas do Grupo FISPOL, aos professores e amigos de Departamento da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

À secretária Maria Teresa (DTP) e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

A história do homem é a história de seus vícios.

(Reflexão do falso Matias Aires)

RESUMO

A contribuição dos novos materiais, envolvendo compósitos e blendas, tem atingido os mais variados campos da ciência, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Isto se deve as necessidades do homem em aplicações, abrangendo em especial a medicina. Neste sentido, este trabalho mostra a preparação e caracterização de compósitos contendo polifluoreto de vinilideno (PVDF) e carbonato de cálcio (CaCO_3), no sentido de analisar a incorporação de CaCO_3 em PVDF para utilização em restauração e preenchimento ósseo. A preparação dos filmes de compósitos de PVDF/ CaCO_3 se dá pela dissolução de PVDF em dimetilacetamida (DMA) e pela formação de uma emulsão de CaCO_3 também em DMA. Em seguida mistura-se em várias proporções em peso (100/00, 95/05, 85/15 70/30) e deixa-se em estufa para secar. Filmes homogêneos são obtidos e estruturalmente caracterizados utilizando-se técnicas de espectroscopia no infravermelho, análises térmicas (DSC, TGA), difratometria de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica exploratória. Os resultados mostram que o material é um compósito com boa estabilidade térmica até cerca de 400°C; a matriz polimérica de PVDF encontra-se predominantemente na fase cristalina α apolar e análises de microscopia óptica e eletrônica mostram que os filmes são porosos, estando o PVDF envolto pelo CaCO_3 .

PALAVRAS-CHAVE: Poli(fluoreto de vinilideno), compósitos poliméricos, biopolímeros, biomateriais, carbonato de cálcio.

ABSTRACT

The contribution of the new materials, involving composites and blends, it has been reaching the most varied fields of the science, so much of the scientific as technological point of view. This is due the man's needs in applications, especially in the medicine areas. Thus, this work exhibition the preparation and characterization of composites contend poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and calcium carbonate (CaCO_3), in the sense to analyse the incorporation of CaCO_3 in PVDF for using in bone restoration and filling. Films of composites PVDF/ CaCO_3 are prepared being dissolved PVDF in dimethylacetamide (DMA) and being formed an emulsion of CaCO_3 also in DMA, soon after mixed in several proportions in weight (100/00, 95/05, 85/15, 70/30) and left in stove to evaporate. Homogeneous films were obtained and characterized by using spectroscopy techniques in the infrared, thermal analyses (DSC, TGA), diffractometry of X-ray, optical microscopy and scanning electron microscopy. The results show that the material is a composite with good thermal stability until around 400°C , with crystallinity predominant of the PVDF in the non-polar α -phase and analyses of optical and electron microscopy show that the films are porous, being wrapped up PVDF for the CaCO_3 .

KEYWORDS: Poly(vinylidene fluoride), polymer composites, biopolymers, biomaterials, calcium carbonate.

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSO

Alexandre A. Ribeiro, João Sinézio de C. Campos, Celso X. Cardoso. **Síntese e Caracterização de Compósito PVDF/CaCO₃**, IX International Macromolecular Colloquium/6° Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, Rio Grande do Sul, Novembro/2001.

Alexandre A. Ribeiro, João Sinézio C. Campos, Celso X. Cardoso. **Preparação e Caracterização de Compósitos PVDF/CaCO₃**, I Simpósio Mineiro de Ciências dos Materiais, Ouro Preto, Minas Gerais, Dezembro/2001.

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução e Objetivo.....	1
I.1 – Introdução.....	1
I.2 – Objetivo.....	3
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	4
II.1 – Definição de um Biomaterial.....	4
II.2 – Tipos de Biomateriais Aplicados.....	4
II.3 – O Tecido Ósseo.....	6
II.3.1 – Processo de Formação Óssea.....	9
II.3.2 – Luxação e Fratura.....	9
II.3.3 – Processo de Cura de Fratura e Propriedade Piezoelétrica do Osso.....	11
II.4 – Biomateriais: Solução para o Trauma Ósseo.....	13
II.5 – Reação do Organismo aos Implantes.....	14
II.5.1 – Reação Celular ao Implante.....	15
II.5.2 – Efeitos Sistêmicos.....	15
II.6 – Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF).....	16
II.6.1 – A Estrutura Molecular e Cristalina.....	16
II.6.2 – Fase α (Forma II).....	18
II.6.3 – Fase β (Forma I).....	19
II.6.4 – Fase γ (Forma III).....	20
II.6.5 – Fase δ (Forma IV).....	21
II.6.6 – Procedimentos Usados na Conversão de uma Fase para Outra.....	23

II.6.7 - Processos de Obtenção de β -PVDF.....	24
II.6.8 - Comportamento Ferroelétrico.....	25
II.6.9 – PVDF Aplicado na Área Médica.....	26
II.7 – Carbonato de Cálcio (CaCO_3).....	27
Capítulo III – Materiais e Métodos.....	29
III.1 – Materiais.....	29
III.1.1 – Polímero.....	29
III.1.2 – Carbonato de Cálcio em pó.....	29
III.1.3 – N,N-Dimetilacetamida (DMA).....	30
III.2 – Métodos.....	30
III.2.1 – Preparação das Amostras.....	30
III.2.2 – Caracterização das Amostras.....	31
III.2.2.1 – Difração de Raios-X.....	31
III.2.2.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	31
III.2.2.3 – Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
III.2.2.4 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	32
III.2.2.5 – Microscopia Óptica.....	32
III.2.2.6 – Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV).....	32
Capítulo IV – Resultados e Discussões.....	34
IV.1 – Caracterização Estrutural.....	34
IV.1.1 – Difração de Raios-X.....	34
IV.1.1.1 – Difração de Raios-X – PVDF.....	34
IV.1.1.2 – Difração de Raios-X - CaCO_3	35

IV.1.1.3 – Difração de Raios-X – Compósitos.....	36
IV.1.2 – Análises de FTIR/ATR.....	37
IV.1.2.1 – FTIR/ATR – PVDF e CaCO ₃	37
IV.1.2.2 – FTIR/ATR – PVDF e Compósitos.....	37
IV.1.3 – Análises Térmicas.....	39
IV.1.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA) – PVDF e CaCO ₃	39
IV.1.3.2 – Análise Termogravimétrica (TGA) – Compósitos e PVDF.....	40
IV.1.3.3 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) – PVDF e Compósitos.....	42
IV.1.4 – Análises Microscópicas.....	44
IV.1.4.1 – Microscopia Óptica – PVDF e Compósitos.....	44
IV.1.4.2 – Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV) – PVDF e Compósitos.....	45
Capítulo V – Conclusões.....	48
Capítulo VI – Sugestões para trabalhos futuros.....	50
Capítulo VII – Referências Bibliográficas.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Níveis de organização de um típico osso longo.....	8
Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura, por formação de novo tecido ósseo a partir do endóstio e do perióstio.....	10
Figura 2.3 – Diagrama esquemático da estrutura esferolítica e a direção do crescimento radial das lamelas.....	17
Figura 2.4 – (a) Possíveis conformações estáveis para as ligações carbono-carbono e em (b) as conformações estáveis das cadeias de PVDF.....	18
Figura 2.5 – Célula unitária do α -PVDF: (a) estrutura determinada por BACHMAN e LANDO (1981) e (b) projeção no plano “ab” e as setas indicam os momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.....	19
Figura 2.6 – β -PVDF em (a) célula unitária e (b) projeção no plano “ab”, com as setas indicando a orientação dos dipolos na cadeia.....	20
Figura 2.7 – Fase γ do PVDF em (a) célula unitária segundo TAKAHASHI e TADOKORO (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos dipolos na célula unitária.....	21
Figura 2.8 – Célula unitária da fase δ do PVDF em (a) projeção nos planos “ab” e “bc” segundo BACHMANN et al. (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.....	22
Figura 2.9 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF. (T, temperatura; P, pressão; E, campo elétrico).....	23
Figura 2.10 – Estruturas cristalinas do CaCO_3 : (a) Calcita e (b) Aragonita.....	28
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X do filme de PVDF puro.....	34
Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do CaCO_3 (a) e padrão de difração para a calcita (b).....	35
Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X dos compósitos PVDF/ CaCO_3 nas diversas porcentagens em peso: 100/00, 95/05, 85/15, 70/30.....	36

Figura 4.4 – Espectrogramas de FTIR/ATR para amostras de PVDF e de CaCO ₃	37
Figura 4.5 - Espectrogramas de FTIR/ATR das amostras de filmes de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO ₃ nas diversas composições em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.....	38
Figura 4.6 – Perda em massa (%) em função da temperatura para amostras do polímero PVDF e CaCO ₃	40
Figura 4.7 - Termogramas de TGA para as amostras do polímero PVDF e dos compósitos PVDF/CaCO ₃ nas diversas porcentagens em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.....	41
Figura 4.8 – Fluxo de calor em função da temperatura para amostras de filmes de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO ₃ nas diversas composições: 95/05, 85/15 e 70/30.....	42
Figura 4.9 – Microscopia óptica para amostras de filme de PVDF (a) e de compósitos PVDF/CaCO ₃ nas porcentagens em peso: 95/05 (b), 85/15 (c) e 70/30(d).....	45
Figura 4.10 – Microscopia eletrônica exploratória (MEV), com ampliação de 4000 vezes, para os compósitos PVDF/CaCO ₃ : (a) 100/00, (b) 95/05, (c) 85/15 e (d) 70/30.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Cálculo da entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) e do grau de cristalinidade (χ) dos compósitos PVDF/CaCO ₃ nas diversas porcentagens em peso.....	43
--	----

NOMENCLATURA E ABREVIACOES

Al ₂ O ₃	xido de Alumínio (Alumina)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BaTiO ₃	Titanato de Bário
C	Coulomb
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
Co	Cobalto
cps	Ciclo por segundo
Cr	Cromo
DMA	N,N – Dimetilacetamida
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
Fe	Ferro
FTIR/ATR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier/Reflexão Total Atenuada
HATR	Acessório Horizontal para Reflexão Total Atenuada
KBr	Brometo de Potássio
kV	Quilovolt
mA	Miliampre
MEV	Microscopia Eletrônica Exploratória
Mo	Molibdnio
N ₂	Nitrogênio
Ni	Níquel
nm	Nanometro = 10 ⁻⁹ m
PMMA	Poli(metil metacrilato)

PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PZT	Titanato de Zirconato de Chumbo
Ta	Tântalo
TGA	Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
U. A.	Unidade Arbitrária
W	Tungstênio
W/g	Fluxo de Calor (Watt/grama)
ZnSe	Seleneto de Zinco
ZrO ₂	Zircônia
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Fases polimórficas do PVDF
λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro = 10^{-6} m
2θ	Ângulo de Bragg

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

I.1 - INTRODUÇÃO

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

Por exemplo, na medicina, podemos destacar o uso de biomateriais em prótese modulares para várias partes do corpo, suportes de órgãos, peles artificiais, materiais para o preenchimento ósseo, restauração dentária, vasos sanguíneos, órgãos artificiais; encapsulamento de drogas, entre muitos outros.

Em ortopedia, os materiais compósitos têm sido amplamente divulgados como possíveis biomateriais, mas até agora têm encontrado poucas aplicações comerciais, devido aos muitos problemas apresentados no projeto, na fabricação e no ensaio. O uso de materiais compósitos permite novas possibilidades de projeto, mas esta liberdade requer um entendimento mais claro dos objetivos e limitações no processo. Apesar desses desafios os materiais compósitos provavelmente vêm a ser valiosos no desenvolvimento futuro de ortopédicos. EVANS e GREGSON (1998)

Os materiais compósitos são fundamentalmente constituídos por uma parte (fase) predominante denominada matriz e de outra denominada de carga. Sendo que os materiais poliméricos, são a grande maioria das matrizes utilizadas na constituição de um compósito. No entanto, podem ser utilizados vidros, vidrocerâmicos, carbonos ou metais. Tais materiais utilizados como carga geralmente desempenham funções específicas. Dentre estes

materiais destacam-se os vidros, vidrocerâmicos, cerâmica ou metais. Por variar o tipo e a distribuição da carga no compósito, é possível obter uma ampla gama de propriedades mecânica e biológica, e portanto otimizar a estrutura do implante e sua interação com os tecidos circundantes, EVANS e GREGSON (1998). De fato, no próprio organismo, a maioria dos tecidos naturais é constituída de materiais compostos de 2 ou 3 fases, favorecendo as propriedades mecânicas e estruturais para cumprir as funções fisiológicas necessárias.

Tais materiais têm um número de vantagens para serem utilizados em implantes ortopédicos, incluindo, em particular, a possibilidade de variar suas propriedades elásticas para permitir melhor compatibilidade mecânica com o osso e outros tecidos, mantendo alta resistência e durabilidade. Esta possibilidade tem levado a difundir o interesse no uso de materiais compósitos na substituição de junta do quadril, de chapas e pinos intramedulares para fixação de fratura. EVANS e GREGSON (1998)

Outras vantagens dos materiais compósitos em ortopedia incluem a possibilidade de reforçar materiais convencionais tais como cimento ósseo e materiais de suporte, melhorando a durabilidade. EVANS e GREGSON (1998)

Em especial, o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), reconhecidamente um material com boas propriedades ferroelétricas e biocompatibilidade, e por ser o mais barato dentre os polímeros fluorados, INDERHERBERGH (1990), após sua descoberta na década de 70, vem sendo largamente empregado em diversas aplicações, principalmente os compósitos de PVDF e copolímeros com cerâmica (PZT, BaTiO₃), os quais são de grande interesse tecnológico pela versatilidade na obtenção de filmes finos e flexíveis.

Recentemente, pesquisadores têm estudado o PVDF, poli(metil metacrilato) (PMMA) e dentre outros polímeros misturados com CaCO₃, para uso em cirurgias ortopédicas e outras aplicações.

Em sistemas vivos, a escolha dos elementos constituintes é regida por quatro fatores: abundância, eficiência, conveniência e aumento da eficiência/especificidade evolutiva. Levando em conta estes fatores, os compostos de cálcio são os mais adequados para funções estruturais e de proteção, SUEOKA (1999). Dentre os compostos de cálcio, neste trabalho se limitará apenas ao carbonato de cálcio, devido a sua facilidade de ser

encontrado no mercado, ao seu baixo custo e, principalmente, pela sua biocompatibilidade já comprovada em outras áreas, por exemplo, na área odontológica.

Portanto, este trabalho visa estudar parâmetros iniciais sobre a estrutura do compósito PVDF/CaCO₃ para aplicações na área de implantes ósseos, pois sabe-se que o domínio destas características são fatores que definem sua potencialidade em aplicações tecnológicas.

I.2 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades do compósito PVDF/CaCO₃, no sentido de se obter boa incorporação de CaCO₃ em PVDF e também elucidar parâmetros fundamentais na produção de materiais biocompatíveis para uso em ortopedia e afins, pois os trabalhos paralelos sobre a aplicação deste material que estão sendo realizados na Faculdade de Medicina da UNICAMP têm mostrado excelentes resultados na recuperação de lesões ósseas, devido às propriedades piezoelétricas do PVDF que estimulam o crescimento ósseo, sendo que na presença de carbonato de cálcio a produção da osteogênese é muito mais acentuada do que no polímero puro, devido a rápida calcificação do osso, fazendo com que a recuperação da região lesada seja muito mais rápida. O compósito PVDF/CaCO₃ quando implantado, o PVDF servirá de suporte/reforço para o osso como também meio de transporte do CaCO₃ para região lesada; o CaCO₃ será utilizado para a recomposição óssea local.

A caracterização das propriedades é realizada através de técnicas de espectroscopia na região do infravermelho/reflexão total atenuada (FTIR-ATR), análises térmicas (DSC e TGA), microscopia óptica e eletrônica e difratometria de raios-X.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - DEFINIÇÃO DE UM BIOMATERIAL

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

A definição de HENCH e ETHRIDGE (1982), engloba os conceitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade, sendo aceita atualmente. A biocompatibilidade é a característica de um material, que quando usado em aplicações específicas, desenvolve respostas adequadas dos sistemas hospedeiros. A biofuncionalidade de um material, também chamada de bioatividade, é a capacidade de desempenhar a função desejada, dada as suas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, ópticas entre outras.

A escolha de um biomaterial envolve uma criteriosa avaliação do mesmo. Deve ser observadas possíveis alterações fisiológicas e teciduais provocadas pelo material implantado. Um material para ser considerado biomaterial, a princípio, deve apresentar compatibilidade com o ambiente fisiológico sem afetar ou desencadear reações sistêmicas indesejáveis, como também, não liberar substâncias prejudiciais ao organismo. Ou seja, um biomaterial não pode ser um material tóxico, e é desejado que este exerça a função a qual foi designada – bioatividade. HENCH (1998)

II.2 – TIPOS DE BIOMATERIAIS APLICADOS

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

Os **metais** são utilizados basicamente em implantes ortopédicos e dentários. Os primeiros implantes metálicos desenvolvidos foram placas e parafusos de uma liga de vanádio. Muitos metais são utilizados em implantes, tais como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, e W, como também as ligas metálicas Co-Cr, Co-Mo, Co-Ti e Ti-W. Os metais e ligas

metálicas podem ser tolerados no organismo por um determinado período, não sendo geralmente suportados por longos períodos. A biocompatibilidade dos implantes metálicos é fortemente influenciada pela corrosão do mesmo. Quando ocorre corrosão pode-se comprometer as propriedades mecânicas do implante metálico, como também pode haver enfraquecimento das interações implante-metal, comprometendo a fixação do mesmo. Além disso, os produtos de corrosão migram para os tecidos na região do implante, trazendo efeitos indesejados. GIMENES (2001)

Os **polímeros** bioativos, também chamados de Biopolímeros, são aplicados na ortopedia, cirurgia maxilofacial, odontologia, neurocirurgia, gastroenterologia e cardiologia.

Atualmente o uso destes materiais concentra-se na substituição de juntas e articulações, artérias artificiais, válvulas do coração, recobrimento de marcapasso, preenchimento dental, implantes protodônticos, lentes de contato extra e intraocular, peles artificiais, reconstituição de nervos, sensores implantáveis e órgãos artificiais. O uso de polímeros sintéticos requer um conhecimento detalhado do material e sua relação com o organismo, já que quimicamente, muitos biopolímeros são ativos em ambiente fisiológico. Dentre os biopolímeros destacam-se os metacrilatos poli(metil metacrilato) (PMMA), poli(etil metacrilato) (PEMA), butil benzilftalato (BBP), utilizados na odontologia no restabelecimento da perda de dentes e tecidos; os biodegradáveis alifáticos tais como o ácido polilactato (PLA) e o ácido poliglicólico (PGA) utilizado como cápsula para medicamentos e sensores implantáveis. O copolímero poli(hidroxibutirato-hidroxivalerato) (PHB/PHV) tem sido bastante utilizado devido sua propriedade biodegradável. As poliuretanas insaturadas destacam-se por apresentar ótima compatibilidade com o sangue e baixo nível de estimulação da atividade hepática (coagulação). GIMENES (2001)

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

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

Os **materiais compósitos** constituem a classe dos biomateriais que mais vem sendo estudada nos últimos anos. Revendo as novas tendências de materiais implantáveis, pode-se perceber que o presente e o futuro dos biomateriais envolve cada vez mais o uso de sistemas multicomponentes. BONFIELD (1987)

Os compósitos do polímero PMMA e fibras de epoxi foram utilizados com sucesso em implantes de dentes e juntas ortopédicas, onde requer um material que suporte altas cargas, SÓLTESZ (1988). Nos últimos anos tem-se pesquisado compósitos de fibras de carbono/cimento ósseo (apatita) para utilização em restauração e preenchimento ósseo. PILLIAR (1976), ISHIDA (1985) e CASTALDINI (1987)

II.3 – O TECIDO ÓSSEO

O osso é considerado um órgão, formado por **células** e um material intercelular calcificado, a matriz óssea. As células são: 1. os **osteócitos**, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz; 2. os **osteoblastos**, produtores da parte orgânica da matriz; 3. os **osteoclastos**, células gigantes multinucleadas, relacionadas com a reabsorção do tecido ósseo e que participam dos processos de remodelação dos ossos. JUNQUEIRA (1985)

A cartilagem forma as primeiras estruturas de sustentação de nosso organismo antes mesmo de nascermos. Constituída por um tecido flexível e elástico, a cartilagem vai sendo substituída gradualmente pelo tecido ósseo, endurecendo cada vez mais pela adição de sais de cálcio e fosfato. Graças à presença de inúmeras fibras de colágeno e de uma proteína chamada osseína, a matriz óssea, ou tecido intercelular, adquire maior resistência. Os ossos são, portanto, constituídos de uma parte mineral e outra orgânica, que lhes conferem suas características gerais, fazendo com que sejam ao mesmo tempo flexíveis e duros, entendendo-se por dureza a resistência que os corpos oferecem à penetração. TOMITA (1999)

A parte inorgânica representa cerca de 50% do peso da matriz óssea. Os íons mais encontrados são o fosfato e o cálcio. Há também bicarbonato, magnésio, potássio, sódio e citrato ($C_6H_5O_7^{4-}$) em pequenas quantidades. O cálcio e o fósforo formam cristais que

estudos de difração de raios-X mostram ter a estrutura da hidroxiapatita, com a seguinte composição: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Nas micrografias eletrônicas, os cristais de hidroxiapatita aparecem sob a forma de agulhas ou tabletes alongados, medindo 40 x 25 x 3 nm. Esses cristais se arranjam ao longo das fibrilas colágenas e são envolvidos por substância fundamental amorfa. Os íons da superfície do cristal de hidroxiapatita são hidratados, existindo, portanto, uma camada de água e íons em volta do cristal. Essa camada é denominada capa de hidratação. A capa de hidratação facilita a troca de íons entre o cristal e o fluido intersticial. JUNQUEIRA (1985)

A parte orgânica da matriz é formada por fibras colágenas (95%) constituídas de colágeno e por pequena quantidade de substância fundamental amorfa que contém proteoglicanas e glicoproteínas. Entre as glicosaminoglicanas do tecido ósseo encontramos a condroitina-4-sulfato, a condroitina-6-sulfato e o queratossulfato. JUNQUEIRA (1985)

A associação de hidroxiapatita com fibras colágenas é responsável pela dureza e resistência característica do tecido ósseo. Após a remoção do cálcio, os ossos mantêm sua forma intacta, porém tornam-se tão flexíveis quanto os tendões. A destruição da parte orgânica, que é principalmente colágeno, pode ser realizada por incineração e também deixa o osso com sua forma intacta, porém tão quebradiço que dificilmente pode ser manipulado sem se partir. JUNQUEIRA (1985)

As células ósseas ou osteócitos produzem a matriz óssea endurecida pelos sais de cálcio e fosfato. Entre os osteócitos encontramos nervos e capilares sanguíneos, responsáveis pela nutrição (oxigênio, nutrientes, hormônios) e eliminação de resíduos metabólicos dos ossos. Os capilares e nervos localizam-se no interior dos canais neurovasculares, formados por fibras colágenas que se dispõem concentricamente. Os canais neurovasculares, mais os vasos capilares e os nervos constituem os osteônios e se dispõem longitudinalmente no interior do osso. TOMITA (1999)

A superfície externa do osso é chamada de perióstio, e a interna de endóstio. Ambas superfícies apresentam propriedades osteogênicas.

As principais funções do perióstio e do endóstio são nutrir o tecido ósseo, pois dos seus vasos partem ramos que penetram nos ossos pelos canais de Volkmann, e servir de fonte de osteoblastos para o crescimento e reparação dos ossos. JUNQUEIRA (1985)

O formato e o tamanho diferenciam e classificam os ossos em três tipos: ossos longos, cujo comprimento supera a largura; ossos curtos, nos quais o comprimento e a largura são aproximadamente iguais; e ossos planos, de aspecto laminar, e ligeiramente recurvados. TOMITA (1999)

Um osso longo possui duas extremidades dilatadas denominadas epífises, revestidas por cartilagens que facilitam enormemente suas articulações. A região média do osso é a diáfise, sendo recoberta externamente pelo perióstio, uma membrana de tecido conjuntivo. As epífises, em sua parte central, são constituídas de osso esponjoso e possuem muitas cavidades intercomunicantes, externamente, são formadas por partes homogêneas de osso compacto, sem cavidades visíveis. Já a diáfise é constituída quase que totalmente de osso compacto. No interior das epífises encontramos uma substância avermelhada – a medula óssea vermelha – responsável pela produção de células sanguíneas. A medula óssea amarela, rica em gorduras, localiza-se no interior da diáfise. TOMITA (1999)

Os níveis de organização estrutural de um osso longo encontram-se ilustrados na figura 2.1

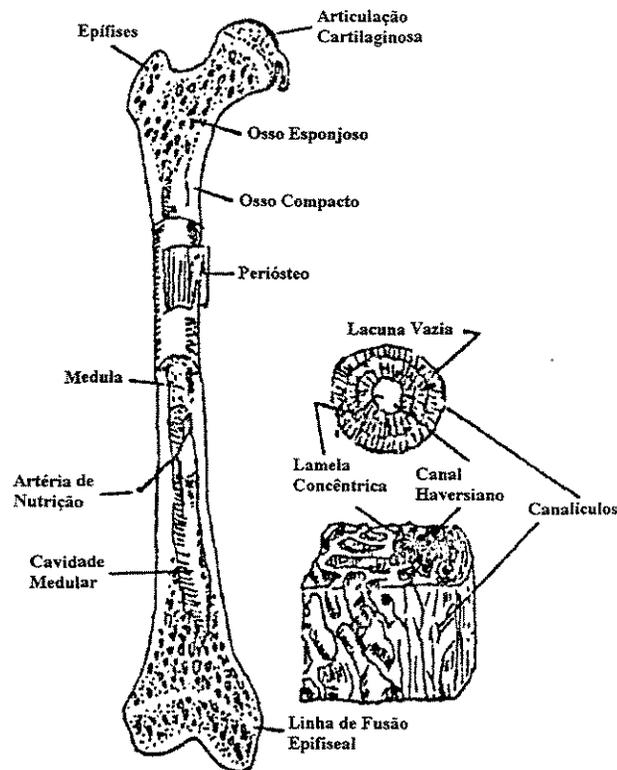


Figura 2.1 – Níveis de organização de um típico osso longo. PARK (1984)

II.3.1 – Processo de Formação Óssea

O tecido ósseo é formado ou por um processo chamado de **ossificação intramembranosa**, que ocorre no seio de uma membrana conjuntiva, ou pelo processo de **ossificação endocondral**. Este último se inicia sobre um modelo cartilaginoso, o qual é destruído gradualmente e substituído por tecido ósseo que se forma a partir de células vindas do conjuntivo adjacente. Tanto na ossificação intramembranosa como na endocondral, o primeiro tecido ósseo formado é do tipo primário (tecido imaturo com fibras colágenas dispostas irregularmente). Este é pouco a pouco removido e substituído por tecido secundário ou lamelar (tecido com fibras organizadas em lamelas de 3 a 7 μm de espessura, que, ou ficam paralelas umas às outras, ou se dispõem em camadas concêntricas em torno de canais com vasos, formando os sistemas de Havers). Logo após o início da ossificação, começa também haver reabsorção. Portanto, durante o crescimento dos ossos podem-se ver, lado a lado, áreas de tecido primário, áreas de reabsorção e áreas de tecido secundário. Uma combinação de formação e remoção de tecido ósseo persiste durante o crescimento do osso; no adulto isto também acontece, embora em ritmo muito mais lento. JUNQUEIRA (1985)

Portanto, o crescimento dos ossos consiste na formação de tecido novo, associada à reabsorção parcial de tecido já formado; deste modo, os ossos conseguem manter sua forma enquanto crescem. JUNQUEIRA (1985)

II.3.2 – Luxação e Fratura

A **luxação** ocorre quando as superfícies articulares entre os ossos se afastam. Depois de serem repostas no lugar, por um profissional competente, normalmente imobiliza-se a região afetada. Alguns dias depois a articulação já voltou ao estado normal, permitindo novamente a mobilidade. TOMITA (1999)

Já a **fratura** é o rompimento da estrutura óssea devido a fortes traumas (pancadas ou quedas). Pode afetar apenas uma parte do osso (fratura incompleta ou rachadura) ou romper osso em duas ou mais partes. Neste caso, o osso poderá perfurar a musculatura (fratura exposta) ou não. Apesar de sua resistência e dureza, o tecido ósseo é dotado de grande poder de regeneração (osteogênese). TOMITA (1999)

Nas fraturas ocorre sempre hemorragia local, pela lesão dos vasos sanguíneos do osso e do periósteo. Nota-se também destruição da matriz e morte de células ósseas junto ao local fraturado. JUNQUEIRA (1985)

Para que a reparação se inicie, o coágulo sanguíneo e os restos celulares e da matriz devem ser removidos pelos macrófagos. O periósteo e o endósteo próximos à área fraturada respondem com uma intensa proliferação de seus fibroblastos, que formam um tecido muito rico em células, constituindo um colar em torno da fratura e penetrando entre as extremidades ósseas rompidas [Figuras 2.2 (a) e (b)]. JUNQUEIRA (1985)

Nesse anel ou colar conjuntivo, bem como no conjuntivo que se localiza entre as extremidades ósseas fraturadas, surge tecido ósseo imaturo, tanto pela ossificação endocondral de pequenos pedaços de cartilagem que aí se formam quanto por ossificação intramembranosa. Podem, pois, ser encontradas no local de reparação, ao mesmo tempo, áreas de cartilagem, áreas de ossificação intramembranosa e áreas de ossificação endocondral. Esse processo evolui de modo a aparecer, após algum tempo, um **calo ósseo**, constituído por tecido ósseo imaturo que formou de modo desordenado, mas que une provisoriamente as extremidades do osso fraturado [Figuras 2.2 (c) e (d)]. JUNQUEIRA (1985)

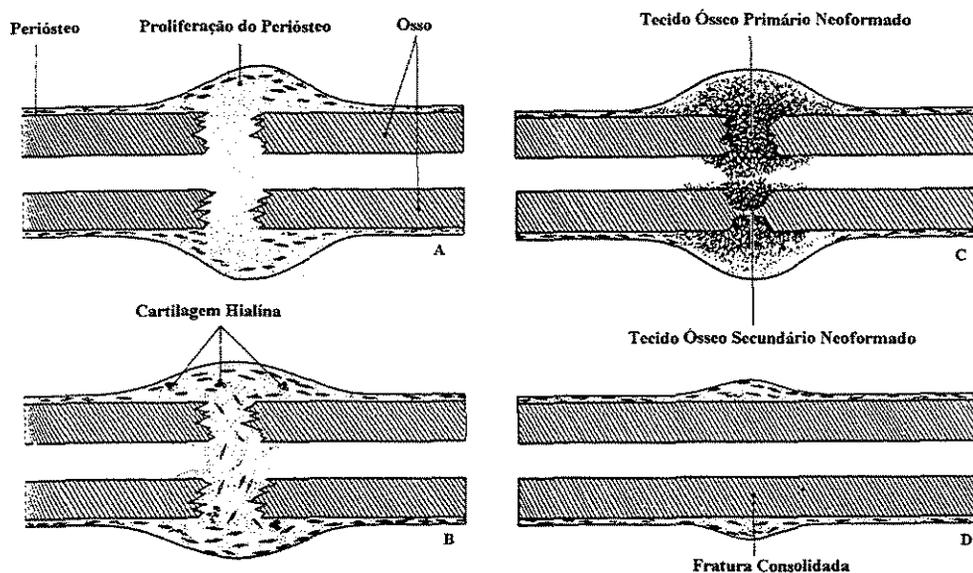


Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos mostrando o processo de reparação da fratura, por formação de novo tecido ósseo a partir do endósteo e do periósteo. JUNQUEIRA (1985)

Com a volta gradual do osso às suas atividades, as trações normais à que está sujeito voltam a atuar e vão determinar a remodelação do calo ósseo. Como essas forças são as mesmas que atuaram durante o crescimento do osso, condicionando sua estrutura, a remodelação do calo irá reconstituir a estrutura que o osso possuía antes da fratura. Pouco a pouco o tecido ósseo primário do calo vai sendo reabsorvido e substituído por tecido ósseo lamelar, até que a estrutura que o osso apresentava antes da fratura seja totalmente refeita. JUNQUEIRA (1985)

Em crianças, esse processo é bem rápido, realizando-se em poucos dias. Em pessoas idosas, ele é muito lento, às vezes não ocorre sendo necessário empregar outras formas de tratamento como a colocação de pinos ou parafusos; este tipo de tratamento também pode ser empregado em casos graves. TOMITA (1999)

II.3.3 – Processo de Cura de Fratura e Propriedade Piezoelétrica do Osso

No tratamento da fratura óssea, é óbvio que a condição dos fragmentos de fratura faz um importante papel na formação do calo ósseo. Recentemente, foi observado que um calo apareceu somente por causa da fratura. Küntcher e outros, contudo, provaram há vários anos atrás que a formação do calo poderia ser induzida por estímulo mecânico, térmico ou químico. Este fenômeno é conhecido como “calo sem fratura”, YASUDA (1977). MAATZ (1951) provou que semelhante formação de calo poderia também ser causada por tensão aplicada ao osso com uma mola inserida dentro da medula óssea de tibia canina. Seu método tem sido aplicado clinicamente no tratamento de fraturas.

Como afirmado acima, um calo será formado quando energia mecânica é aplicada ao osso. Aparentemente, portanto, o metabolismo das células ósseas é afetado pela energia mecânica, e a formação do calo periostal (periósteo) está relacionada com o metabolismo. Eletrofisiologicamente, pode ser dito que as áreas ativas no osso *in vivo* sempre produz eletricidade. Isto é, um calo deve exibir atividade elétrica. Este fenômeno foi confirmado por aplicar tensão mecânica ao osso. Foi produzido um sinal elétrico que tinha a mesma forma ao do sinal mecânico. Este experimento mostrou que o osso tensionado produziu eletricidade e foi denominado “piezoeletricidade do osso” (Piezoeletriadade é a capacidade de converter energia mecânica em energia elétrica). O fenômeno foi observado em osso vivo e morto. Além disso, a mesma piezoeletricidade é encontrada em osso descalcificado.

Estas constatações foram primeiramente relatadas como “piezoeletricidade do osso” em 1953. Os experimentos quantitativos da piezoeletricidade no osso e tendão foram publicadas mais tarde em colaboração com FUKADA (1957). A magnitude da piezoeletricidade registrada na tíbia humana enquanto se caminha foi encontrada ser aproximadamente de 300 microvolts. O mecanismo da piezoeletridade óssea relacionada às fibras colágenas foi relatado em 1957. As propriedades piezoelétricas de vários tipos de substâncias biológicas incluindo o colágeno e outras proteínas foram investigadas com detalhe por FUKADA (1964).

Falando de uma forma geral, as regiões ativas de tecido são eletricamente negativas comparadas com as regiões não ativas. Na proliferação do tecido ósseo depois de uma fratura, à parte de crescimento do osso mostra metabolismo ativo e foi encontrada ser negativamente carregada. Este potencial negativo produz uma corrente elétrica do tecido vizinho. Esta corrente elétrica tão bem quanto o estímulo mecânico produzido pelos músculos fazem um importante papel na proliferação do osso. YASUDA (1977)

Os dados mecânicos e eletrofisiológicos foram determinados em relação à formação do calo. A relação deste fenômeno pode ser ilustrada como a seguir:

Energia Mecânica → Eletricidade → Calo

A maior dificuldade na recuperação de pacientes com fraturas reside justamente na falta de forças deformantes sobre o osso, devido ao repouso e as imobilizações inevitáveis durante o tratamento. Reduzindo desta forma, a atividade eletromecânica do osso, a osteogênese que conseqüentemente dificulta o processo de reabilitação.

A energia mecânica é parcialmente convertida em energia elétrica, a qual estimula o tecido ósseo. Portanto, pode-se concluir que a formação do calo ósseo está relacionada a estímulos elétricos. Se isto é verdadeiro, pode ser possível que somente corrente elétrica pode iniciar a proliferação óssea sem estímulo mecânico. Para provar isto, YASUDA (1977) realizou experimentos e constatou que o calo forma primeiro no pólo negativo e cresce em direção ao pólo positivo. Assim, a direção do crescimento do calo ósseo pode ser controlada por uma corrente elétrica, e um dielétrico pode levar a formação de calo,

propondo que o mecanismo físico do crescimento do osso é dirigido por parâmetros elétricos, embora os aspectos bioquímicos desses processos ainda não foram determinados.

II.4 – BIOMATERIAIS: SOLUÇÃO PARA O TRAUMA ÓSSEO

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

Neste contexto, eletroestimulação da osteogênese tem sido amplamente investigada nos últimos anos, revelando resultados satisfatórios, CHRODER (1987), BEHARI (1991), AUSTUMIAN (1991) e ZORLU (1998). A eletroestimulação com ultra-som de baixa frequência tem-se mostrado eficiente no tratamento de pseudoartrose e osteoporose. O sucesso de tratamentos por indução da osteogênese é devido a substituição da parte lesada por tecido ósseo natural e, portanto, sem problemas de compatibilidade. No caso de osteoporose a eletroestimulação por ultra-som de baixa intensidade, reabilita funções orgânicas perdidas no envelhecimento. A osteoporose, nos últimos tempos, tem aparecido como um grande problema de saúde pública, devido ao decréscimo da expectativa de vida em pacientes com esta enfermidade.

Nesta área da medicina ortopédica, os metais têm sido intensamente utilizados na maioria dos implantes ortopédicos que suportam grandes cargas, PARK (1987), entretanto vários problemas relacionados com a corrosão destes materiais no corpo humano são relatados. Próteses que substituam quadris lesados feitas de titânio com cabeças de alumina ou zircônia têm sido amplamente utilizadas no mundo todo, HENCH (1991).

Aproximadamente meio milhão destes tipos de próteses já foram implantadas e este número aumenta na taxa de 100.000 por ano, BONFIELD (1995). Na busca por próteses bioativas, melhoramentos de materiais baseados em hidroxiapatita têm despertado inúmeras pesquisas, SUCHANEK (1998). Vários recobrimentos de hidroxiapatita em ligas de titânio (coatings) estão sendo utilizados na restauração óssea em hospitais do mundo todo. SUCHANEK (1998) e NONAMI (1998)

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

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

II.5 – REAÇÃO DO ORGANISMO AOS IMPLANTES

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

II.5.1 – Reação Celular ao Implante

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

Uma típica resposta tissular é primeiramente o surgimento de leucócitos polinucleados na região do implante, e posteriormente a presença de macrófagos. No entanto, caso o implante seja quimicamente ou fisicamente inerte ao tecido, pode não haver a presença de tais células gigantes. Ao invés disto, uma fina camada de colágeno encapsula o implante. Quando o implante é quimicamente ou fisicamente irritante para o tecido suprajacente, ocorre então a inflamação local (aguda ou crônica), que atrasa o processo normal de recuperação.

Em geral é muito difícil avaliar a resposta tissular em relação aos implantes, devido à ampla variação no protocolo de experimentação. O grau de resposta tissular varia de acordo com as naturezas físicas e químicas do implante, BLACK (1981). A maioria dos metais provoca severas reações tissulares, devido à habilidade dos metais em relação a reações de oxidação (metal oxidado – estado energético mais baixo). As cerâmicas, tais como TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e $BaTiO_3$, provocam reações tissulares mínimas – formação de uma camada encapsulando o implante.

Os polímeros são considerados inertes aos tecidos, mas por outro lado a presença de monômeros podem invocar reações tissulares adversas. Portanto, de certa forma, o grau de polimerização está relacionado com a resposta tissular. Em um polímero, a presença de moléculas poliméricas de diferentes tamanhos pode favorecer a lixiviação do polímero, gerando moléculas hábeis, desencadeando respostas tissulares adversas. Por exemplo, o polímero politetrafluoretileno (Teflon®) é inerte ao tecido na forma de “bulk”, enquanto que o pó desperta severas reações tissulares.

II.5.2 – Efeitos Sistêmicos

Efeitos sistêmicos causados por implantes têm sido documentados em todo mundo. Por exemplo, o cimento ósseo de poli(metilmetacrilato) aplicado em hastes femurais tem

provocado abaixamento significativo da pressão sangüínea. Também existem preocupações a respeito das suturas absorvíveis pelo organismo e adesivos cirúrgicos.

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

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

II.6 – POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

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

II.6.1 – A Estrutura Molecular e Cristalina

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) pode ser produzido pela polimerização do radical livre de 1, 1-difluoroeteno, um monômero sintetizado do acetileno ou cloreto de vinila via 1-cloro-1, 1-difluoroetano, WANG (1988). Geralmente o PVDF é obtido em formas de grãos e posteriormente processado na forma de filmes finos de diversas espessuras (desde alguns até centenas de micra). Além do PVDF, vários copolímeros do vinilideno de flúor (VDF) têm sido sintetizados. Os mais comuns são os copolímeros com fluoreto de vinila, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno e hexafluoroisobutileno.

O PVDF tem como unidade básica o monômero $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ que se repete, dando origem as cadeias macromoleculares com ligações químicas do tipo cabeça-cabeça (“head-to-head”), as quais são da forma $-\text{CH}_2(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ ou cauda-cauda (“tail-to-tail”) $-\text{CF}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{CF}_2-$. Ele é um polímero semicristalino, ou seja, aproximadamente 50% cristalino e 50% amorfo e geralmente se cristaliza com estrutura esferulítica., LUONGO (1972). Os esferulitos são compostos por lamelas, que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum. As lamelas alternam material cristalino e amorfo. A figura 2.3 mostra a estrutura esferulítica e no destaque duas lamelas. As lamelas (espessura de 10-20 nm) são compostas por macromoléculas $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ com comprimento da ordem de 100 vezes o da espessura das lamelas.

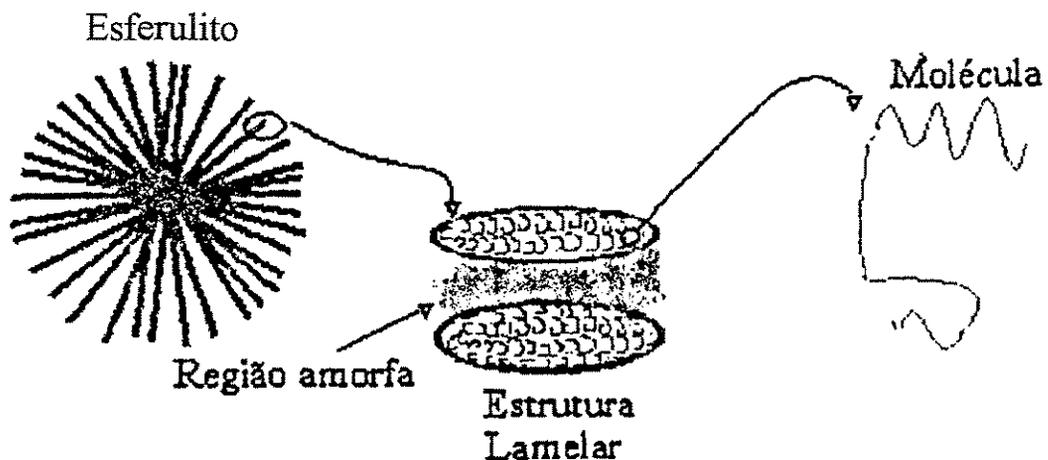


Figura 2.3 – Diagrama esquemático da estrutura esferulítica e a direção do crescimento radial das lamelas.

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas se referem ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia, os quais podem ser mudados por rotações das ligações químicas. As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são: a conformação trans (T), a conformação gauche (G) e a conformação gauche⁻ (\bar{G}), as quais são representadas na figura 4 (a). E as conformações estáveis para as cadeias de PVDF estão na figura 4 (b).

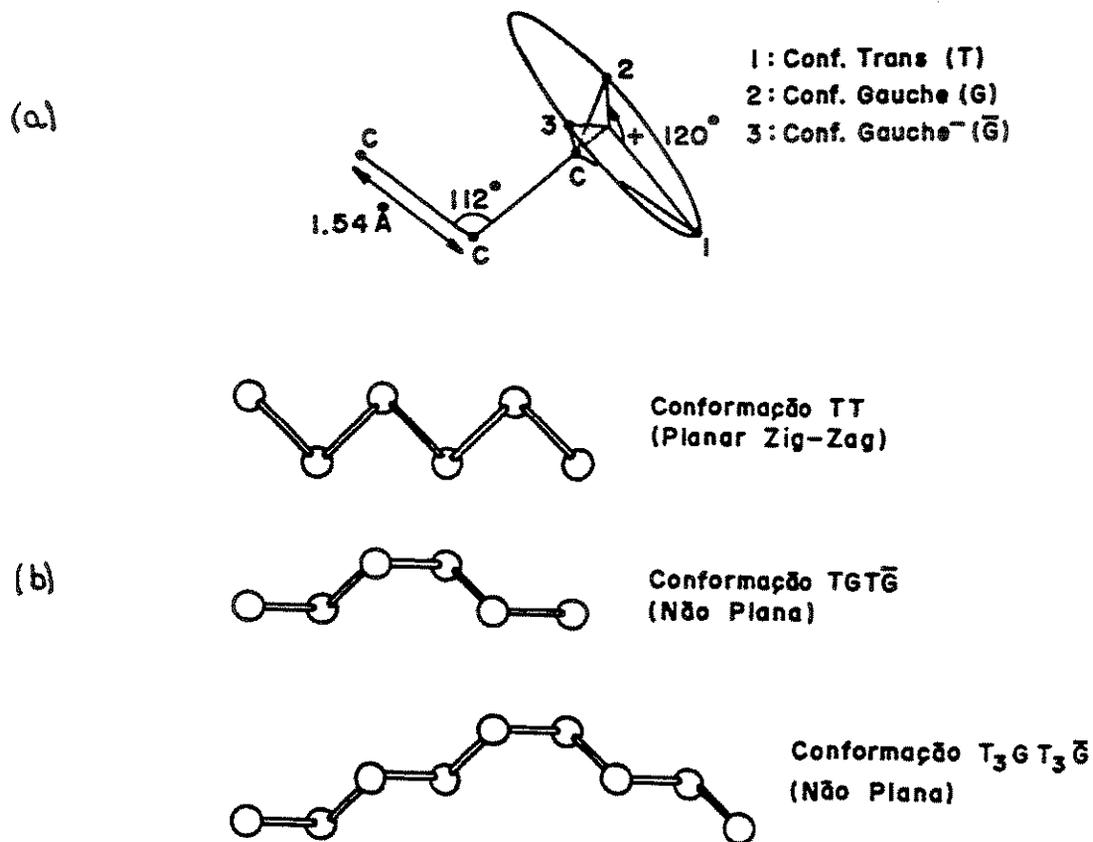


Figura 2.4 – (a) Possíveis conformações estáveis para as ligações carbono-carbono e em (b) as conformações estáveis das cadeias de PVDF. SINÉZIO (1990)

Como visto, pode-se produzir uma variedade de formas de PVDF, e a partir da década de 70 houve a corrida para identificar suas diversas estruturas. Apresenta-se a seguir as formas mais importantes encontradas para o PVDF.

II.6.2 – Fase α (Forma II)

Esta é a fase mais comum para o PVDF, sendo normalmente obtida pela cristalização após a fusão e resfriamento do material. A estrutura desta fase foi determinada por BACHMAN e LANDO (1981), e é mostrada na figura 2.5. Sua célula unitária é ortorrômbica e classificada no grupo espacial P2cm, com os parâmetros dados por:

$$a = 4,96 \text{ \AA}$$

$$b = 9,64 \text{ \AA}$$

$$c = 4,62 \text{ \AA}$$

A célula unitária é composta por duas cadeias cujos momentos de dipolos normais a “c” são antiparalelos, fazendo com que a fase α seja não polar. A densidade média cristalina da célula unitária é $1,92 \text{ g/cm}^3$ e a temperatura de fusão é de 170°C . HASEGAWA (1972)

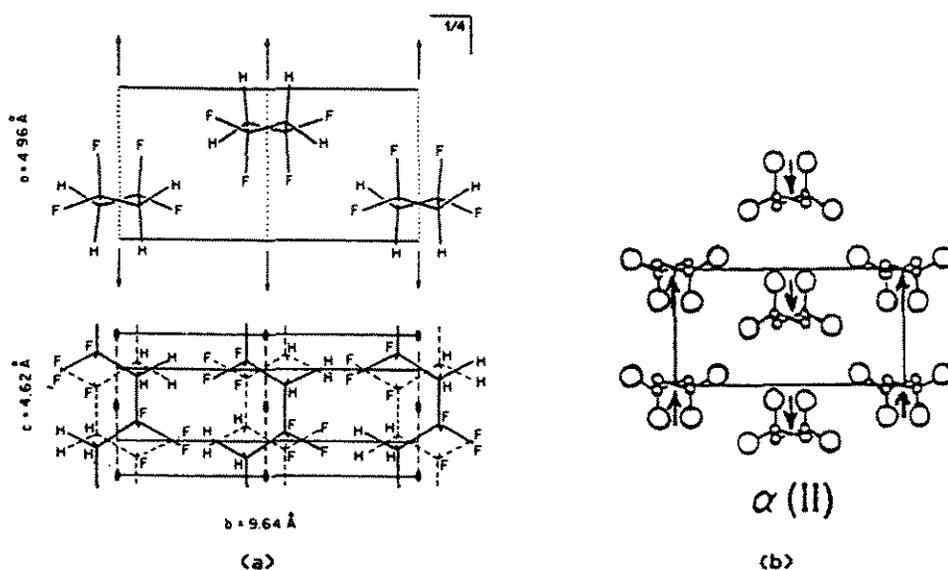


Figura 2.5 – Célula unitária do α -PVDF: (a) estrutura determinada por BACHMAN e LANDO (1981) e (b) projeção no plano “ab” e as setas indicam os momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.

II.6.3 – Fase β (Forma I)

Esta é a fase mais importante do PVDF, por ser altamente polar, apresenta características piezoelétricas e piroelétricas, o que a torna exclusivamente usada nas aplicações comerciais. Sua estrutura é menos complicada que a da fase α e foi determinada por GAL’PERIN et al. (1965). A célula unitária da fase β , representada na figura 2.6, contém duas cadeias em simetria ortorrômbica com constantes de rede:

$$a = 8,58 \text{ \AA}$$

$$b = 4,91 \text{ \AA}$$

$$c = 2,56 \text{ \AA}$$

e pertence ao grupo espacial $Cm2m$. Nesta fase β , a cadeia do polímero tem conformação planar zig-zag, resultando em momentos de dipolos com valores elevados (7×10^{-28} C.cm) e essencialmente normais à cadeia, HASEGAWA (1972). A densidade para a fase β é de $1,97 \text{ g/cm}^3$ e a temperatura de fusão, segundo MATSUSHIGE e TAKEMURA (1980), é de 189°C para amostras não orientadas; para filmes orientados, a temperatura de fusão depende da tensão; quando a contração é permitida, o filme β funde a 166°C , uma vez que, quando a amostra é reciclada, o ponto de fusão sobe para 186°C .

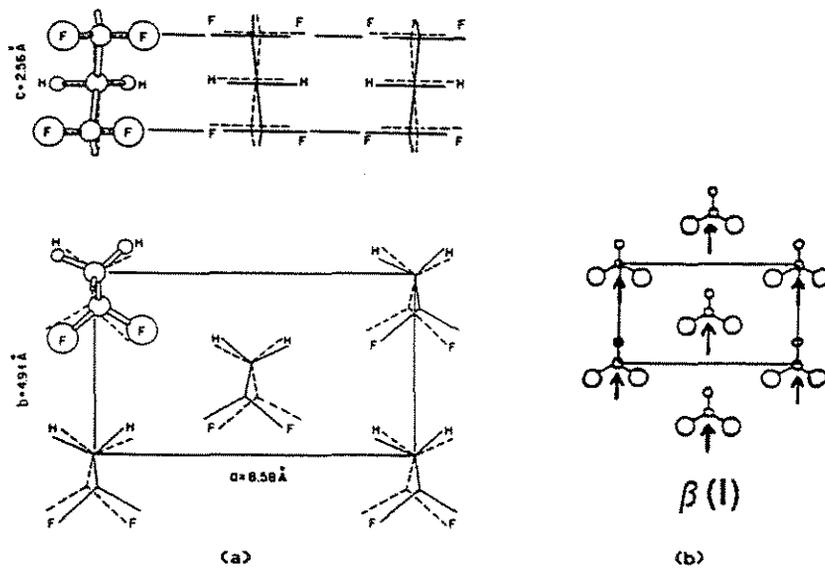


Figura 2.6 – β -PVDF em (a) célula unitária e (b) projeção no plano "ab", com as setas indicando a orientação dos dipolos na cadeia.

II.6.4 – Fase γ (Forma III)

Esta fase do PVDF pode ser muito semelhante a uma mistura das fases α e β , causou de certa maneira confusão nos pesquisadores da área. Em 1980, TAKAHASHI e TADOKORO mostraram que esta fase tem uma conformação classificada como $T_3G^+T_3G^-$.

Na estrutura da fase γ as cadeias são orientadas de maneira que os momentos de dipolos se somam e a célula unitária é polar, monoclínica, com dimensões:

$$a = 4,96 \text{ \AA}$$

$$b = 9,58 \text{ \AA}$$

$$c = 9,23 \text{ \AA}$$

$$\beta = 92,9^\circ$$

e pertence ao grupo espacial Cc. A figura 2.7 mostra a estrutura da fase γ . Sua densidade cristalina é $1,95 \text{ g/cm}^3$ e sua temperatura de fusão é de 190°C .

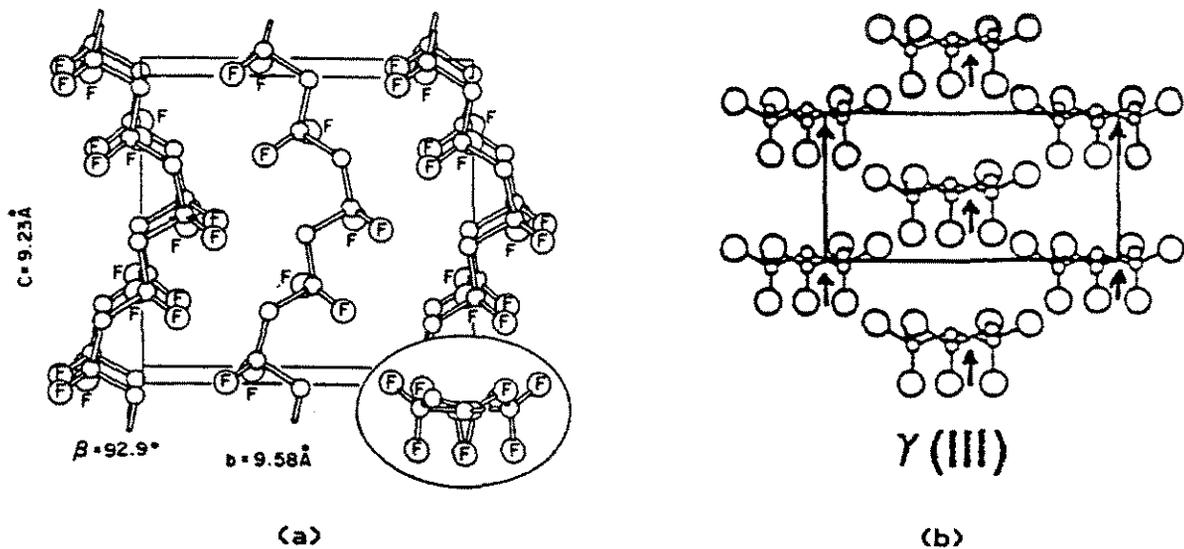


Figura 2.7 – Fase γ do PVDF em (a) célula unitária segundo TAKAHASHI e TADOKORO (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos dipolos na célula unitária.

II.6.5 – Fase δ (Forma IV)

A fase δ é também conhecida como versão polar da fase α . Ela pode ser obtida após a aplicação de um alto campo elétrico, maior que 1 MV/cm , na fase α , DAVIS e NAEGELE (1978). Resultando numa célula unitária com as mesmas dimensões e

conformações da fase α , porém as cadeias se arranjam de maneira diferente. Dentro da célula unitária os dipolos CF_2 não são mais opostos dois a dois, ocorre uma rotação de 180° em uma cadeia. BACHMANN et al (1980), determinaram que a célula unitária da fase δ é ortorrômbica e suas dimensões são:

$$a = 4,96 \text{ \AA}$$

$$b = 9,64 \text{ \AA}$$

$$c = 4,62 \text{ \AA}$$

e pertence ao grupo $P2_1cn$. A projeção nos planos “ab” e “bc” da célula unitária é mostrada na figura 2.8.

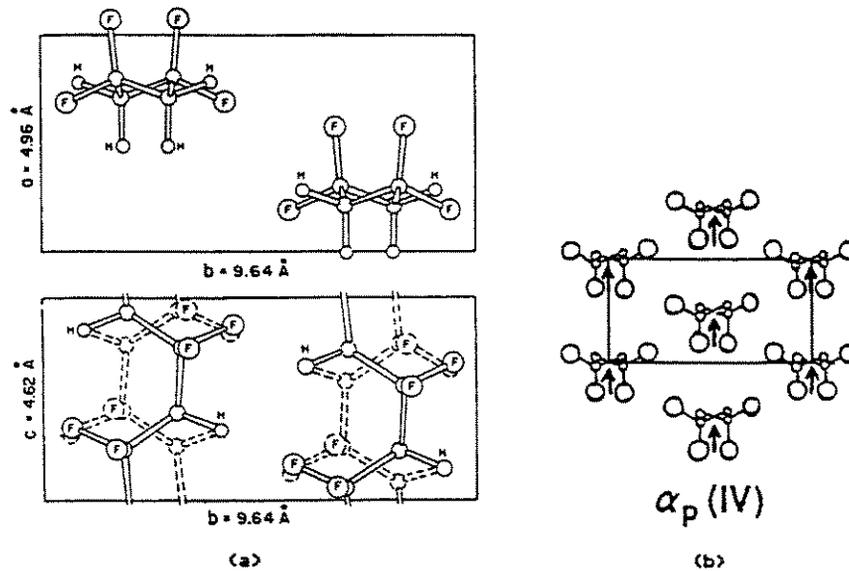


Figura 2.8 – Célula unitária da fase δ do PVDF em (a) projeção nos planos “ab” e “bc” segundo BACHMANN et al. (1980) e (b) projeção no plano “ab” com as setas indicando a direção dos momentos de dipolos perpendiculares ao eixo da cadeia.

II.6.6 – Procedimentos Usados na Conversão de uma Fase para Outra

De acordo com o que foi visto, o PVDF pode ser obtido em várias formas cristalinas. No entanto, é possível a partir de uma dada forma obter-se outra, utilizando-se determinados processos. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir da fase α por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes, ou também pela aplicação de campo elétrico alto. Apresenta-se, de maneira resumida, na figura 2.9 a variedade de processos para a cristalização e conversão entre as principais formas cristalinas do PVDF.

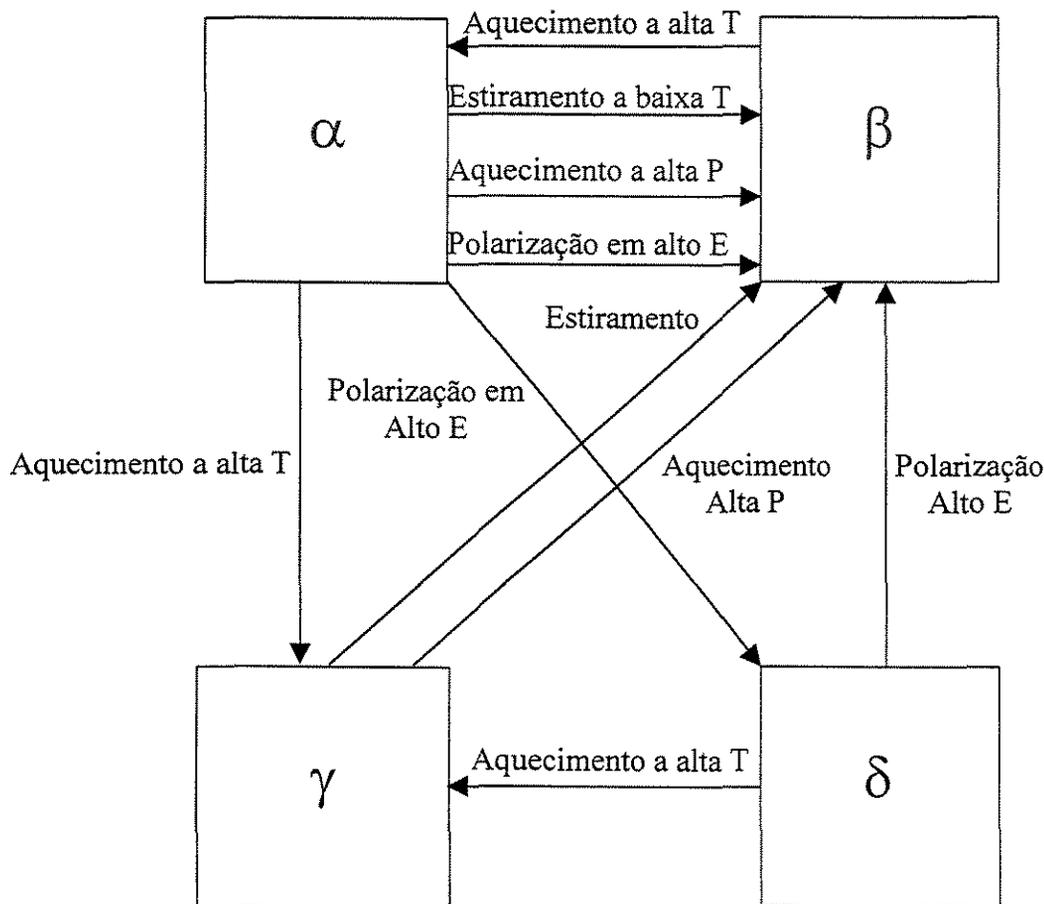


Figura 2.9 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF. (T, temperatura; P, pressão; E, campo elétrico). DAVIS et al. (1978).

II.6.7 - Processos de Obtenção de β -PVDF

Filmes de β -PVDF podem ser obtidos pelo processamento adequado da resina de PVDF. Os filmes devem apresentar características tecnologicamente importantes, tais como: espessura, homogeneidade e cristalinidade, que podem ser obtidas pela extrusão da resina, em filmes, ou pela técnica de espalhamento de solução de PVDF sobre um substrato.

A técnica de extrusão produz filmes bastante homogêneos e com considerável teor da fase β . No entanto, a técnica de extrusão de filmes é restrita a processos industriais, já que o processamento exige grandes quantidades da resina de PVDF. Adicionalmente as substâncias plastificantes adicionadas durante a extrusão, podem interferir no estudo do PVDF. GIMENES (2001)

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

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

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

Na pesquisa apresentada nesta dissertação, os filmes foram cristalizados através da técnica de espalhamento de solução de PVDF e PVDF/CaCO₃ sobre um substrato. Através

de trabalhos anteriores, sabe-se que ambas as fases α e β possuem praticamente os mesmos tamanho e distribuição de poros, logo, a quantidade de CaCO_3 que pode ser adicionada na matriz polimérica é praticamente a mesma para ambas as fases do PVDF. Sendo o objetivo do trabalho investigar a incorporação de CaCO_3 em PVDF, os filmes obtidos encontram-se predominantemente na fase α , devido a grande dificuldade de se obter a fase β através do processo utilizado, porém, para efeitos de aplicação deve-se utilizar o PVDF na forma β , pois sua propriedade piezoelétrica estimula a produção óssea.

II.6.8 - Comportamento Ferroelétrico

Piezoelasticidade e piroelasticidade são propriedades elétricas apresentadas por certos materiais, nos quais o elemento comum para ter estas propriedades é a falta de um centro de simetria na sua estrutura molecular. Geralmente os materiais ferroelétricos possuem estas propriedades.

Piezoelasticidade ou eletricidade por pressão é definida nos materiais como a variação na polarização causada pela aplicação de uma tensão mecânica. A piroelasticidade é definida como a variação na polarização elétrica, resultante de uma mudança na temperatura do material. CADY (1946)

Em 1969, KAWAI et al. verificaram que um filme de PVDF torna-se piezoelétrico quando submetido a estiramento mecânico e a ação de campo elétrico.

BERGMAN, NAKAMURA e WADA, em 1971 salientaram sobre a atividade piroelétrica e sobre as propriedades ópticas não lineares do PVDF. Em 1974, TAMURA et al., observaram a histerese do material, constituindo a primeira evidência da ferroelasticidade do PVDF. Porém, somente na década de 80 o material foi reconhecido como ferroelétrico através dos estudos realizados por FURUKAWA et al. (1980), que avaliaram o valor da polarização remanescente, observando que a polarização diminuía com o aumento da temperatura. No entanto, constatou-se para o PVDF puro a ausência da Temperatura Crítica, ou Temperatura de Curie, que é comum aos materiais ferroelétricos. A temperatura de Curie foi observada para os copolímeros do PVDF com trifluoretileno (TrFe). FURUKAWA (1980)

A ferroeletricidade (inversão de 180° da polarização permanente no material, quando lhe é aplicado um potencial adequado) ocorre no PVDF e seus copolímeros, sendo a estrutura polar uma condição para tal fato. SINÉZIO (1990)

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

II.6.9 – PVDF Aplicado na Área Médica

URBAN (1994) e LAROCHE (1995), avaliaram *in vivo* a biocompatibilidade e biodurabilidade de filamentos do polímero PVDF para utilização como linha de sutura em cirurgias cardiovasculares. A respeito da reação do tecido vascular durante os ensaios *in vivo* (cachorros), os autores observaram após 1 semana, a presença de algumas células macrófagas na região do implante. Após 2 semanas, o implante foi envolvido por colágeno e não se observou a presença de células infecciosas. Os autores não observaram o desenvolvimento excessivo de tecido fibroso durante 6 meses de implantação do PVDF, confirmando a biocompatibilidade e mínima reação tecidual induzida pelo material.

A formação induzida do calo ósseo por filme de β -PVDF foi reportada por SUZUKI (1969) e atribuída ao efeito piezoelétrico. Em recentes estudos FICAT (1988) confirmou as observações feitas por SUZUKI (1969) e observou através de micrografias eletrônicas que a diferenciação osteoblástica inicial e a formação da matriz colágena foram seguidas pelo acúmulo de cálcio (Ca) na mitocôndria; e que a calcinação da matriz processou com deposição de nódulos mineralizados e fusão destes para formar grandes massas calcinadas. Estas observações confirmam que filmes piezoelétricos de PVDF induzem a formação óssea.

O efeito piezoelétrico é produzido pelo curvamento rítmico do filme devido à contração dos músculos. Este simples mecanismo e o efeito indutivo benéfico reportados por estes trabalhos encorajou novos estudos no uso de sistemas piezoelétricos para promover osteogênese em seres humanos.

II.7 – CARBONATO DE CÁLCIO (CaCO₃)

Um grande número de minerais pertencem à classe dos carbonatos. Alguns estão amplamente dispersos como minerais simples ou associados com outros minerais. Eles são de particular valor econômico como tal ou em associações. TODOR (1976)

O carbonato de cálcio é o mais comum dos carbonatos naturais. Ele apresenta duas formas cristalinas, calcita [figura 2.10 (a)] e aragonita [figura 2.10 (b)]. A calcita é termodinamicamente mais estável à pressão e temperatura ambientes do que a aragonita, mas ambas têm estruturas cristalinas similares, onde os íons cálcio estão localizados próximos às mesmas posições reticulares, alternadas por camadas de carbono. A maior diferença entre estes pares polimórficos ocorre na organização e orientação do carbonato. A aragonita apresenta um empacotamento reticular mais denso e sob condições normais de temperatura, se cristaliza no sistema rômboico em forma de agulhas, sem se converter em cristais grandes e com tendência a formar aglomerados esferulíticos de alta porosidade. A calcita, por outro lado, se cristaliza em romboedros, formando grandes cristais, SUEOKA (1999). Sob certas condições, estas formas podem passar de uma para outra. Aragonita, que é instável com o tempo, transformará sua forma e passa para calcita; esta transformação se dá a temperaturas ordinárias sobre um longo período de tempo. A temperatura em que a aragonita se transforma em calcita não é certa, mas a taxa de transformação é conhecida aumentar com o aumento da temperatura. TODOR (1976)

Apesar de ainda não se saber o porquê, trabalhos realizados nesta linha de pesquisa têm mostrado que o CaCO₃ na forma cristalina da aragonita apresenta melhores resultados com relação a biocompatibilidade do que a calcita. Sendo assim, para efeitos de aplicação deve-se utilizar o CaCO₃ na forma cristalina da aragonita.

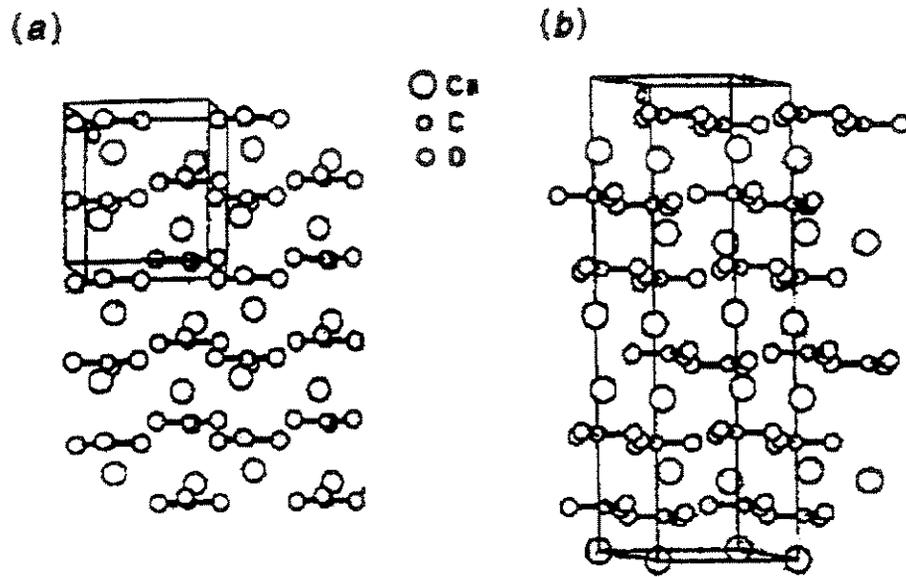


Figura 2.10 – Estruturas cristalinas do CaCO_3 : (a) Calcita e (b) Aragonita. WEINER (1997)

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – MATERIAIS

III.1.1 - Polímero

Utilizou-se o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) na forma de peletes como matriz polimérica na preparação dos compósitos do presente trabalho. O polímero PVDF utilizado encontra-se predominantemente na forma α .

Especificações do polímero PVDF:

- Fabricação: Atochem.
- Tipo: Florafon F4000 HD.
- Aparência: peletes circulares de cor branca.
- Diâmetro médio dos peletes: 3mm.

III.1.2 – Carbonato de Cálcio em pó

Empregou-se o carbonato de cálcio em pó como carga para obter filmes de PVDF/CaCO₃. O tipo polimórfico do CaCO₃ utilizado neste trabalho será caracterizado através de difração de raios-X e FTIR/ATR. Este material é do tipo comercial, devido ao objetivo da pesquisa ser de investigar a incorporação de CaCO₃ em PVDF e de como ocorre esta incorporação na matriz polimérica, no entanto, para efeitos de aplicação deve-se fazer uso do CaCO₃ biocompatível (alta pureza).

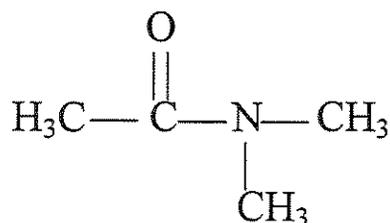
Especificações do carbonato de cálcio em pó utilizado:

- Fabricação: ECIBRA
- Carbonato de Cálcio (CaCO₃): 98%
- Carbonato de Magnésio (MgCO₃): 0,33%
- Peso Molecular: 100,09 g/mol.
- Insolúvel em HCl: 0,07%
- Alcalinidade (CaO): 0,03%
- pH: 8,0 – 10,0

- Umidade: 0,48%
- Resíduo em malha 325: 0,01%
- Alvura – ASTM D – 985: 97,6%.

III.1.3 – N,N – Dimetilacetamida (DMA)

Utiliza-se o N,N dimetilacetamida (DMA) para dissolver os peletes de PVDF e formar uma emulsão de carbonato de cálcio em pó. O DMA possui a seguinte fórmula molecular:



Especificação do N,N – dimetilacetamida:

- Fabricação: Vetec
- Aparência: clara
- Dosagem: mínima 99%
- Peso Molecular: 87,09 g/mol.

III.2 – MÉTODOS

III.2.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compósitos são preparados dissolvendo-se peletes de PVDF em DMA, em recipiente com agitação contínua e sob temperatura controlada em 100°C. Em um outro recipiente forma-se uma emulsão de CaCO₃ em DMA sem aquecimento, apenas com agitação. Após completa dissolução do PVDF, adiciona-se o CaCO₃, mantendo-se a temperatura e agitação até atingir a viscosidade necessária para espalhamento da mistura sobre uma placa de vidro. Em seguida, deixa-se secar no interior de uma estufa a 110°C por

4 horas para eliminar o solvente DMA. Obtendo-se assim filmes de PVDF/CaCO₃ com homogeneidade e flexibilidade nas proporções em peso de 100/00, 95/05, 85/15 e 70/30.

Com relação a preparação dos compósitos a seguinte observação deve ser feita: as porcentagens em peso aqui estudadas foram baseadas nos estudos realizados por CARDOSO em 2000, onde realizou a caracterização estrutural de compósitos PVDF/CaCO₃ nas proporções em peso de 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40. Neste estudo o autor verificou que os filmes de compósitos PVDF/CaCO₃ possuem boa homogeneidade, exceto aqueles na proporção em massa 60/40.

III.2.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

III.2.2.1 – Difração de Raios-X

Para análise das características estruturais das amostras fez-se um estudo de difração de raios-X utilizando-se um difratômetro de pó para amostras poli-cristalinas da marca PHILIPS, modelo X'PERT, pertencente ao Laboratório de Uso Comum da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, utilizando como fonte de radiação cobre K α ($\lambda=1,5406$ nm), com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, sendo a varredura feita no modo contínuo por passo com velocidade de 0,0333°/s e faixa de reflexão de 10° - 50°.

III.2.2.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Esta técnica é empregada para determinar os espectros relacionados com a caracterização estrutural do polímero PVDF, da carga CaCO₃ e do compósito PVDF/CaCO₃ nas diversas porcentagens em peso (95/05, 85/15 e 70/30).

Os espectrogramas de FTIR-ATR foram obtidos através de um espectrofotômetro SPECTRUM 2000 (Perkin Elmer) com faixa de operação de 7800-370 cm⁻¹, acessórios HATR com cristal de ZnSe (PVDF e PVDF/CaCO₃) e pastilha de KBr (CaCO₃), ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 cm⁻¹ e um total de 28 varreduras para cada espectrograma obtido.

III.2.2.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Técnica usada para estudar a estabilidade e degradação térmica dos materiais: polímero PVDF, da carga CaCO_3 e dos compósitos PVDF/ CaCO_3 nas diversas composições em peso.

As análises de TGA das amostras foram feitas pelo equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA – TA Instrument, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As amostras foram aquecidas em atmosfera inerte de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para faixa de temperatura de 0 a 800°C .

III.2.2.4 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Para complementar o estudo do comportamento térmico das amostras foram realizados ensaios de DSC no equipamento DSC 2920 Modulated DSC – TA Instrument, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e faixa de temperatura variando de -50 a 250°C , sob atmosfera inerte de N_2 .

III.2.2.5 – Microscopia Óptica

A morfologia superficial das amostras do polímero PVDF e dos compósitos PVDF/ CaCO_3 foram analisadas por microscopia óptica, através da técnica de transmissão com ampliação de 100 vezes. Foi utilizado um microscópio óptico da marca LEICA, modelo DMLM, com câmera de TV digital CE-N50, pertencente ao Laboratório de Uso Comum da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

III.2.2.6 – Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV)

Para auxiliar o estudo morfológico das amostras foram realizadas análises de microscopia eletrônica exploratória (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca LEO, modelo 440i, pertencente ao Laboratório de Uso Comum da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As amostras foram colocadas em suportes apropriados para microscopia eletrônica e recobertas por filme de ouro em

atmosfera de argônio, pelo processo de “sputtering” (POLARON SC7620 SPUTTER COATER), a fim de tornarem-se condutoras. O microscópio operou com tensão fixada em 20 kV e as estruturas foram registradas com ampliação de 4000 vezes.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

IV.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

IV.1.1.1 – Difração de Raios-X - PVDF

As formas estruturais do PVDF podem ser determinadas pela técnica de difração de raios-X. Através desta técnica, as fases cristalinas do PVDF (α , β , γ e δ) são mostradas pelos picos que aparecem nos difratogramas, sendo distinguidas pelos picos correspondentes a cada fase. A figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do filme de PVDF puro.

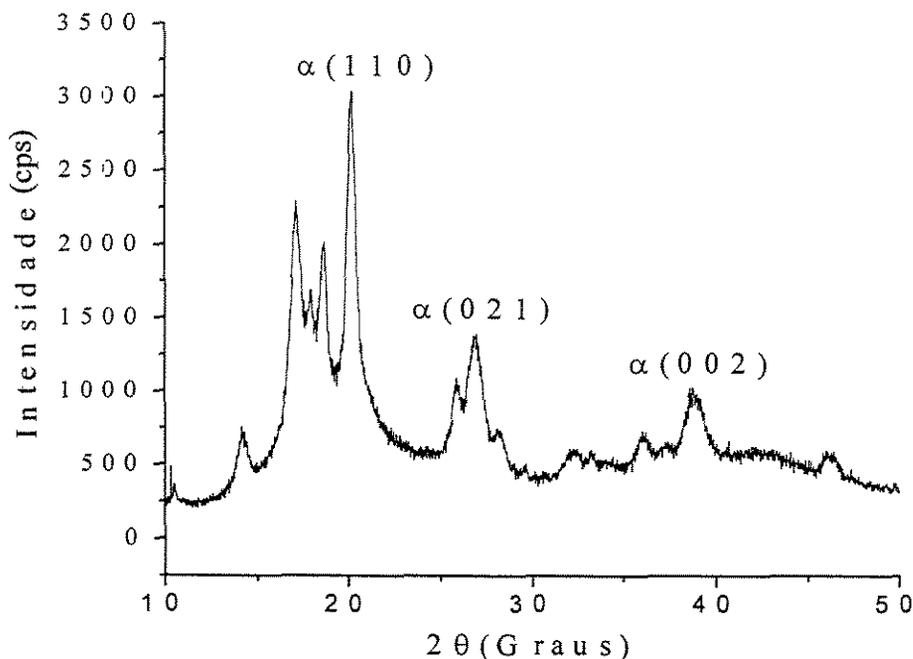


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X do filme de PVDF puro.

Difratogramas de raios-X para filme de PVDF puro, segundo LOVINGER (1982), mostram os picos referentes à fase α em 2θ iguais a 20° ; 27° e 40° , com planos correspondentes a $[(100), (020), (110), (021), (002)]$. Pela análise da figura 4.1, verifica-se que o difratograma do filme de PVDF puro confirma a fase α como a predominante, devido

os picos resultantes serem concordantes com os apresentados pela literatura citada anteriormente.

IV.1.1.2 – Difração de Raios-X - CaCO_3

Com esta técnica pode-se também determinar a estrutura cristalina do CaCO_3 . O difratograma é apresentado na figura 4.2(a). Para identificação foi utilizado um difratograma padrão de calcita (ficha JCPDS nº 5-586), que é apresentado na figura 4.2 (b), onde é apenas ilustrado à posição das raias, sem a altura relativa dos picos. Assim, pode-se verificar que o CaCO_3 utilizado neste trabalho possui uma estrutura cristalina do tipo calcita, com pico situado em 2θ igual a 30° . O padrão apresentado é originário de uma biblioteca informatizada JCPDS – Join Commitee on Powder Diffraction Standart, obtendo-se boa concordância entre eles.

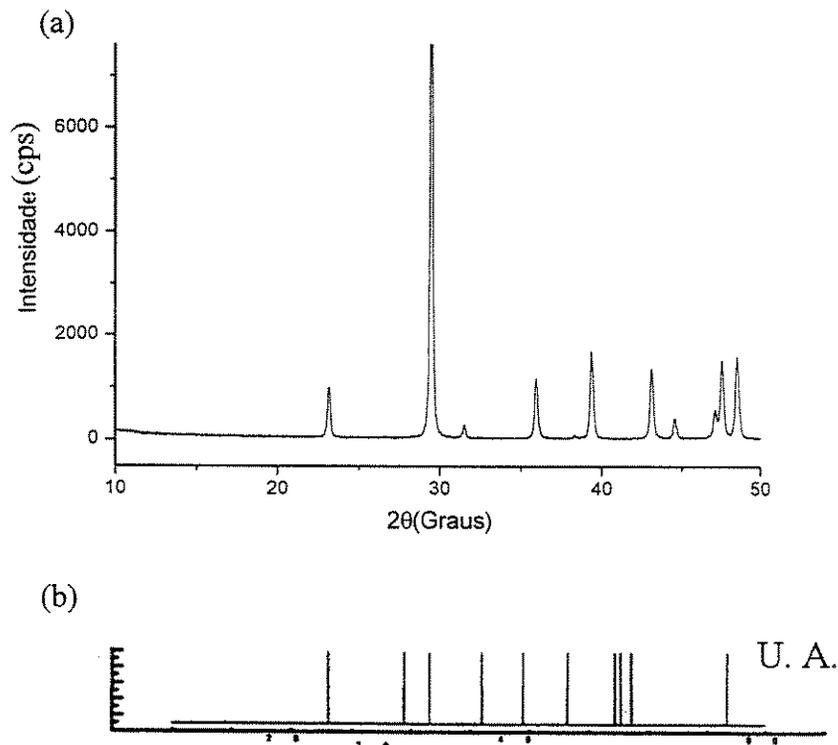


Figura 4.2 – Difratograma de raios-X do CaCO_3 (a) e padrão de difração para a calcita (b).

IV.1.1.3 – Difração de Raios-X – Compósitos

A figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X para os compósitos PVDF/CaCO₃ nas diversas porcentagens em peso (100/00, 95/05, 85/15, 70/30). Verifica-se que na presença do CaCO₃, a intensidade dos picos referentes ao PVDF diminui e para o compósito com maior porcentagem de CaCO₃ alguns picos desaparecem. Este comportamento ocorre devido o CaCO₃ ser muito mais cristalino do que o PVDF, assim no difratograma do compósito 70/30 observa-se um achatamento quase que total dos picos referentes ao polímero, devido ao CaCO₃ apresentar um pico muito mais intenso.

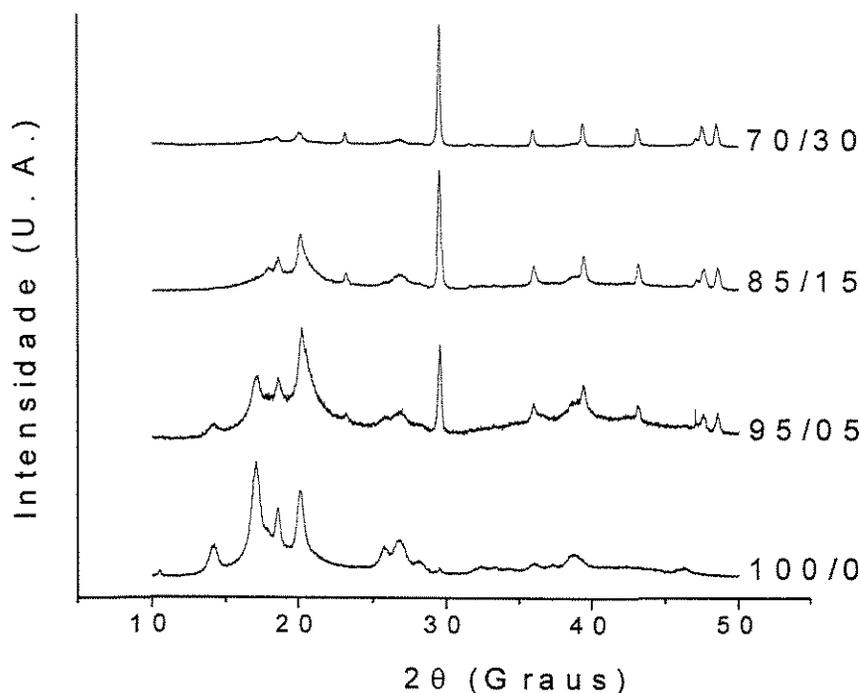


Figura 4.3 – Difratogramas de raios-X dos compósitos PVDF/CaCO₃ nas diversas porcentagens em peso: 100/00, 95/05, 85/15, 70/30.

IV.1.2 – ANÁLISES EM INFRA-VERMELHO

IV.1.2.1 – FTIR/ATR – PVDF e CaCO₃

A figura 4.4, transmitância (%) versus número de onda (cm⁻¹), mostra os espectrogramas de FTIR/ATR do PVDF e do CaCO₃. Observa-se da figura 4.4, o espectrograma referente ao polímero PVDF é compatível com o encontrado na literatura, com picos de absorção em 1390, 1230 e 1170 cm⁻¹, que são característicos da fase α do PVDF (LOVINGER, 1982). O pico em 880 cm⁻¹, apresentado na figura, é comum às fases α , β e γ , portanto, não pode ser usado igualmente para caracterizar a fase do polímero (GREGORIO, 1996). Da mesma figura identifica-se também, que o CaCO₃ utilizado é do tipo calcita, com banda e picos de absorção em 1429-1492, 879 e 706 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 1963). O espectrograma do CaCO₃ indica também a presença de água (1640 cm⁻¹) na amostra, devido o CaCO₃ ser bastante hidrocópico.

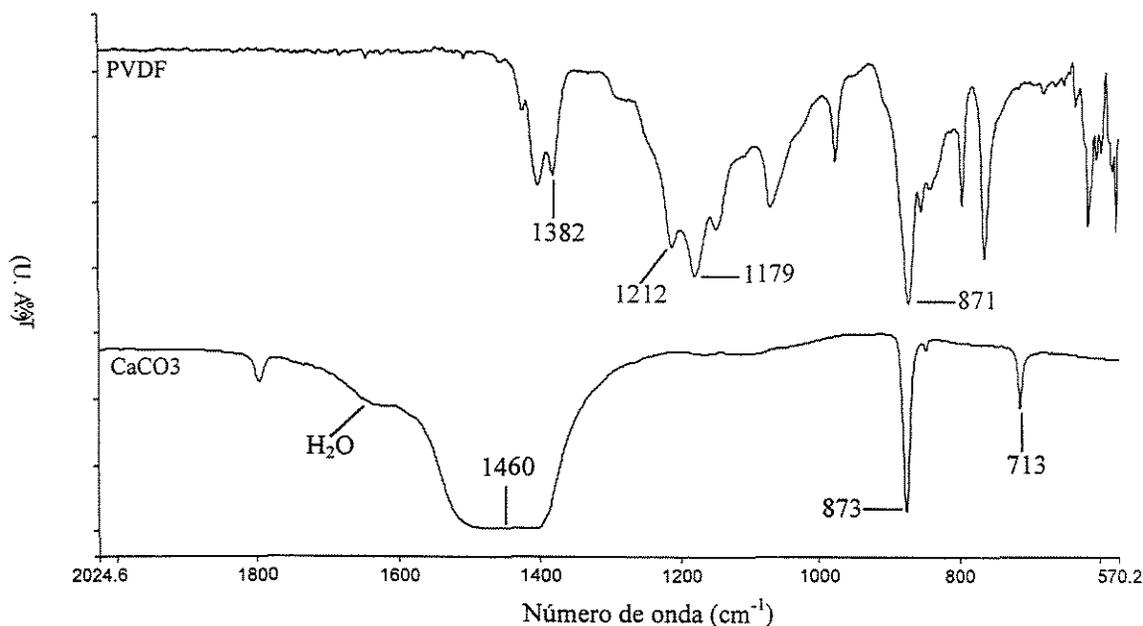


Figura 4.4 – Espectrogramas de FTIR/ATR para amostras de PVDF e de CaCO₃.

IV.1.2.2 – FTIR/ATR – PVDF e Compósitos

A figura 4.5, transmitância (%) versus número de onda (cm⁻¹), mostra os espectrogramas de FTIR/ATR das amostras de filmes de PVDF e de compósitos

PVDF/CaCO₃ nas diversas composições. Observa-se que ocorre uma predominância do polímero α -PVDF e que a intensidade dos picos de absorção, referentes a este polímero, diminui à medida que a concentração de CaCO₃ aumenta nos compósitos. Os resultados indicam que durante a cristalização da solução de PVDF, a adição da carga de CaCO₃ em pó para as porcentagens em peso estudadas, não altera a natureza da fase cristalina resultante. Para todos os compósitos o PVDF permaneceu predominantemente na fase α . Estes resultados são concordantes com aqueles encontrados no trabalho desenvolvido por GREGORIO em 1996, onde estudou o comportamento dielétrico de filmes finos de β -PVDF/PZT e β -PVDF/BaTiO₃ e também são concordantes com os resultados encontrados nas análises de difração de raios-X deste trabalho.

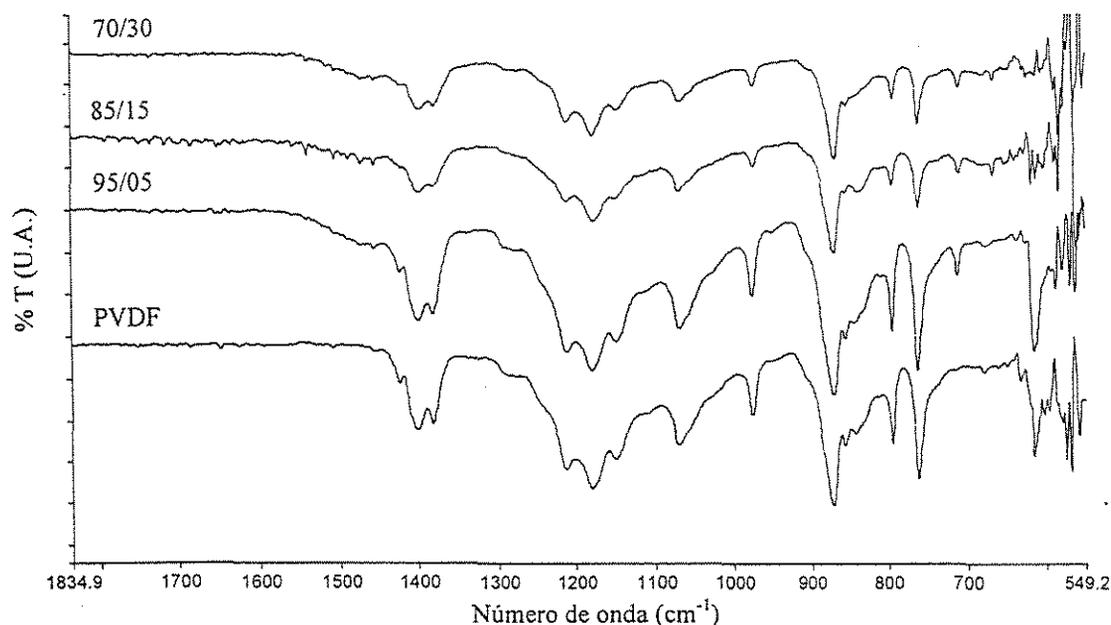


Figura 4.5 - Espectrogramas de FTIR/ATR das amostras de filmes de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO₃ nas diversas composições em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.

Observa-se também, o aparecimento do pico em 706 cm⁻¹ característicos do CaCO₃ e o aumento da intensidade deste pico com o aumento da porcentagem em peso da carga no material, RIBEIRO (2001). A banda de absorção entre 1600 e 1500 cm⁻¹ também indica a presença de CaCO₃ em PVDF, verificando-se que ocorre uma concordância entre as

composições em massa de 85/15 e 70/30, isto é, pode-se observar um aumento da concentração de CaCO_3 com a variação da porcentagem em peso desta carga na matriz polimérica. Já para a composição 95/05, na mesma região de absorção ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), observa-se uma discordância com relação às outras composições, pois esta composição apresenta uma concentração de CaCO_3 muito maior do que a esperada. Este comportamento pode estar relacionado a certos fatores:

1º) homogeneização inadequada, que ao realizar as análises de FTIR/ATR o aparelho detectou os resultados em uma região da amostra onde havia, possivelmente, uma elevada concentração de CaCO_3 .

2º) Presença de água na amostra, pois o CaCO_3 é bastante hidrocópico, ou então, devido a alta umidade relativa do ar no ambiente em que as análises foram realizadas.

Portanto, estes fatores podem ter influenciado nos resultados das análises.

IV.1.3 – ANÁLISES TÉRMICAS

IV.1.3.1 – Análise Termogravimétrica (TGA) – PVDF e CaCO_3

A figura 4.6 mostra o gráfico de perda em massa (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as amostras do polímero PVDF e CaCO_3 . De acordo com o gráfico, observa-se que o PVDF possui boa estabilidade até cerca de 400°C e após este valor sofre brusca degradação térmica, a qual, segundo ZULFIQAR (1994), pode estar relacionada com a formação de fluoreto de hidrogênio em quantidade apreciável junto com o monômero e pequenas quantidades de $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$.

Com relação ao CaCO_3 , observa-se que este possui estabilidade térmica até cerca de 600°C , sendo que acima deste valor sofre brusca degradação. Pode-se observar também que ocorre um leve declínio a partir de 100°C no termograma referente ao CaCO_3 , que possivelmente é devido a perda de água. Como dito anteriormente, o CaCO_3 é bastante hidrocópico.

A título de informação, segundo TODOR (1976), a calcita começa a se decompor ao redor de 675°C e a 950°C sua decomposição será completa. Estes valores da temperatura de decomposição são válidos somente quando os testes são realizados com espécie ou amostra minerais puras. Se a calcita está associada com outros minerais, sua temperatura de

decomposição será apreciavelmente mais baixa, dependendo da porcentagem de impurezas na mistura.

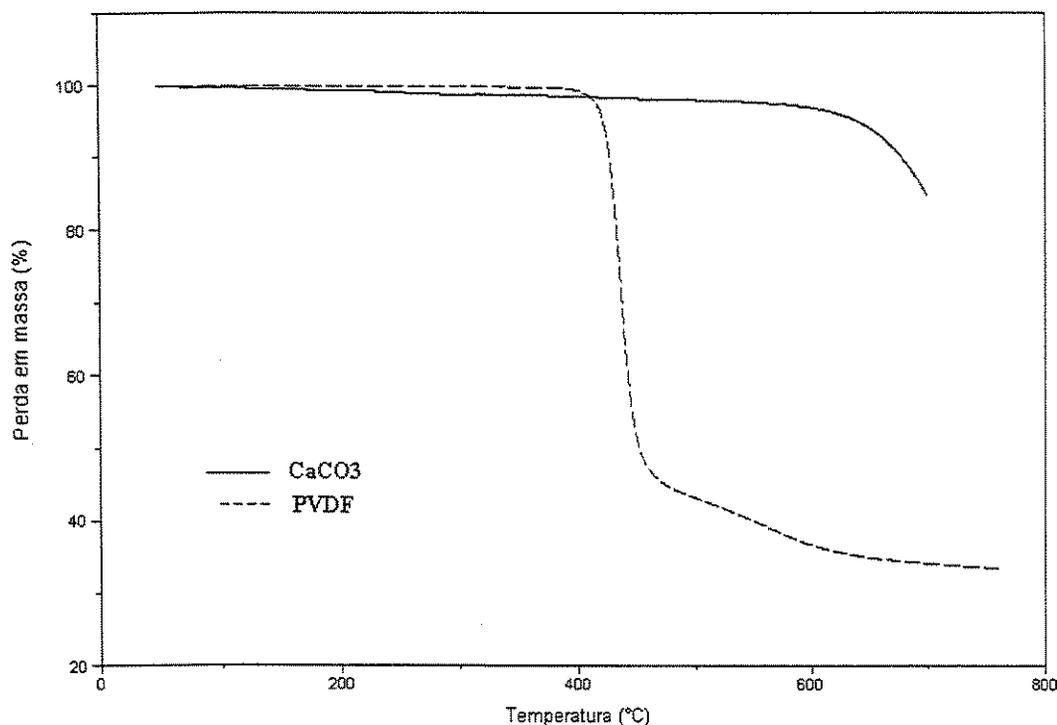


Figura 4.6 – Perda em massa (%) em função da temperatura para amostras do polímero PVDF e CaCO₃.

IV.1.3.2 – Análise Termogravimétrica (TGA) – Compósitos e PVDF

A figura 4.7 mostra os termogramas de TGA para as amostras dos compósitos PVDF/CaCO₃ e do polímero PVDF. Da figura 4.7, nota-se que, assim como no PVDF puro, os compósitos PVDF/CaCO₃ também apresentam boa estabilidade térmica até cerca de 400°C (com pouca perda em massa) e após este valor sofrem brusca degradação, com perda média em massa de até 56%, permanecendo um residual de 40% para as temperaturas entre 500 e 800°C. Nota-se também que a adição de CaCO₃ acarreta um pequeno deslocamento na temperatura da região de maior degradação dos compósitos, de 450 para 480°C. Isto ocorre devido ao CaCO₃ ser mais estável termicamente do que o PVDF, proporcionando

maior estabilidade térmica aos compósitos independentemente da quantidade de CaCO_3 adicionada. RIBEIRO (2001)

Com relação á parte residual, observa-se que os compósitos apresentam, proporcionalmente, maior perda em massa do que o polímero puro. Isto pode estar ocorrendo devido à produção de fluoreto de hidrogênio na decomposição do PVDF, podendo este produto da decomposição estar atacando o CaCO_3 e fazendo com que ocorra uma maior perda em massa por parte dos compósitos. Porém, são necessários estudos mais detalhados para que se possa confirmar tal fato.

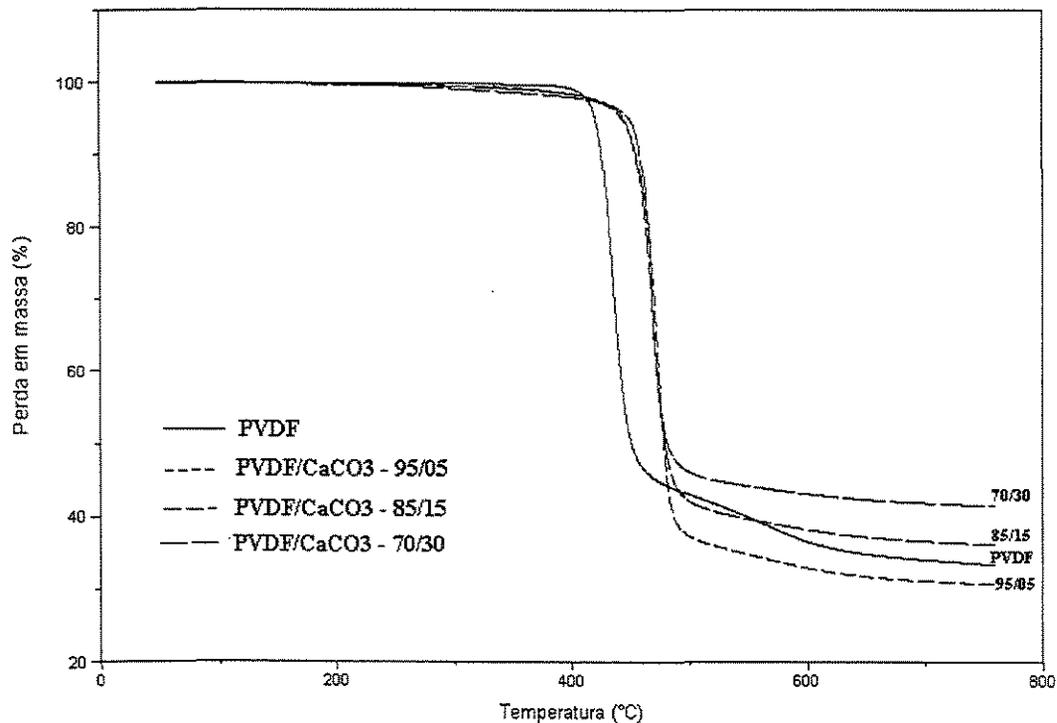


Figura 4.7 - Termogramas de TGA para as amostras do polímero PVDF e dos compósitos PVDF/ CaCO_3 nas diversas porcentagens em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.

IV.1.3.3 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) – PVDF e Compósitos

A figura 4.8 mostra o gráfico de fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) para amostras de filmes de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO₃ nas diversas composições estudadas. De acordo com o gráfico, observa-se que tanto para o PVDF quanto para os compósitos ocorre um pico de fusão endotérmico ao redor da temperatura de 170°C, comportamento este característico da fase α do PVDF (LOVINGER,1982), verificando-se assim que o CaCO₃ não influencia significativamente nas propriedades térmicas do PVDF. Nota-se também que, tanto o polímero PVDF quanto os compósitos praticamente não sofrem perda em massa após a fusão, confirmando a boa estabilidade térmica de ambos detectada pela análise termogravimétrica.

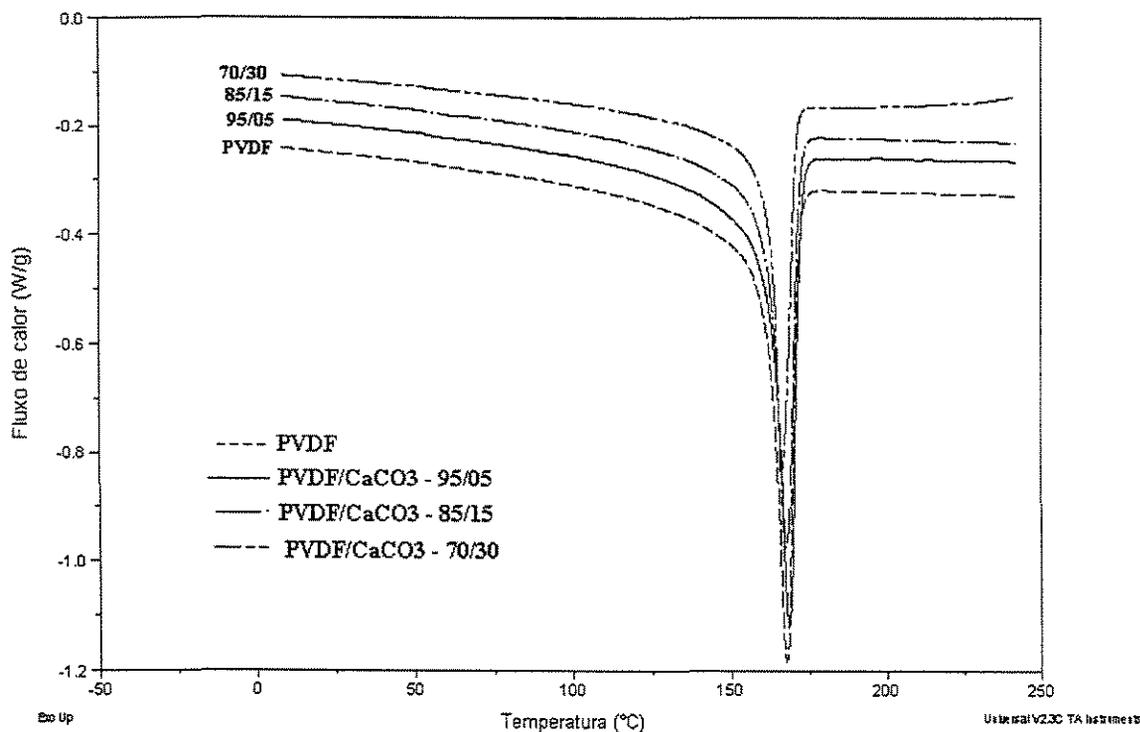


Figura 4.8 – Fluxo de calor em função da temperatura para amostras de filmes de PVDF e de compósitos PVDF/CaCO₃ nas diversas composições: 95/05, 85/15 e 70/30.

A tabela IV.1 mostra o cálculo da entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) da fase cristalina do α -PVDF. Mostra também o cálculo do grau de cristalinidade (χ) do polímero, através da equação utilizada por LIU (1997).

De acordo com SHELDON (1982), a carga constituinte de um compósito polimérico pode agir como agente nucleante da cristalização (ou em casos raros, como agente anti-nucleante) afetando o tamanho ou a perfeição do cristal do polímero. Na prática, a eficácia nucleante alcança um máximo para concentrações não muito acima de 1%.

Verifica-se da tabela IV.1, que o CaCO_3 funciona como agente nucleante para os compósitos com porcentagens de 95/05 e 85/15 e para o compósito com porcentagem de 70/30, o CaCO_3 funciona como agente anti-nucleante da cristalização. Isto pode estar acontecendo devido o CaCO_3 estar ocupando todo o volume livre da matriz polimérica, não sobrando espaço suficiente para que os cristais do PVDF cresçam perfeitamente, causando assim uma diminuição no valor do $\Delta H_{\text{fusão}}$ do polímero. Verifica-se também que o compósito PVDF/ CaCO_3 85/15 é o que apresenta maior grau de cristalinidade (45,78%). Isto significa que, dentre as porcentagens estudadas, na composição 85/15 a eficácia nucleante do CaCO_3 é maior.

Tabela IV.1 – Cálculo da entalpia de fusão ($\Delta H_{\text{fusão}}$) e do grau de cristalinidade (χ) dos compósitos PVDF/ CaCO_3 nas diversas porcentagens em peso.

PVDF/ CaCO_3	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)	$\chi = \frac{\Delta H_f}{W\Delta H_f^0} \times 100(\%)$	Temperatura (°C)
100/00	32	35	168
95/05	33	38	167
85/15	35	45	167
70/30	26	41	166

- χ = grau de cristalinidade.
- $\Delta H_f = \Delta H_{\text{fusão}}$ experimental.
- W = quantidade de PVDF contida no compósito.
- $\Delta H_f^0 = \Delta H_{\text{fusão}}$ do PVDF 100% cristalino encontrado na literatura, que é igual a 90,4 Jg⁻¹, LIU (1997).

IV.1.4 – ANÁLISES MICROSCÓPICAS

IV.1.4.1 – Microscopia Óptica – PVDF e Compósitos

A figura 4.9 (a) apresenta o resultado de microscopia óptica, com ampliação de 100 vezes, para o polímero PVDF e as figuras 4.9 (b), (c), e (d), para os compósitos PVDF/CaCO₃ nas porcentagens em peso de 95/05, 85/15 e 70/30, respectivamente.

Da figura 4.9 (a) observa-se que o filme de PVDF apresenta uma estrutura globular com grande porosidade entre os glóbulos e das figuras 4.9 (b), (c) e (d), para os compósitos PVDF/CaCO₃, observa-se que o CaCO₃ envolve os glóbulos e preenche grande parte dos poros. Observa-se também, que para a porcentagem em peso de 70/30, a estrutura globular, anteriormente citada, não é mais visível, ou seja, o PVDF fica totalmente envolvido com CaCO₃, indicando saturação.

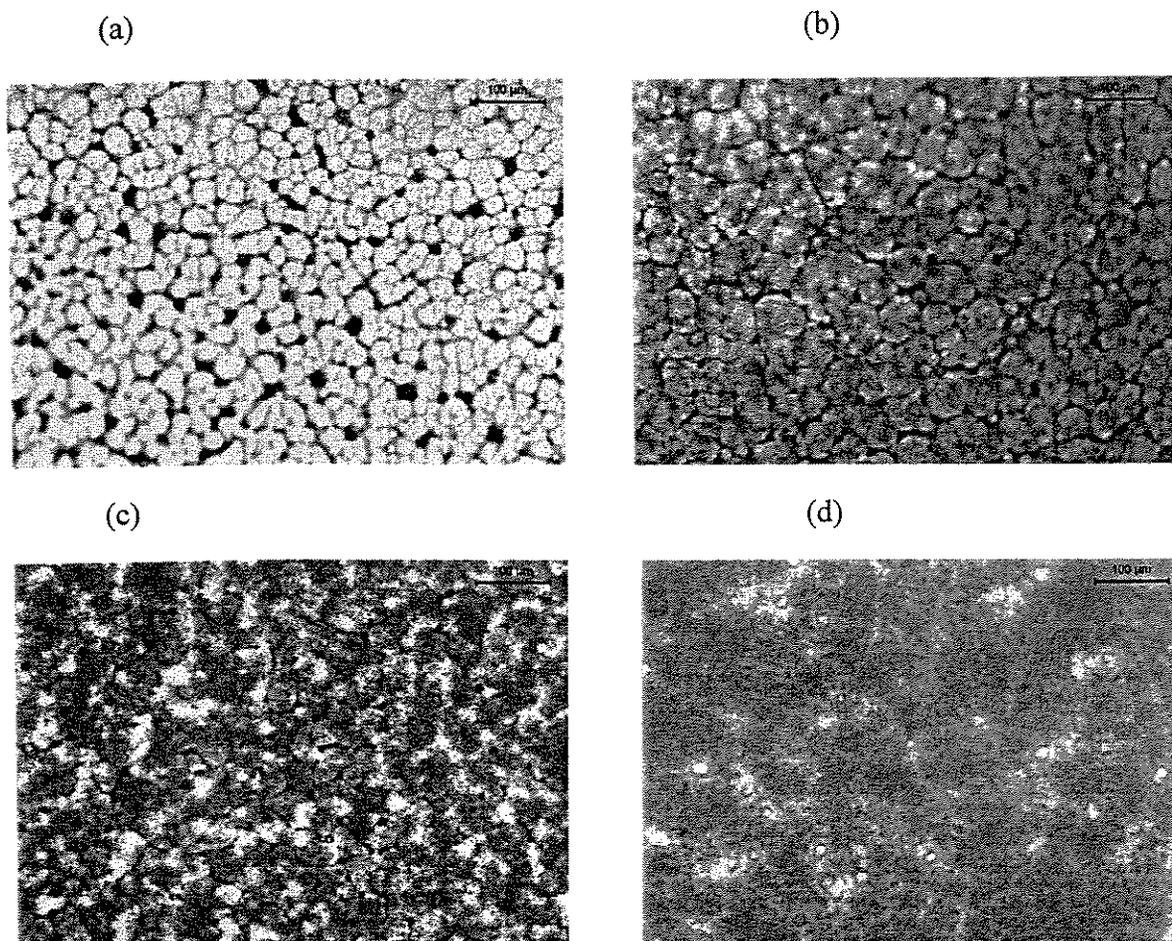


Figura 4.9 – Microscopia óptica para amostras de filme de PVDF (a) e de compósitos PVDF/CaCO₃ nas porcentagens em peso: 95/05 (b), 85/15 (c) e 70/30(d).

IV.1.4.2 – Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV) – PVDF e Compósitos

A figura 4.10 apresenta os resultados de microscopia eletrônica exploratória (SEM) com ampliação de 4000 vezes, para todos os compósitos PVDF/CaCO₃. Esta figura 4.10 confirma os resultados encontrados nas análises de microscopia óptica. Assim, observa-se a estrutura globular do PVDF, com grande porosidade e envolvido pelo CaCO₃, sendo que este preenche grande parte dos poros. Observa-se também que até uma certa porcentagem em peso o CaCO₃ age como elemento coadjuvante na formação da fase cristalina do

polímero, verificando através das micrografias, principalmente a do compósito 85/15, que ocorre a formação de esferulitos de menor tamanho, no entanto, em maior número. Este comportamento provavelmente acarreta um aumento no valor do $\Delta H_{\text{fusão}}$ e conseqüentemente no grau de cristalinidade. Da mesma figura pode-se observar também, para a composição 70/30, que o CaCO_3 ocupa todo o volume livre da matriz polimérica não permitindo o crescimento dos cristais do PVDF, o que acarreta uma diminuição no valor do $\Delta H_{\text{fusão}}$ e conseqüentemente no grau de cristalinidade do material, como visto nos resultados de DSC (tabela IV.2).

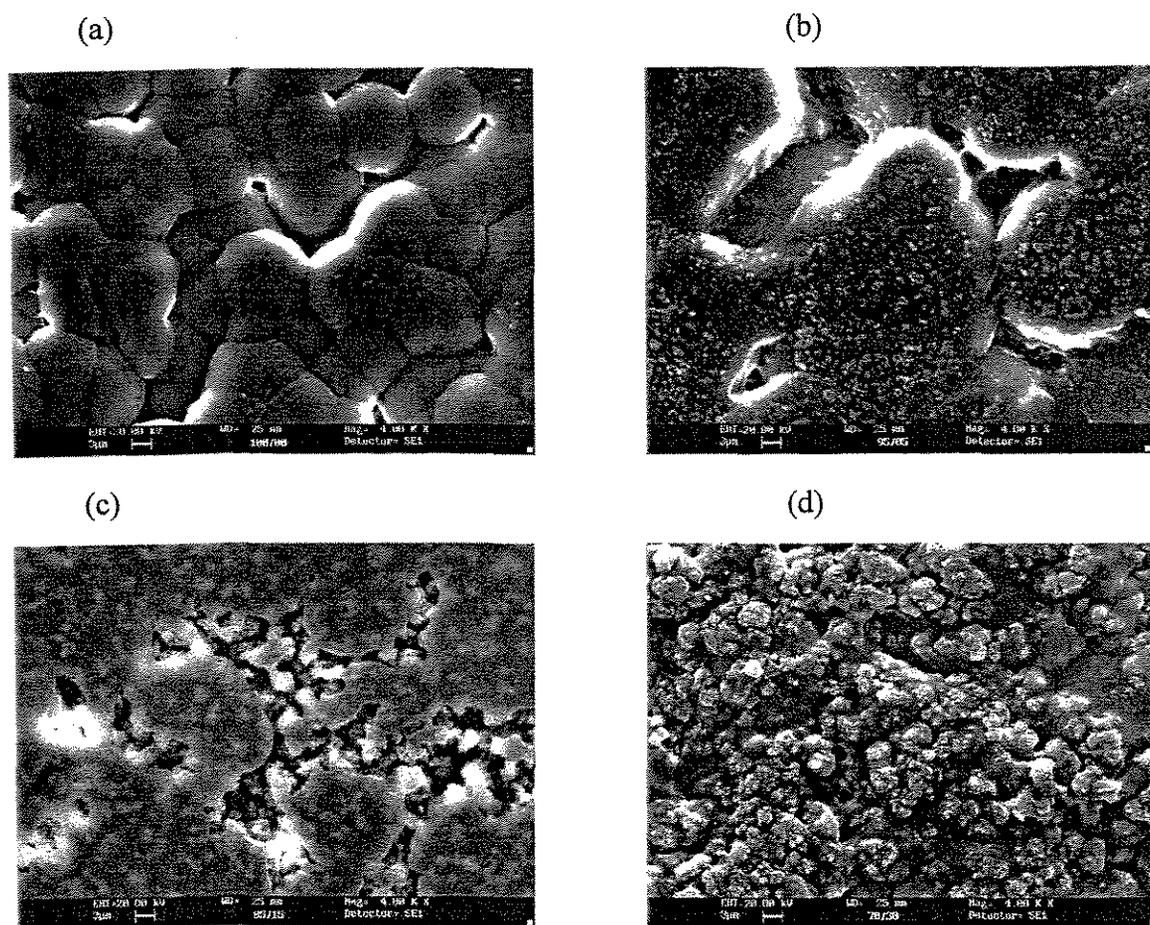


Figura 4.10 – Microscopia eletrônica exploratória (MEV), com ampliação de 4000 vezes, para os compósitos PVDF/CaCO₃: (a) 100/00, (b) 95/05, (c) 85/15 e (d) 70/30.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

V.1 - Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, referentes á caracterização, para diversas porcentagens em peso, de amostras de filmes de compósitos PVDF/CaCO₃, pode-se concluir que:

- A olho nu os compósitos PVDF/CaCO₃ obtidos mostram-se bastante homogêneos, flexíveis e resistentes ao manuseio.
- Os resultados das análises de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho indicam que, para todos os compósitos, o PVDF permanece predominantemente na fase α , isto é, a presença do CaCO₃ na matriz polimérica não altera a fase cristalina do polímero.
- A figura 4.7, referente ás análises térmicas de termogravimetria, mostra que os compósitos apresentam boa estabilidade térmica até cerca de 400°C, sendo esta uma boa estabilidade térmica para aplicações na medicina, porém o CaCO₃ deve ser o adequado e não o comercial como foi utilizado neste trabalho.
- As análises de DSC, figura 4.8, mostram que o CaCO₃ não influencia, significativamente, na temperatura de fusão do PVDF, pois independente da quantidade de CaCO₃ adicionada, a temperatura de fusão dos compósitos permaneceu praticamente a mesma à do polímero puro.
- De acordo com a tabela IV.2, que mostra o cálculo do $\Delta H_{\text{fusão}}$ e do grau de cristalinidade, verifica-se que dentre as concentrações estudadas, o compósito 85/15 foi o que apresentou maior valor de $\Delta H_{\text{fusão}}$ e maior grau de cristalinidade, indicando que nesta composição de 85/15 a eficácia nucleante do CaCO₃ é

maior, isto é, na composição de 85/15 o CaCO_3 facilita muito mais a cristalização do PVDF do que nas outras composições estudadas.

- As micrografias óptica e eletrônica dos compósitos revelam a estrutura globular do PVDF contendo grande porosidade e, também, o CaCO_3 envolvendo os glóbulos e preenchendo os poros. Mostrando, assim, que a incorporação do CaCO_3 ocorre nos poros do polímero e que o compósito 85/15 é o que apresenta melhor incorporação de CaCO_3 na matriz polimérica.

Finalizando, pode-se concluir que tais propriedades do material são adequadas para uso na área médica, especialmente como auxiliar na recuperação óssea. Neste caso, o compósito PVDF/ CaCO_3 ao ser implantado na região óssea lesada, o PVDF serve como suporte/reforço ao osso e o CaCO_3 será utilizado para a recomposição óssea local.

Desta forma, este trabalho colabora no entendimento sobre a incorporação de CaCO_3 e sua influência nas propriedades do polímero PVDF.

Capítulo VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar quantitativamente a concentração de CaCO_3 em PVDF, correlacionando os poros de PVDF com o tamanho de partículas - CaCO_3 .
- Investigar mecanismos para aumentar tamanho e/ou diâmetro de poros do polímero PVDF, possibilitando otimizar incorporação de CaCO_3 .
- Estudar a incorporação do CaCO_3 na fase β do PVDF e seus efeitos nas propriedades ferroelétricas do polímero.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUSTUMIAN, D., BERG, H. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, v.25, n.3, p.455, 1991.
- BACHMAN, M. A., LANDO, J. B. *Macromolecules*, v.14, p.40, 1981.
- BACHMANN, M., GORDON, W. L., WEINHOLD, S., LANDO, J. B. *J. Appl. Phys.*, v.51, p.5095, 1980.
- BEHARI, J. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, v.18, n.2, p.235, 1991.
- BERGMAN, J. G., JR. MCFEE, J. H., CRANE, G. R. Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride, *Applied. Physics. Letters*, v.18, n.5, p.203-208, 1971.
- BIBLIOTECA INFORMATIZADA JCPDS (Powder diffraction File – Joint Committee on Powder Diffraction Standards) – Publication SMA – 23, 1973.
- BLACK, J. In *Biological Performance of Materials*, Dekke, New York, 1981.
- BONFIELD, W. *Advances in Biomaterials, Biomaterials and Clinical Applications, Elsevier*, v.7, p.13, Amsterdam, 1987.
- BONFIELD, W., BEST, S., KRAJEWSKI, A., RAVAGLIOLI, A. In Proceedings of Fourth EuroCeramics, *Biomaterials*, v.8, p.3, 1995.
- BRUCK, S. D. In *Blood Compatible Synthetic Polymers: An Introduction*, Thomas, Springfield, Ill, 1974.
- CADY, W. G. *Piezoelectricity*, McGraw Hill Book Co., New York, London, 1946.
- CARDOSO, C. X., SINÉZIO, J. C. C., ALVES, N. Novos Compósitos PVDF/CaCO₃ – Caracterização Estrutural: *Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais (CBECIMAT)*, CD/Anais, dezembro de 2000.
- CARVALHO, T. L. L., TEOFILLO, J. M., ARAÚJO, C. A. C. A., BRENTGANI, L. G. *J. Biomed. Mat. Res.*, v.37, p.449, 1997.
- CASTALDINI, A., CAVALLINI, A., CAVALCOLI, D. In *Biological and Biomedical Performance of Biomaterials, Elsevier*, Amsterdam, v.7, p.517, 1987.
- CHRISTEL, P., MEUNIER, A., DORLOT, J. M., CROLET, J. M., WITVOET, J., SEDEL, L., BOUTIN, P. *Ann N. Y. Acad. Sci.*, v.523, p.234, 1988.

- CHRODER, H. A., DAMHOLT, V. V. *J. Bioelectricity*, v.6, n.2, p.189, 1987.
- DAVIS, G. T., MCKINNEY, J. E., BROADHURST, M. G., ROTH, S. C. Electric-field - induced phase – changes in poly(vinylidene fluoride), *Journal. of Applied Physics*, v.49, n.10, p.4998-5002, 1978.
- EVANS, S. L.; GREGSON, P. J. Composite technology in load-bearing orthopaedic implants, *Biomaterials*, v.19, p.1329-1342, 1998.
- FENG, J. Q., YUAN, N. P., ZHANG, X. D. *Biomaterials*, v.18, p.1531, 1997.
- FICAT, J. J., THIECHART, M., FICAT, P., LACABANNE, C., MICHERON, F., BAB, I. Piezoelectric Induction of Bone Formation: Ultrastructural Observations, *Medical Applications of Piezoelectric Polymers*. New York, London, Paris, Montreux, Tokyo, Melbourne: Gordon and Breach Science Publishers, p.265-268, 1988.
- FUKADA, E. and YASUDA, I. On the piezoelectric Effects of Bone, *J. Phys. Soc. Jap.*, v.12, p.1158, 1957
- FUKADA, E., YASUDA, I. Piezoelectric Effects in Collagen, *J. Appl. Physics Jpn*, v.3, p.117, 1964.
- FURUKAWA, T., DATE, M., FUKADA, E. *J. of Applied Physics*, v.51, n.2, p.1135-1141, 1980.
- FURUKAWA, T., DATE, M., FUKADA, E., TAJITSU, Y., CHIBA, A. *Jap. J. Applied Physics.*, v.19, n.2, p.L109-L112, 1980.
- GAL'PERIN, Y. L., STROGALIN, Y. V., MLENIK, M. P. *Vysikomol. Soed.*, v.7, p.933, 1965.
- GIMENES, ROSSANO. *Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas*. Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2001. 110 p. Dissertação (Mestrado).
- GREGORIO, R JR., CESTARI, M., BERNARDINO, F. E. Dielectric behaviour of thin films of β -PVDF/PZT and β -PVDF/BaTiO₃ composites. *Journal of Materials Science*, v.31, p.2925-2930, 1996.
- HASEGAWA, R., TAKAHASHI, Y., CHATANI, Y., TADOKORO, H. *Polym. J.*, v.3, p.600, 1972.

- HENCH, L. I., ENTHRIDGE, E. *Biomaterials: An Interfacial Approach*, Academic Press, New York, 1982.
- HENCH, L. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, p.1487, 1991.
- HENCH, L. L. Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.7, p.1705-1728, 1998.
- HSU, T. C., GEIL, P. H. *J. Mater. Sci.*, v.18, p.143, 1989.
- IKADA, Y., SHIKINAMI, Y., HARA, Y., TAGAWA, M., FUKADA, E. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.30, p.553, 1996.
- INDERHERBERGH, J. Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing. *Ferroelectrics*, v.115, p.295-302, June 1990.
- INOUE, K., OHGUSHI, H., YOSHIKAWA, T., OKUMURA, M., TAMAI, S., DOI, Y. In Bioceramics, *Proceeding of 5th International Symposium on Ceramics in Medicine*, Kyoto, Japan, v.5, p.125, 1992.
- ISHIDA, H., KUMAR, G., (Eds) *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Plenum Press, New York, 1985
- JUNQUEIRA, L. C., CARNEIRO, J. *Histologia Básica*. Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro-RJ, 6^o ed., 1985, 512 p.
- KAWAI, H. *Jpn. J. Applied Physics*, v.8, p.975, 1969.
- LAROCHE, G., MAROIS, Y., GUIDOIN, R., KING, M. W., MARTIN, L., HOW, T., DOUVILLE, Y. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial – from polymeric raw-material to monofilament vascular suture, *Journal of Biomedical Materials Research*, v.29, n.12, p.1525-1536, 1995.
- LAURENCIN, C. T., EL-AMIN, S. F., IBIN, S. E., WILLOUGHBY, D. A., ATTAWIA, M., ALLOCK, H. R., AMBROSIO, A. A. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.30, p.133, 1996.
- LIU, Z., MARÉCHAL, P., JÉRÔME, R. D.m.a. and d.s.c. investigations of the β transition of poly(vinylidene fluoride), *Polymer*, v.38, n.19, p.4925-4929, 1997.
- LOVINGER, A. J. *Poly(vinylidene fluoride) – Development in Crystalline Polymers: Polymers-1*. Edited by D. C. Bassett, published by Applied Science Publishers Ltd., 1982, p.195-273.

- LUONGO, J. P. *J. Polym. Sci.*, A-2, v.10, p.1119, 1972.
- MAATZ, R. Die Reaktion des Knochen auf Federdruck, *Arc. Orthop. u. Unfallchir.*, v.44, p.5, 1951.
- MALMONGE, L. F. *M. Sc. Dissertation*, IFQSC-USP, São Carlos – SP, Brazil, 1989 (in Portuguese).
- MATSUSHIGE, K., TAKEMURA, T. *J. Polym. Sci. – Polym. Phys.*, v.18, p.1665, 1980.
- MILLER, R. L., RAISONI, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.*, v.14, p.2325, 1976.
- NAEGELE, D., YOON, D. Y., BROADHURST, M. G. *Macromolecules*, v.11, p.1297, 1978.
- NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*. New York-London: John Wiley & Sons, INC., 1963, 328 p.
- NAKAMURA, K., WADA, Y. *J. of Polymer Sci.*, v.A-2, n.9, p.161-173, 1971.
- NONAMI, T., KAMIYA, A., NAGANUMA, K., KAMEYAMA, T. *J. of Mat. Sci. In Medicine*, v.9, p.203, 1998.
- PARK, J. B. in *Biomaterials Science and Engeneering*, Plenum Press, New York, p.132, 1984.
- PARK, J. B. *Biomaterials Science and Engeneering*, Plenum Press, New York, 1987.
- PILLIAR, R. M., BLACKWELL, R., MACNAB, I., CAMERON, H. U. *J. Biomedical Materials Research*, v.10, p.893, 1976.
- RIBEIRO, A. A., SINÉZIO, J. C. C., CARDOSO, C. X. Preparação e Caracterização de Compósitos PVDF/CaCO₃, *Revista da Pesquisa e Pós-Graduação/Universidade Federal de Ouro Preto*, v.3, n.2, p.33, Jul./Dez. 2001.
- SHELDON, R. P. *Composite Polimeric Materials*. London and New York: Applied Science Publishers, 1982, 213 p.
- SINÉZIO, J. C. C. *Novo Triodo Corona e sua Aplicação no Estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF*. São Carlos-SP: Instituto de Física e Ciência do Materiais, Universidade de São Paulo, 1990. 102 p. Tese (Doutorado).

- SMITH, D. C., WILLIAMS, D. F. (Eds). *Biocompatibility of Dental Materials*, v.4, CRC Press, Boca Raton, FL, 1982.
- SÓLTESZ, U. *Annals of the New York Academy of Sciences*, p.523, 1988.
- SONG, D., YANG, D., FENG, Z. *J. Mat. Sci.*, v.25, p.57, 1990.
- SUCHANEK, W., YOSHIMURA, M. *J. Mater. Res.*, v.13, n.1, p.94, 1998.
- SUEOKA, WILSON. *Cristalização de carbonato de cálcio em suportes sólidos*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 53 p. Tese (Mestrado).
- SUZUKI, H. *Abs. Jap. Comm. Electc. Frac. Bone Healing*, v.11, 1969.
- TAKAHASHI, Y., TADOKORO, H. *Macromolecules*, v.13, p.1317, 1980.
- TAMURA, M., OGASAWARA, K., ONO, N., HAGIWARA, S. *J. of Applied Physics*, v.45, n.9, p.3768-3771, 1974.
- TODOR, D. N. *Thermal Analysis of Minerals*. Kent, England: Editora Abacus Press, 1976, 256 p.
- TOMITA, R. Y. *Atlas Visual Compacto do Corpo Humano*. Editora Rideel, São Paulo, 1999, 222 p.
- URBAN, E., KING, M. W., GUIDOIN, R., LAROCHE, G., MAROIS, Y., MARTIN, L., CARDOU, A., DOUVILLE, Y. *Asaio J.*, v.40, p.145, 1994.
- WANG, T. T., HERBERT, J. M., GLASS, A. M. *The Applications of Ferroelectric Polymers*, Blakie & Sons Ltd., 1988.
- WEINER, S., ADDADI, L. Design strategies in mineralized biological materials, *J. Mater Chem.*, v.7, n.5, p.689-702, 1997.
- WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, v.1, CRS Press, Boca Raton, FL, 1981.
- WILLMANN, G. *Interceramic*, v.42, p.206, 1993.
- YAMAZAKI, Y., OIDA, S., ISHIHARA, H., NAKABAYASHI, N. *J. Biomed. Mater. Res.*, v.30, p.1, 1996.
- YASUDA, I. Electrical Callus and Callus Fomation by Electret, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, n.124, p.53-56, May, 1977.

YASZEMKI, M. J., PAYNE, R. G., HAYES, W. C., LANGER, R., MIKOS, A. G.
Biomaterials, v.17, p.175, 1996.

ZORLU, U., TERCAN, M., OZYAZGAN, T., TASKAN, I., KARDAS, Y., BALKAR, F.,
OZTURK, F. *Am. J. Phys. Med. Rehab.*, v.77, n.5, p.427, 1998.

ZULFIQAR, S., ZULFICAR, M., RIZVI, M., MUNIR, A., MCNEILL, IC. *Polym. Degrad.*
Stabil., v.43, p.423, 1994.