

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

LARISSA MAYRA SILVA RIBEIRO

**UTILIZAÇÃO DO COMPÓSITO P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ COMO REVESTIMENTO
DE IMPLANTES DA LIGA Ti-30Ta PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Itajubá

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

LARISSA MAYRA SILVA RIBEIRO

**UTILIZAÇÃO DO COMPÓSITO P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ COMO REVESTIMENTO
DE IMPLANTES DA LIGA Ti-30Ta PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes

Co-orientadora: Dra. Patricia Capellato

Itajubá

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha amada mãe que sempre esteve do meu lado, oferecendo seu apoio e amor incondicional por toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar meus caminhos, me dando sabedoria, paciência, persistência, equilíbrio emocional e proteção para chegar até aqui.

Agradeço à minha mãe e irmã, pelo amor, respeito e apoio em todas as etapas e jornadas da minha vida, além de todas as discussões e conselhos que me fizeram crescer tanto pessoalmente quanto profissionalmente.

Ao meu namorado, o qual nunca me deixou desistir dos meus sonhos e por acreditar no meu potencial.

À Rubi e Sirius Black (*in memoriam*), os “iti malias” mais lindos e amados, pelo companheirismo, amor e amizade incondicional em todas as horas.

Às amigas feitas durante essa caminhada, Luziane, Dra. Melina e Msc. Samanta. Obrigada pelo auxílio, conselhos e por compartilharmos momentos bons e ruins durante esses dois longos anos.

Ao professor Dr. Rossano, pela orientação, atenção e apoio durante a execução deste projeto.

À co-orientadora Dra. Patricia Capellato e à professora Dra. Daniela Sachs, as quais contribuíram de forma substancial para que eu concluísse este trabalho.

Aos técnicos Msc. Matheus, Msc. Jonas, Marquinhos, Msc. Jordânio (UNIFEI-Itabira) e Msc. Vinícius Teles (UFU), por se disponibilizarem e me auxiliarem em todos os ensaios mecânicos e análises necessárias.

Ao professor Dr. Daniel Thomazini, por disponibilizar seus equipamentos e laboratório sempre que foi necessário.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

“Não importa o quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer, e triunfar. Enquanto há vida, há esperança.”

Stephen Hawking

RESUMO

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados como biomateriais para fixação e substituição do tecido ósseo devido às suas propriedades mecânicas e à sua biocompatibilidade. No entanto, o titânio comercialmente puro é considerado como um material bioinerte e seu módulo de elasticidade (110 GPa) é muito superior quando comparado ao módulo do tecido ósseo, o qual corresponde a faixa de 10-30GPa. Por este motivo, busca-se adicionar elementos ao titânio mantendo suas características biocompatíveis. Assim, a liga Ti-30Ta foi escolhida para a realização deste estudo, a qual possui módulo de elasticidade próximo mais próximo ao do osso quando comparado ao titânio cp. Não obstante, para promover características bioativas ao implante, é possível recobrir sua superfície utilizando filmes biocompatíveis e biofuncionais. Por este motivo, biomateriais com propriedades piezoelétricas, como o copolímero P(VDF-TrFE) e a cerâmica BaTiO₃, foram adotados com o intuito de recobrir a liga de titânio a fim de promover a eletroestimulação das células ósseas e favorecer o processo de osteogênese. Para tal, o material foi sintetizado e depositado no substrato de Ti-30Ta através da técnica de pulverização à baixas temperaturas. A caracterização do compósito foi realizada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Energia de Superfície e Molhabilidade. Já para a avaliação da adesão do filme no substrato foi utilizado a técnica de Esclerometria (ou *Scratch Test*) e o comportamento mecânico do material foi avaliado pela Microdureza Vickers e Módulo de Elasticidade. Já a resistividade elétrica foi obtida através do Ensaio de Impedância em corrente alternada. Para avaliar a atividade microbiológica do material, foram realizados os ensaios utilizando cepas de bactérias *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus epidermidis*. O comportamento das células sanguíneas quando em contato com o material foi avaliado pelo ensaio de hemocompatibilidade. Os resultados obtidos por meio das técnicas citadas anteriormente indicam que o material de recobrimento indica características de superfície como molhabilidade – com superfície hidrofílica correspondente a um ângulo de contato de 80°, rugosidade média de 0,24µm e energia de superfície correspondente a 40,7 mN/m², as quais são consideradas adequadas para promover a interação entre célula-implante. Além disso, também foi constatado que o material de recobrimento possui estabilidade térmica até 450°C e apresenta fase piezoelétrica até aproximadamente 140°C. Em relação a adesão do filme no substrato, foi observado que através da técnica de lixamento realizado na superfície, o filme se comportou de forma superior às demais amostras, sendo a carga crítica para ocasionar

falha no recobrimento correspondente a 8MPa. Os ensaios biológicos mostraram que o material apresenta características hemocompatíveis quando em contato com as células sanguíneas. Já o ensaio microbiológico mostrou que para a bactéria *Staphylococcus aureus* o crescimento bacteriano na liga recoberta não mostrou diferenças significativas quando comparada com a liga sem recobrimento. Já no caso da *Staphylococcus epidermidis*, houve um crescimento considerável na liga recoberta em relação a liga sem recobrimento, indicando que a superfície do filme pode ter propiciado o crescimento bacteriano. No entanto, com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a liga Ti-30Ta recoberta com P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ é promissora para aplicações biomédicas, principalmente quando utilizada como implantes odontológicos e faciais.

PALAVRAS CHAVES: Liga Ti-30Ta, P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, Modificação de Superfícies, Recobrimento de Substratos, Osseointegração.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used as biomaterial for fixation and replacement of bone tissue due to their mechanical properties and their biocompatibility, which can promote to the patient a fast recovery. However, commercially pure titanium is considered as bioinert material and his Young's modulus (110GPa) is higher when compared to the bone tissue modulus, which corresponds to the range of 10-30 GPa. For this reason, it is sought to add elements to the titanium while maintaining its biocompatible characteristics. Thus, the Ti-30Ta alloy was chosen for this study, which has Young's modulus more compatible with the bone when related to titanium. Nevertheless, in order to promote osseointegrative properties to the implant, it is possible to cover its surface using biocompatible and biofunctional films. Therefore, biomaterials with piezoelectric properties, such as P(VDF-TrFE) copolymer and BaTiO₃ ceramics, were adopted with purpose of covering Ti-30Ta substrates in order to promote the electrostimulation of bone cells and favor the osteogenesis process. For this research, the material was synthesized and deposited on the Ti-30Ta substrate using the spray technique at low temperature. The characterization of the composite was carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Surface Energy, Wettability and Roughness. For the evaluation of the adhesion of the film in the substrate was used the technique of Scratch Test and the mechanical behavior of the material was evaluated by the Microhardness Vickers and Modulus of Elasticity. The electrical resistivity was obtained through the Impedance Test (AC). In order to evaluate the microbiological activity of the material, were used *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* bacteria. The behavior of blood cells when in contact with the material was evaluated by the hemocompatibility test. The results obtained by means of the techniques mentioned above indicate that the coating film demonstrate surface characteristics as wettability – with hydrophilic surface corresponding to a contact angle of 80°, average roughness of 0,24 µm and surface energy corresponding of 40,7 mN/m², which are considered adequate to promote cell-implant interaction. In addition, it has also been found that the coating material has thermal stability up to 450°C and presents the piezoelectric phase up to approximately 140°C. Regarding the adhesion of the film on substrate, was observed that through the sanding technique performed on surface, the film behaved in a superior way to the other samples, being the critical load to cause failure in the covering corresponding to 8MPa. Biological assays have shown that the material presents hemocompatible characteristics when in contact with blood

cells. The microbiological assay showed that for the *Staphylococcus aureus* the bacterial growth in the coated did not present significant differences when compared with de uncoated alloy. In the case of *Staphylococcus epidermides*, there was a considerable growth in coated alloy in relation with the uncoated alloy. These results can indicate that the film surface may have provided bacterial growth. However, based on the results presented, it can be concluded that the Ti-30Ta alloy coated with P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ is promising for biomedical applications, especially when used as dental and facial implants.

KEY WORDS: Ti-30Ta alloy, P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ composite, Surface Modification, Substrate Coating, Osseointegration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do início do processo de osseointegração, onde ocorre a adsorção de proteínas na superfície do implante.	26
Figura 2: (a) Formação de tecido fibroso, correspondendo a falha do implante. (b) Formação óssea, correspondendo a osseointegração.	28
Figura 3: Imagem representativa de um implante de titânio para aplicações odontológicas. ..	30
Figura 4: Desenho esquemático do efeito stress shielding: (a) materiais com módulos diferentes sofrem deformação distinta quando submetidos a mesma carga. (b) quando o metal é implantado, os materiais sofrem a mesma deformação limitado pelo material de maior módulo elástico. (c) Reabsorção óssea decorrente da ausência de estímulos.	32
Figura 5: Propriedades de superfície essenciais para implantes ósseos e dentários.	36
Figura 6: Comportamento das células em superfícies com diferentes tamanhos de poros.	37
Figura 7: Desenho esquemático representando o ângulo de contato formado entre a superfície hidrofílica e hidrofóbica, mostrando a interação das células osteoblásticas com a superfície rugosa.	39
Figura 8: Interação da superfície do implante no organismo. Primeiramente, há o contato de moléculas de água e proteínas. Em uma etapa posterior, as células ósseas se ligam na superfície através da camada proteica, iniciando o processo de osseointegração.	40
Figura 9: Desenho esquemático sobre a carga eletrostática da superfície de Ti-cp e função das proteínas como ligantes entre as células ósseas e o implante.	41
Figura 10: Tipos de modificação de superfície de implantes metálicos.	42
Figura 11: Técnica de deposição por pulverização.	45
Figura 12: Visualização da formação da camada de recobrimento sobre o substrato.	46
Figura 13: Representação dos fatores que influenciam na força de adesão.	48
Figura 14: Desenho esquemático do efeito piezoelétrico.	50

Figura 15: (a) Polarização óssea a partir de aplicação de forças mecânicas; (b) curva de comparação entre tensão x distância entre o osso intacto e o osso fraturado.....	51
Figura 16: Desenho esquemático das cadeias do PVDF e suas respectivas fases.....	52
Figura 17: Estrutura polimérica do P(VDF-TrFE) na fase β	53
Figura 18: Estrutura Perovskita tetragonal do BaTiO ₃ . (a) Deslocamento do átomo de Ti induzindo uma polarização paralela à direção do campo aplicado; (b) Deslocamento do átomo de Ti induzindo uma polarização contrária à (a) através da aplicação de um campo oposto...	54
Figura 19: Processo de preparação e síntese do compósito recoberto.....	56
Figura 20: (a) Amostra de Ti-cp. (b) Amostra da liga Ti-30Ta.....	58
Figura 21: Processo ilustrativo do recobrimento das amostras de Ti e Ti-30Ta. (a) DMF adicionado ao copolímero para solubilização; (b) Adição do Titanato de Bário à solução anterior; (c) Etapa do recobrimento utilizando o airbrush; (d) amostras em estufa a vácuo.	60
Figura 22: Amostras de Ti-30Ta recoberta (aspecto esbranquiçado) em comparação à amostra sem recobrimento (aspecto metálico).	60
Figura 23: Desenho esquemático do microesclerômetro utilizado para o ensaio de scratch test desenvolvido pela UFU.	68
Figura 24: Amostras de Ti-30Ta sem recobrimento e recoberta submersas em BHI e solução McFarland 0,5 na placa de 12 poços.	73
Figura 25: Desenho esquemático representando o processo do ensaio antibacteriano.	73
Figura 26: Processo ilustrativo do ensaio de hemólise. 1. coleta de sangue; 2. Homogeneização do sangue com o anti-coagulante; 3. Separação do controle positivo e negativo; 4. Sangue coletado a ser distribuído; 5. Distribuição do sangue nos tubos falcon; 6. Tubos levados à estufa; 7. Centrifugação do sangue; 8. Leitura da absorbância.	76
Figura 27: TG do pó de BaTiO ₃ no intervalo de 0° a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.	77

Figura 28: TG do copolímero P(VDF-TrFE) e curva derivada (DTG) na faixa de temperatura de 20° a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	78
Figura 29: TG da membrana formada pelo copolímero P(VDF-TrFE) e a cerâmica BaTiO ₃ e sua respectiva derivada na faixa de temperatura de 20 ° a 1000°C.....	79
Figura 30: DSC do pó de BaTiO ₃ calcinado a 1380°C no intervalo de 110°C a 140°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	80
Figura 31: DSC do copolímero P(VDF-TrFE) no intervalo de 50°C a 200°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.	81
Figura 32: DSC do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ na faixa de 60° a 170°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	83
Figura 33: FTIR do copolímero P(VDF-TrFE) e seus respectivos picos referentes às bandas de absorção de energia.	85
Figura 34: FTIR do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ em comparação com o copolímero P(VDF-TrFE).	86
Figura 35: Difratoograma do copolímero P(VDF-TrFE).	87
Figura 36: Difratoograma do pó BaTiO ₃ comercial.	88
Figura 37: Difratoograma do pó BaTiO ₃ calcinado a 1380°C.....	88
Figura 38: Difratoograma da liga Ti-30Ta.	89
Figura 39: Difratoograma da liga Ti-30Ta recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	90
Figura 40: Curva Impedância x Frequência do filme PVDF-TrFE/BaTiO.....	91
Figura 41: Micrografia obtida por MEV do pó BaTiO ₃ comercialmente puro.	93
Figura 42: Micrografia obtida por MEV do pó calcinado a 1380°C. É possível visualizar as partículas aglomeradas (circuladas em vermelho) e partículas menores do pó BaTiO ₃	94
Figura 43: Espectro obtido através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da cerâmica BaTiO ₃	95

Figura 44: Micrografia obtida por MEV do copolímero P(VDF-TrFE).	96
Figura 45: Micrografia obtida por MEV do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ utilizado como recobrimento de substratos metálicos. Ao lado, o filme do P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ é visualizado com um aumento de 5000x, evidenciando as partículas de material cerâmico na matriz polimérica.	97
Figura 46: Micrografia obtida por MEV das superfícies de Ti-cp modificadas. (a) Superfície de Ti atacadas quimicamente. (b) Superfície de Ti tratada com lixa; observa-se uma orientação preferencial na diagonal da superfície.	102
Figura 47: (a) Micrografia obtida por MEV da liga Ti-30Ta atacada quimicamente; (b) Análise topográfica por Microscopia Óptica da liga Ti-30Ta tratada superficialmente por lixa de granulometria #1200.	103
Figura 48: Imagem obtida por MEV com simulação AFM da rugosidade da superfície da liga Ti-30Ta após ataque químico. Observa-se a superfície bidimensional e tridimensional.	104
Figura 49: (a) Amostras recobertas a temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$). É possível visualizar a falha adesiva do filme no substrato. (b) Filme descolado da amostra quando o recobrimento foi realizado em $T= 100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. (c) Filme aderido na superfície das amostras, após aquecimento na temperatura $T = 150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$	106
Figura 50: Gotículas do filme quando depositadas sobre a superfície. (a) gotículas fragmentadas (baixa temperatura) (b) gotícula em forma de disco (aquecimento do substrato).	107
Figura 51: Curva representativa da Força z (N) x Deslocamento (mm) e imagem obtida através de um microscópio óptico acoplado ao esclerômetro da amostra de Ti-cp recoberta tratada superficialmente por ataque químico.	108
Figura 52: Ensaio de riscamento na amostra de Ti-30Ta com a superfície lixada. Observa-se que o filme teve um comportamento melhor quando comparado à curva observada na figura anterior.	110
Figura 53: Micrografia obtida por MEV evidenciando o recobrimento e a interface da liga Ti-30Ta. (a) representa a superfície atacada quimicamente recoberta e (b) a superfície lixada recoberta.	110

Figura 54: Micrografia obtida por MEV evidenciando o recobrimento e a interface da amostra de Ti. (a) representa a superfície atacada quimicamente recoberta e (b) a superfície lixada recoberta.	111
Figura 55: Análise das características adsorptivas do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ através do ângulo de contato.....	115
Figura 56: Micrografia obtida por MEV da topografia do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ depositado no substrato de Ti-30Ta.....	116
Figura 57: Imagem obtida por MEV com simulação AFM da superfície de Ti-30Ta recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ . Observa-se uma grande quantidade de picos e vales na imagem tridimensional.	117
Figura 58: Curvas Tensão x Deformação das Amostras Ti-30Ta sem recobrimento e Ti-30Ta recoberta.	120
Figura 59: Histograma comparativo das unidades formadoras de colônia (UFC) para as bactérias <i>S. aureus</i> e <i>S. epidermidis</i> obtido através do teste T de Student ($p < 0,05$).	122
Figura 60: Taxa de hemólise da liga Ti-30Ta sem recobrimento e Ti-30Ta com recobrimento analisado estatisticamente através do Teste T de Student, com $p < 0,05$	123
Figura 61: Amostras da liga Ti-30Ta sem recobrimento (G1) e com recobrimento (G2) em contato com o sangue. A gotícula de sangue encontrada decantada no fundo do tubo de ensaio se encontra em perfeitas condições.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Módulo de elasticidade de alguns materiais utilizados para implantes biomédicos em comparação ao módulo do osso cortical.....	32
Tabela 2: Medidas de Ângulo de Contato (água) das Amostras de Ti e Ti-30Ta.....	66
Tabela 3: Medidas de Ângulo de Contato (etileno-glicol) das Amostras de Ti e Ti-30Ta.	66
Tabela 4: Parâmetros de Tensão Superficial dos Líquidos Utilizados	66
Tabela 5: Medida de Ângulo de Contato (água) das Amostras Recobertas de Ti-cp e Ti-30Ta	69
Tabela 6: Medida de Ângulo de Contato (etileno-glicol) das Amostras Recobertas de Ti-cp e Ti-30Ta.....	70
Tabela 7: Taxas Definidas para Ocorrência de Hemólise de acordo com ASTM F756-08.	74
Tabela 8: Temperatura de Curie (T_c), Temperatura de Fusão (T_m), Entalpia de Cristalização (ΔH_c), Entalpia de Fusão (ΔH_m) e Cristalinidade dos Materiais (ΔX_c).	83
Tabela 9: Atribuições das bandas do copolímero P(VDF-TrFE).	85
Tabela 10: Porosidade do filme P(VDF-TrFE)/BaTiO	92
Tabela 11: Tamanho de partícula dos pós BaTiO ₃ calcinado e comercialmente puro.	95
Tabela 12: Quantificação dos elementos encontrados no pó de BaTiO ₃ calcinado a 1380°C.	96
Tabela 13: Quantificação dos elementos que compõem o copolímero P(VDF-TrFE).....	97
Tabela 14: Quantificação dos elementos presentes no P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	98
Tabela 15: Energia de Superfície das Amostras Sem Recobrimento.	99
Tabela 16: Medidas de ângulo de contato para as amostras lixadas e atacadas quimicamente.	101
Tabela 17: Rugosidade das Amostras de Ti-cp e Ti-30Ta Sem Recobrimento.....	101

Tabela 18: Média da carga crítica L_c e coeficiente de atrito m para as amostras recobertas após o ensaio de riscamento.....	109
Tabela 19: Energia de superfície das amostras de Ti e Ti-30Ta recobertas	113
Tabela 20: Ângulo de contato obtido através da deposição de gota de água séssil nas amostras de Ti e Ti-30Ta recobertas com o material compósito.....	114
Tabela 21: Rugosidade do filme depositado sobre os substratos de Ti e Ti-30Ta	116
Tabela 22: Microdureza Vickers da liga Ti-30Ta tratada superficialmente após aplicação de uma carga equivalente a 0,01 kgf	118
Tabela 23: Módulo de Elasticidade da Liga Ti-30Ta Recobertas e Não Recobertas	119

LISTA DE ABREVIATURAS SÍMBOLOS

Ti-cp	Titânio Comercialmente Puro
Ti-Ta	Liga Binária Titânio-Tântalo
P(VDF)	Polifluoreto de Vinilideno
P(VDF-TrFE)	Polifluoreto de Vinilideno Trifluoretileno
BaTiO ₃	Titanato de Bário
BaCO ₃	Carbonato de Bário
MEC	Matriz Extracelular
SBF	Solução de Fluido Corporal Simulado
ROG	Regeneração Óssea Guiada
DMF	Dimetilformamida
BHI	Infusão Cérebro Coração
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV	Ultravioleta
ASTM	American Society for Testing and Materials
TG	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raio-X
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular
Ra	Rugosidade Média
HV	Microdureza Vickers
E	Módulo de Elasticidade
R	Taxa de Hemólise
L _c	Carga Crítica
<i>m</i>	Coefficiente de Atrito
d	Distância Entre as Cargas Críticas

T_s	Temperatura de Cristalização
T_C	Temperatura de Curie
T_m	Temperatura de Fusão
ΔX_c	Cristalinidade
ΔH_m	Entalpia de Fusão
ΔH_{100}	Cristalinidade do Polímero
ΔH_c	Entalpia de Cristalização
φ	Porosidade Aparente
M_s	Massa seca
M_u	Massa úmida
M_i	Massa imersa
A	Absorbância da Amostra
C_n	Absorbância Controle Negativo
C_p	Absorbância Controle Positivo
σ	Tensão
ε	Deformação
γ_l^d	Componente Dispersivo Líquido
γ_s^d	Componente Dispersivo Sólido
γ_s^p	Componente Polar Líquido
γ_l^p	Componente Polar Sólido
γ_s	Energia Superfície Total Sólida
γ_l	Tensão de Superfície do Líquido
θ	Ângulo de Contato
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Objetivos	24
1.2. Justificativa	24
1.3. Estrutura do Trabalho	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1. Osseointegração	26
2.2. Biomateriais	28
2.3. Características Superficiais de Implantes	35
2.4. Modificação de Superfície de Implantes Metálicos	41
2.5. Importância da Adesão Entre o Recobrimento e o Substrato	47
2.6. O P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ como biomaterial	49
3. MATERIAIS	56
4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	61
4.1. Caracterização dos Pós Precursores, Filme P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ e Liga Ti-30Ta..	61
4.2. Caracterização do Tratamento de Superfície das Amostras da Liga Ti-30Ta	64
4.3. Análise da Adesão do Filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ Depositado no Substrato de Ti-30Ta... ..	68
4.4. Caracterização Superficial e Topográfica das Amostras de Ti-cp e Ti-30Ta Recobertas com o Filme P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	69
4.5. Caracterização Mecânica da Liga Ti-30Ta	70
4.6. Ensaio de Biocompatibilidade	72

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
5.1. Caracterização Físico-química e Microestrutural dos Pós Precusores, Filme de Recobrimento e Liga Ti-30Ta.....	77
5.2. Estudo da Adesão do Filme no Substrato	98
5.3. Caracterização de Superfície da Liga Ti-30Ta Recoberta com o Compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	112
5.4. Caracterização Mecânica da Liga Ti-30Ta.....	118
5.5. Ensaio de Biocompatibilidade.....	121
6. CONCLUSÃO	125
6.1. Sugestões para trabalhos futuros	125
REFERÊNCIAS	126

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais implantáveis cresceu drasticamente em relação aos últimos cinco anos. Estima-se que, apenas na área de ortopedia, o mercado tenha arrecadado cerca de 41 bilhões de dólares em 2016 (GIBON *et al.*, 2017) e espera-se que o número de cirurgias corretivas para a área de artroplastia total de quadril aumente de 26% para 137% até 2030 (IBRAHIM *et al.*, 2017). A alta demanda na área de implantes, principalmente odontológicos e ortopédicos, é consequência de diversos fatores, sendo o principal o envelhecimento populacional. Estudos mostram que até 2050, cerca de 21,1% de toda a população, o que corresponde a cerca de 2 milhões de pessoas, terão 60 anos ou mais (PIRES *et al.*, 2015). Por este motivo, os idosos são vistos como os maiores consumidores deste mercado, sendo que estes sofrem maiores riscos em relação a falhas de tecidos duros e doenças degenerativas que levam à alterações nas propriedades mecânicas do tecido ósseo (ASRI *et al.*, 2017a; GEETHA *et al.*, 2009). Traumas ocasionados por acidentes e novas tecnologias para tratar doenças que antes eram vistas como não tratáveis também são fatores determinantes que levam ao uso de implantes (PIRES *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015).

A utilização de materiais metálicos como dispositivos biomédicos, principalmente na área de implantes ósseos e dentários, vem se destacando nas últimas décadas devido às suas propriedades mecânicas, como alta resistência a corrosão quando em contato com fluidos corporais, alta resistência a fadiga e ao desgaste, alta ductilidade e baixo módulo de elasticidade (MANIVASAGAM *et al.*, 2010; MOORE *et al.*, 2017). As propriedades mecânicas primordiais dos materiais metálicos para este tipo de aplicação estão relacionadas principalmente à resistência à fadiga do material quando submetido a cargas cíclicas, a qual é responsável pela durabilidade do implante a longo prazo; e ao módulo de elasticidade, que está relacionado a carga máxima que o material sofre sem que este seja danificado. O módulo do osso varia entre 10 a 30 GPa (ZHOU; NIINOMI, 2009; ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004a, 2004b) e, como os materiais metálicos possuem maior rigidez quando comparado a este tecido, pode ocorrer reabsorção do tecido ósseo ao redor do implante. Isto acontece porque o material implantado recebe uma carga maior do que o osso, impedindo que o estresse mecânico seja transferido para o osso adjacente. Deste modo, o implante sofre um “afrouxamento”, gerando uma incompatibilidade biomecânica (GEETHA *et al.*, 2009).

Alguns materiais metálicos, como o titânio e suas ligas, também possuem alta biocompatibilidade, sendo esta propriedade de grande influência em implantes para tratamentos relacionados a fraturas, reconstrução e substituição de tecidos ósseos que sofreram algum tipo de trauma ou lesão. Como o material entrará em contato com fluidos biológicos, ocorrem várias reações que determinam a aceitabilidade do organismo em relação ao implante. Assim, o material implantado não deve provocar nenhuma resposta tóxica ou causar alergias e inflamações no tecido hospedeiro (ASRI *et al.*, 2017a; GEETHA *et al.*, 2009).

As propriedades mecânicas e biológicas do metal estão intrinsecamente ligadas às falhas dos implantes. A curto prazo, essas falhas refletem em inflamações teciduais e danos celulares que levam à diversos procedimentos cirúrgicos corretivos e até mesmo à retirada do implante do organismo, causando um desconforto ainda maior para o paciente. Outro problema, considerado a longo prazo, está relacionado à durabilidade do implante no organismo. Geralmente, um implante ortopédico conserva suas propriedades por até 15 anos. Durante esse tempo, podem ocorrer a liberação de íons causados pelo desgaste ou corrosão do material, que podem levar a hipersensibilidade no local do implante. O alto nível de toxicidade dos íons liberados pode desenvolver características carcinogênicas no tecido hospedeiro. Neste caso, também é necessário a realização de um segundo procedimento cirúrgico, geralmente realizado em pacientes de idade avançada (GEETHA *et al.*, 2009).

Por estes motivos, apesar da grande quantidade de materiais metálicos existentes no mercado mundial, apenas alguns possuem as particularidades exigidas para que estes possam ser utilizados na área de implantes biomédicos. Os materiais metálicos amplamente usados como biomateriais são o aço inoxidável 316L, as ligas de Co-Cr, Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo, ligas de Mg, e o titânio e suas ligas, como Ni-Ti, Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V, por exemplo (ASRI *et al.*, 2017b; HATTON, 2015). Dentre estes materiais, o titânio e suas ligas apresentam melhores propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão. Sua biocompatibilidade é consequência de sua baixa condutividade elétrica, que influencia na oxidação eletroquímica da superfície do próprio Ti-cp, criando uma camada passiva de óxido que protege o material contra corrosão. Os biomateriais à base de Titânio comercialmente puro (Ti-cp) e suas ligas utilizados hoje são resultados das pesquisas pioneiras de Brånemark e seus colaboradores (GEETHA *et al.*, 2009; SIDAMBE, 2014).

Apesar das propriedades excelentes do Ti-cp, este material possui deficiências em sua interface quando relacionado à recuperação óssea, ou seja, sua presença não influencia nenhuma resposta

no tecido, sendo “indiferente” ao meio biológico. Isso ocorre porque a superfície do titânio possui baixa osteoindução, sendo assim incapaz de promover a formação de células ósseas nos períodos iniciais de recuperação tecidual (CHEN *et al.*, 2018). Além disso, o módulo de elasticidade do Ti ($\cong 100$ GPa) é muito superior ao módulo de elasticidade do osso, o que prejudica tanto a funcionalidade do implante como o tecido em si, devido a possibilidade de ocorrer fadiga e reabsorção óssea (SIDAMBE, 2014).

Para aprimorar as características e propriedades dos biomateriais metálicos, várias ligas de titânio vêm sendo estudadas ao longo dos anos. A exemplo disso, O sistema binário Ti-Ta apresenta a combinação destes dois elementos promovendo uma diminuição do módulo de elasticidade quando comparado ao titânio cp. (CAPELLATO *et al.*, 2013; ZHOU; NIINOMI, 2009).

Entretanto, ainda existem desafios relacionados ao processo de osseointegração. Para tal, é necessário que as características de superfície do metal sejam modificadas. Uma técnica de modificação muito utilizada está relacionada ao recobrimento de superfícies utilizando filmes bioativos, os quais promovem a formação do tecido ósseo através do crescimento e integração das células ósseas com o material implantado (MOORE *et al.*, 2017; UWAIIS *et al.*, 2017).

O desenvolvimento de propriedades bioativas superficiais ao implante está relacionado ao uso de diversos materiais. Considerando os excelentes resultados obtidos pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Rossano Gimenes empregando membranas de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ na estimulação de reparo ósseo e biocompatibilidade em culturas de células ósseas, como visto em Lopes *et al.* (2013); 2014a; Scalize *et al.* (2016) e Teixeira *et al.* (2010), (2011), será estudada neste trabalho a possibilidade de empregar este material como recobrimento da liga Ti-30Ta, com o objetivo de melhorar as propriedades biológicas da mesma quando relacionado ao tecido ósseo.

1.1. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é desenvolver uma metodologia para o recobrimento da liga Ti-30Ta utilizando filmes de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ a fim de melhorar a biofuncionalidade desta liga com o tecido biológico.

Os objetivos específicos são:

- Obter um material compósito formado por Ti-30Ta + P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ com características microestruturais adequadas e topografia rugosa para induzir o processo de osseointegração;
- Obter uma metodologia que proporcione adesão físico-química do filme em relação ao substrato de Ti-30Ta;
- Produzir superfícies com molhabilidade adequada para emprego na área biomédica, a qual deve ser hidrofílica (com baixo ângulo de contato) a fim de aumentar a adesão e proliferação das células ósseas no implante;
- Estudar a hemocompatibilidade *in vitro* e o potencial de inibição de crescimento microbiológico da liga Ti-30Ta recoberta com o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃.

1.2. Justificativa

A crescente demanda por materiais implantáveis que visam melhores condições de tratamento e recuperação de pacientes requer a implementação de novas tecnologias. Visando suplementar a biocompatibilidade e biofuncionalidade de ligas de titânio buscou-se atribuir a estas ligas um recobrimento superficial que forneça características e propriedades superiores em relação as ligas de partida.

Neste estudo, buscou-se relacionar um material com grande potencial de eletroestimulação celular como recobrimento de implantes – o qual não havia sido utilizado para esta finalidade até então, à uma liga experimental – que apresenta grandes chances de substituir as ligas existentes no mercado atual.

1.3. Estrutura do Trabalho

O presente estudo está estruturado em cinco capítulos, como descrito a seguir:

O **capítulo 1** discorre sobre uma breve introdução, objetivos do desenvolvimento deste trabalho e as justificativas que levaram a realização deste estudo.

O **capítulo 2** traz um estudo da arte, abordando tópicos essenciais para o entendimento deste trabalho como um todo. O conteúdo deste capítulo relaciona os biomateriais e os materiais metálicos utilizados para implantes, as técnicas de modificação de superfície e a utilização de recobrimentos para promover características funcionais ao material; ainda, fala sobre as características microestruturais do material utilizado para síntese do filme de recobrimento e seus precursores, além da interação do material formado com o tecido biológico.

O **capítulo 3** relaciona os materiais utilizados para desenvolver este projeto, assim como a metodologia estudada para obter o material de interesse.

O **capítulo 4** associa as técnicas utilizadas para determinar as características microestruturais, físico-químicas, elétricas, topográficas e biológicas do material recoberto.

O **capítulo 5** mostra os resultados obtidos através das técnicas de caracterização do material, buscando referências na literatura como embasamento científico para elaborar uma discussão coerente sobre a adesão do filme no substrato e seu potencial como material implantável.

O **capítulo 6** consiste na conclusão geral sobre o trabalho, bem como as conclusões obtidas através dos estudos descritos no capítulo 5. Ainda, faz-se uma sugestão para trabalhos futuros, como melhorias e ideias aplicáveis.

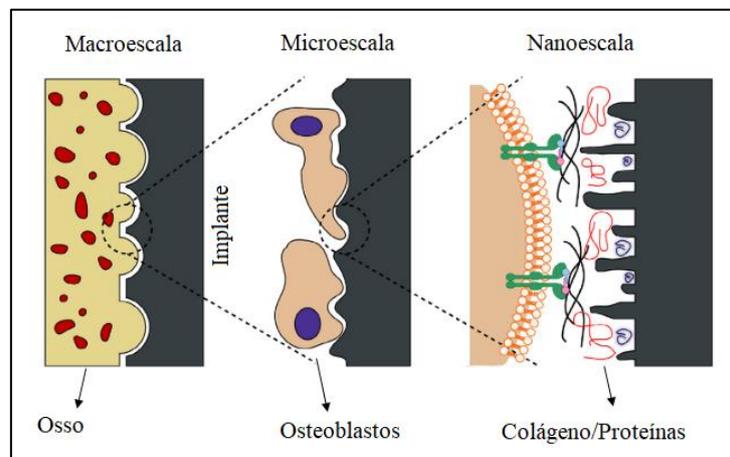
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Osseointegração

Um conceito fundamental para entender o que ocorre após a implantação de um material no organismo está relacionado à osseointegração, que pode ser entendida como a formação de uma interface direta entre o implante e tecido ósseo, sem que haja formação de cartilagens ou encapsulamento fibroso em sua superfície (BRÅNEMARK *et al.*, 1988).

O processo de osseointegração é visto como uma complexa cadeia de eventos, que se inicia desde a adsorção das proteínas até o reconhecimento biológico pelas células-tronco mesenquimais estromais e osteoblastos, como visto na Figura 1 (GITTENS *et al.*, 2014a). A osseointegração pode ser dividida em quatro fases: reconhecimento e adesão celular, proliferação e diferenciação, síntese e mineralização da matriz óssea e remodelamento ósseo.

Figura 1: Desenho esquemático do início do processo de osseointegração, onde ocorre a adsorção de proteínas na superfície do implante.



Fonte: Adaptado de Gittens *et al.* (2014a).

A fase de reconhecimento e adesão celular se inicia logo após a implantação do material no organismo. As moléculas que existem no ambiente corporal são adsorvidas na superfície do implante, iniciando a formação de uma matriz extracelular (MEC), a qual é responsável pelo reconhecimento e adesão dos osteoblastos. Várias células se conectam a MEC através das proteínas; as integrinas, receptores de adesão da membrana, são exemplos de proteínas que fazem a conexão entre matriz celular e implante. Além das integrinas, outras proteínas também atuam no contato célula-biomaterial, como colágeno tipo I, fibronectina, osteopontina, vitronectina e sialoproteína óssea (WANG *et al.*, 2015). As fibrinas formadas nesta etapa

formam uma rede que preenche os vazios e facilita a migração celular na interface do implante (GITTENS *et al.*, 2014a).

Já a fase de proliferação e diferenciação celular ocorre após a fixação estável do implante no tecido ósseo. As células podem se formar tanto na superfície do osso e em volta do implante, assim como direto na superfície do implante. Os osteoblastos diferenciadores que se desenvolvem na superfície estabelecem proteínas não-colagenosas que iniciam a mineralização, como por exemplo a fosfatase alcalina, formando uma linha de “cimento ósseo”. Este cimento ósseo é responsável pela maturação e recrutamento das células osteoblásticas (THURNER *et al.*, 2009).

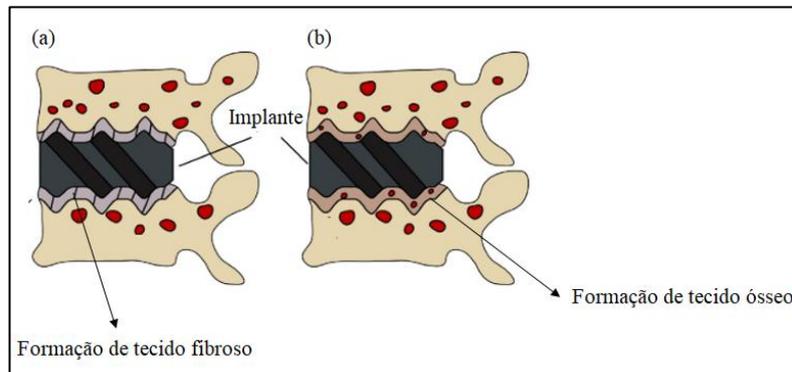
A fase seguinte corresponde a um ciclo de remodelação óssea onde os osteoclastos reabsorvem o osso formado e preparam a superfície para o posterior desenvolvimento do tecido. Os osteoclastos atuam na matriz mineralizada dissolvendo os cristais de fosfato de cálcio (CaP). Além disso, essas células produzem lacunas de reabsorção na escala de 30-100 μm de diâmetro. Como as células osteoclásticas não são capazes de degradar o colágeno, as lacunas de reabsorção possuem características formadas tanto pelo colágeno como pelas fibras presentes na matriz, o que caracteriza o osso como um material de alto grau de complexidade estrutural (GITTENS *et al.*, 2014a; MULARI *et al.*, 2004).

Outros tipos de células podem circundar o local do implante, como as células mesenquimais estromais do sangue e da medula óssea. Estas células possuem mobilidade e atividade enzimática para percorrer os coágulos de fibrina até a superfície do implante. Além disso, as células da medula óssea possuem habilidade de se diferenciar em outras células quando associadas ao ambiente biológico. A diferenciação das células mesenquimais estromais ocorre quando estas chegam à superfície do implante, se tornando osteoblastos – os quais atuam na formação do osso novo (OLIVARES-NAVARRETE *et al.*, 2010).

A osseointegração está diretamente ligada às propriedades de superfície do implante. Caso as propriedades não forem adequadas, podem se formar na superfície camadas de tecido fibroso que comprometem a funcionalidade do implante, como observado na Figura 2. A baixa adesão do osso no implante, ocasionada por superfícies lisas, implica em inflamações e aumento na espessura da camada fibrosa, a qual atua degradando o osso e levando a falha do implante. Por este motivo, o tratamento superficial de implantes é amplamente discutido no decorrer da revisão da literatura. A mimetização da estrutura óssea promove a deposição de cálcio nos

implantes através dos osteoblastos, integrando o implante diretamente no tecido ósseo (GITTENS *et al.*, 2014a).

Figura 2: (a) Formação de tecido fibroso, correspondendo a falha do implante. (b) Formação óssea, correspondendo a osseointegração.



Fonte: Adaptado de Gittens *et al.* (2014a).

2.2. Biomateriais

O conceito de biomaterial refere-se àquele material destinado a aplicações biomédicas, dos quais podem ser naturais ou artificiais, sendo formados por metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. Os biomateriais podem substituir ou auxiliar na recuperação de funções biológicas que sofreram algum tipo de dano, sem prejudicar o corpo do paciente.

A biocompatibilidade do material destinado ao uso biomédico é o principal parâmetro que deve ser considerado, onde o material não deve produzir respostas que prejudiquem o funcionamento do organismo e deve executar respostas adequadas relacionadas à sua aplicação (KADAM *et al.*, 2017; YADAV; GANGWAR, 2018).

Além das características biocompatíveis de um material, as características de projeto também devem ser consideradas. A geometria e o controle mecânico e elétrico de um material também refletem na biocompatibilidade do mesmo. Caso o *design* do projeto não se adeque às características do tecido biológico, podem ocorrer falhas clínicas, por exemplo (LANDUCI, 2016). Outros parâmetros chave que influenciam na biocompatibilidade de um material estão relacionados às suas propriedades mecânicas, como resistência a corrosão, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de fricção, resistência a fadiga e módulo de elasticidade compatível com o tecido hospedeiro. A biofuncionalidade e bioadesão do material também devem ser estimadas (PATEL; GOHIL, 2012; UWAIIS *et al.*, 2017).

Os biomateriais podem ser subdivididos de acordo com a resposta reativa do sistema biológico, sendo bioativos, biotolerantes e bioabsorvíveis (GEETHA et al., 2009). Os materiais biotolerantes são aqueles separados do tecido por uma camada de tecido fibroso. Os bioinertes são aqueles que, apesar de entrar em contato direto com o tecido, não provocam nenhum tipo de reação química entre os mesmos. Já os bioativos, possuem ligações químicas estáveis com o tecido biológico. Finalmente, os bioabsorvíveis são aqueles que não liberam nenhuma substância tóxica provindas de sua degradação, ou seja, os íons liberados não causam resposta toxicológica no organismo (BERGMANN; STUMPF, 2013; BOSE *et al.*, 2017).

Atualmente, os materiais biocompatíveis são projetados para induzir interações na interface tecido-implante e requerem um melhor desempenho e durabilidade quando em uso no organismo, visando bons resultados clínicos a longo prazo. O desenvolvimento de novas tecnologias na área da saúde está diretamente relacionado à biocompatibilidade do material, além da qualidade, especificidade e aplicabilidade adequada do mesmo (BERGMANN; STUMPF, 2013).

2.2.1. Propriedades dos Biomateriais Utilizados na Área de Implantes

As propriedades essenciais para um material utilizado na área de implante se dividem entre as propriedades de volume e as propriedades de superfície do metal. Segundo Jayaraj & Pius (2018) as propriedades de volume podem ser classificadas como:

- Módulo de Elasticidade: esta propriedade garante uma distribuição uniforme das cargas impostas no implante. O módulo de elasticidade do implante deve ser comparável ao módulo de elasticidade do tecido ósseo;
- Resistência à Tração, Compressão e Cisalhamento: estas propriedades estão relacionadas à estabilidade funcional e a resistência à fratura do implante.
- Limite de escoamento e Resistência à Fadiga: evitam a formação de trincas e fraturas quando o implante é submetido a cargas cíclicas.
- Ductilidade: é responsável por moldar o implante às necessidades do tecido ósseo.
- Dureza e Tenacidade: a dureza de um implante é proporcional a incidência do desgaste do material e a tenacidade está associada a prevenção de fraturas do mesmo.

Já as propriedades de superfície estão classificadas como observado a seguir (JAYARAJ; PIUS, 2018):

- Tensão e Energia de Superfície: Estão associadas à molhabilidade e energia de superfície, os quais influenciam no contato com o sangue e adsorção de proteínas.
- Rugosidade da Superfície: Influenciam na fixação das células ósseas devido ao aumento da área superficial entre o implante e o osso adjacente.

2.2.2. Biomateriais Metálicos

Os materiais metálicos utilizados como biomateriais somam cerca de 70% do mercado de materiais implantáveis, desde áreas ortopédicas até cardiovasculares. Na ortopedia, os biomateriais metálicos são utilizados em aplicações como articulação do joelho, articulação total do quadril, placas ósseas, fios de fixação de fratura óssea, pinos e parafusos. Já na área cardiovascular, estes materiais são utilizados como válvulas cardíacas, *stents* vasculares, eletrodos e marca-passo. Na área de odontologia, estes materiais são encontrados principalmente como implantes dentários, como representado na Figura 3 (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012; SU *et al.*, 2018). Suas propriedades biocompatíveis como boa resistência a corrosão, excelente resistência a fadiga, baixa densidade e excelente trabalhabilidade justificam seu vasto uso na área ortopédica e ortodôntica (MOORE *et al.*, 2017). Ainda, os materiais metálicos são vistos como substitutos ideais de tecidos duros devido aos fatores ambientais e mecânicos impostos a ele, como o ambiente interno do corpo humano e o desgaste/cargas cíclicas em que o material é submetido (UWAIS *et al.*, 2017).

Figura 3: Imagem representativa de um implante de titânio para aplicações odontológicas.



Fonte: Adaptado de Slokar; Pranjić; Carek (2017).

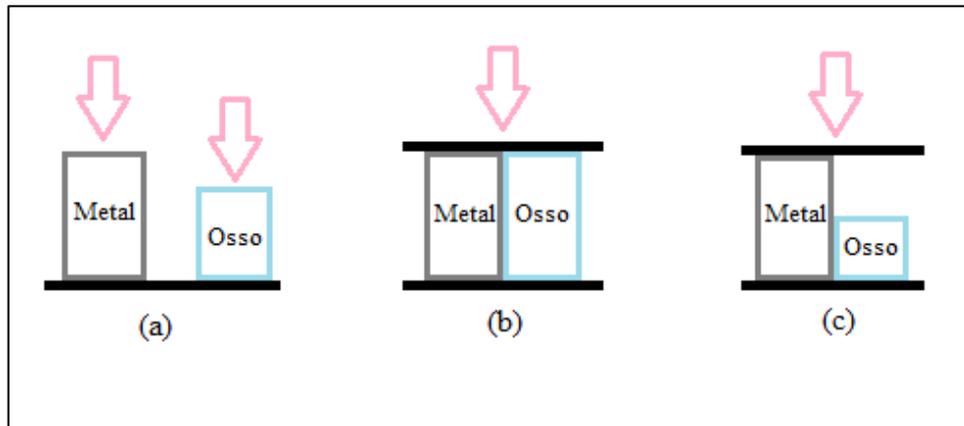
Os materiais com características adequadas para uso na área de implantes são o aço inoxidável, as ligas de cromo-cobalto e o titânio e suas ligas, devido à combinação de suas propriedades mecânicas e alta resistência a corrosão (BOSE *et al.*, 2017). O uso do aço inoxidável está relacionado ao seu baixo custo e fácil processamento. Assim, são usados como dispositivos temporários, como pinos e placas para reparo de fraturas. No entanto, o aço inoxidável tem sido pouco utilizado na fabricação de novas próteses e implantes por possuírem baixa resistência a corrosão em meio fisiológico (NAVARRO *et al.*, 2016). Já as ligas de Co-Cr, apesar de serem mais resistentes à atividade corrosiva quando comparadas ao aço inox, possuem seu módulo de elasticidade muito elevado, em torno de 200-250 GPa. O titânio e suas ligas apresentam propriedades mecânicas ideais quando comparadas aos materiais citados anteriormente, principalmente quando relacionado a resistência mecânica e corrosiva. Além disso, as ligas de titânio apresentam módulo de elasticidade mais baixos, em torno de 20 – 110 GPa (BOSE *et al.*, 2017; NAVARRO *et al.*, 2016).

O titânio e suas ligas são considerados excelentes materiais biocompatíveis devido a sua baixa condutividade elétrica, a qual contribui para a oxidação eletroquímica do Ti, formando assim uma camada passiva de óxido (TiO₂) em sua superfície. Essa camada de óxido, considerada como estável e inerte, é formada espontaneamente quando a superfície é exposta a ambientes oxidantes, sendo assim responsável pela alta resistência à corrosão do titânio (BOSE *et al.*, 2017; SIDAMBE, 2014). A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas de titânio mais utilizadas em aplicações médicas e odontológicas. A presença do Alumínio e do Vanádio estabilizam a fase α - β da liga, melhorando consideravelmente as propriedades mecânicas quando comparado ao titânio comercialmente puro (Ti-cp). Porém, os mesmos elementos que promovem este aperfeiçoamento na liga também são considerados como elementos tóxicos ao organismo. O vanádio é considerado citotóxico e o alumínio é considerado como iniciador da doença de Alzheimer (BARTMANSKI *et al.*, 2017). Por estes motivos, a liga Ti-6Al-4V tem seu uso limitado para certos tipos de aplicações (NAVARRO *et al.*, 2016; SIDAMBE, 2014).

Outra questão que envolve implantes de Ti-cp e suas ligas está relacionado à incompatibilidade do módulo de elasticidade destes materiais quando comparado ao osso. Ocorre que, quando um implante é colocado em contato com o osso, a carga que antes era recebida apenas pelo tecido passa a ser dividida entre ambos. Se o módulo de elasticidade do material implantado é muito maior do que o módulo do osso, ocorre menor deformação elástica do implante. Por este motivo, o implante passa a receber maior parte da carga mecânica, blindando assim a tensão transferida

ao osso. Uma vez que o osso se adapta aos estímulos recebidos, ocorre a reabsorção do tecido. Esse efeito é conhecido como efeito *stress-shielding* e pode ser observado através da Figura 4 (CHEN; THOUAS, 2015; SANTOS, 2014).

Figura 4: Desenho esquemático do efeito *stress shielding*: (a) materiais com módulos diferentes sofrem deformação distinta quando submetidos a mesma carga. (b) quando o metal é implantado, os materiais sofrem a mesma deformação limitado pelo material de maior módulo elástico. (c) Reabsorção óssea decorrente da ausência de estímulos.



Fonte: Adaptado de Santos (2014).

Através desse efeito, o osso sofre deformações tanto internas – se tornando mais poroso, quanto externas – diminuindo sua espessura. Deste modo, o implante pode ser perdido por atrofia, afrouxamento, falha mecânica, osteopenia e até mesmo fratura óssea (SANTOS, 2014). Conseqüentemente, outros materiais são estudados a fim de aproximar seu módulo de elasticidade ao módulo do tecido ósseo. Na Tabela 1 estão representados alguns materiais utilizados como implantes e seus respectivos módulos de elasticidade.

Tabela 1: Módulo de elasticidade de alguns materiais utilizados para implantes biomédicos em comparação ao módulo do osso cortical.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Co-Cr	225
Aço inox 316L	210
Ti-cp	110
Ti-6Al-4V	110
Ti-6Al-7Nb	105
NiTi	20
Ti-30Ta	69
Osso cortical	10-30

Fonte: Bose *et al.* (2017); Capellato *et al.* (2013); Santos (2014); Zhou; Niinomi; Akahori (2004b).

De acordo com os dados da tabela acima, observa-se que dois materiais se destacam quando comparados ao módulo elástico do tecido ósseo. O Ni-Ti é uma liga de memória de forma muito utilizado na área de dispositivos biomédicos devido à sua excelente resistência a corrosão, atributos ferromagnéticos e à sua superelasticidade única (IBRAHIM *et al.*, 2018). No entanto, os íons de níquel podem ser liberados no organismo, sendo uma potencial ameaça a doenças cancerígenas. Por este motivo, países como os Estados Unidos e boa parte da Europa limitaram o uso dessa liga (BOSE *et al.*, 2017). Já a liga Ti-30Ta, que também é uma liga de memória de forma, apresenta baixo módulo de elasticidade e a presença do tântalo no material não causa nenhum tipo de resposta citotóxica no organismo. Por este motivo, a liga Ti-30Ta foi escolhida para dar prosseguimento a este estudo.

2.2.2.1. A Liga Experimental Ti-30Ta

O tântalo (Ta) é um metal que vem sendo estudado para aplicações médicas devido às suas propriedades como biocompatibilidade, resistência a corrosão à diversos tipos de ácidos e componentes orgânicos e sua alta flexibilidade quando comparado à demais metais (CHEN; THOUAS, 2015; RODRIGUES, 2013; UWAIS *et al.*, 2017). Assim com o titânio, o tântalo também exibe a capacidade de formar uma camada passiva de óxido protetora. Esta camada de óxido, chamada de Ta₂O₅, atua promovendo a adsorção de íons de cálcio e fosfato que influenciam o crescimento ósseo através da formação de apatita, melhorando assim a junção de tecidos duros e moles (LEVINE *et al.*, 2006; MIYAZAKI *et al.*, 2002; WILSON, 2018). Como visto em Sagomonyants *et al.* (2011), o tântalo favorece a adesão, proliferação e diferenciação celular *in vitro*. Além disso, estudos *in vivo* confirmam o potencial osteogênico do mesmo.

Além das características citadas anteriormente, o tântalo também protege o tecido contra infecções, principalmente bacterianas. Acredita-se que uma das razões para a inibição de biofilmes esteja relacionada à capacidade de osseointegração do tântalo. Os osteoblastos se integram e proliferam na superfície do material, evitando assim o acesso de bactérias e demais microrganismos com potencial de infecção. Outra razão correlata à inibição de bactérias pode ser associada a estrutura topográfica tridimensional da superfície do tântalo, a qual impossibilita a aproximação de microrganismos patogênicos (ALHALAWANI *et al.*, 2017; HARRISON *et al.*, 2017; TOKARSKI; NOVACK; PARVIZI, 2015). Ainda, alguns autores acreditam que a baixa adesão microbiana na superfície do tântalo é consequência da alta molhabilidade e da alta energia de superfície do mesmo (CHING *et al.*, 2014).

Relatos da literatura indicam que a liga binária Ti-Ta possui propriedades mecânicas superiores quando comparado ao o Ti puro ou até mesmo ao Ta puro, como alta resistência a fratura, baixo módulo de elasticidade e alta trabalhabilidade quando relacionada ao processo de fundição (CAPELLATO *et al.*, 2014). Por estes motivos, a combinação de ambos os elementos faz com que a liga possua alta aplicabilidade na área de implantes biomédicos (ZHOU; NIINOMI, 2009).

A liga Ti-Ta exhibe diferentes estruturas e, conseqüentemente, diferentes propriedades dependendo da concentração de tântalo na matriz de titânio. Quando a concentração de tântalo é inferior a 20%, a liga apresenta sua estrutura cristalina hexagonal compacta na fase martensita, também chamada de fase α' ; quando a matriz possui a concentração de tântalo entre 30 a 50%, a estrutura passa a ser martensita ortorrômbica, ou fase α'' ; já quando a concentração corresponde a 60% da matriz, a estrutura passa a ser metaestável, ou fase $\beta + \alpha''$ e, finalmente, a concentração de tântalo acima de 60% caracteriza a estrutura como metaestável única (XIA *et al.*, 2018; ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004b). Assim, a fase α'' pode ser considerada como uma fase de transição entre as fases α' e β . O aumento na proporção de tântalo nas ligas de Ti-Ta na fase α' reflete na diminuição do módulo de elasticidade e no aumento da resistência a tração. Por outro lado, o aumento na proporção de tântalo na fase α'' melhora o módulo de elasticidade e diminui consideravelmente a resistência a tração. Deste modo, para que a liga seja aplicável como dispositivo biomédico, sua composição química deve permanecer próxima ao limite de solubilidade das fases α' e α'' (ZHOU; NIINOMI, 2009). Segundo Capellato *et al.* (2013), a concentração de 30% em massa de tântalo na matriz de titânio produz um ótimo resultado a respeito do módulo de elasticidade e demais propriedades mecânicas da liga Ti-Ta. Neste caso, a liga Ti-30Ta exhibe, portanto, sua fase martensita α'' , a qual combina o baixo módulo de elasticidade (69 GPa), alta resistência mecânica do material e maiores valores de dureza.

Por ser uma liga experimental, estudos relacionados à liga Ti-30Ta vem sendo difundidos principalmente na área de implantes, como visto nos estudos de Capellato *et al.* (2013), onde técnicas de modificação superficial da liga Ti-30Ta foram avaliadas para promover a bioatividade da mesma. Em Capellato *et al.* (2014), foi investigada a viabilidade e adesão celular, além da morfologia e diferenciação de células mesenquimais quando em contato com implantes de liga Ti-30Ta. Através deste estudo foi possível observar que esta liga possui alto potencial de osseointegração.

No entanto, como observado em Capellato *et al.* (2013), a liga Ti-30Ta possui características bioinertes comparáveis ao Ti-cp. Por este motivo, estudam-se diversas metodologias relacionadas às propriedades de superfície do material para garantir a bioatividade de implantes metálicos. Essas alterações de superfície podem ser realizadas através de processos químicos, físicos ou por recobrimento do substrato utilizando um material biocompatível e biofuncional, como realizado neste projeto. A modificação da superfície do material implantado influencia em diversas propriedades, como energia de superfície, adesão, biocompatibilidade, resistência a corrosão e degradação e também nas propriedades tribológicas, como desgaste e fricção (BOSE; BANERJEE; BANDYOPADHYAY, 2017; NOURI; WEN, 2015; UWAIS *et al.*, 2017).

Não existe uma técnica de modificação de superfície única e específica, ou seja, cada técnica depende do tipo de aplicação desejada. No caso de implantes dentários, a superfície do implante deve prevenir a invasão bacteriana entre o implante e o epitélio gengival. Já no caso de implantes ósseos, a superfície deve promover uma rápida osseointegração. Em relação aos dispositivos utilizados na área cardiovascular, o material deve evitar a formação de coágulos sanguíneos. Ainda, a escolha da modificação de superfície depende do material que será utilizado, da geometria e características do projeto, do custo e da aplicação final (NOURI; WEN, 2015).

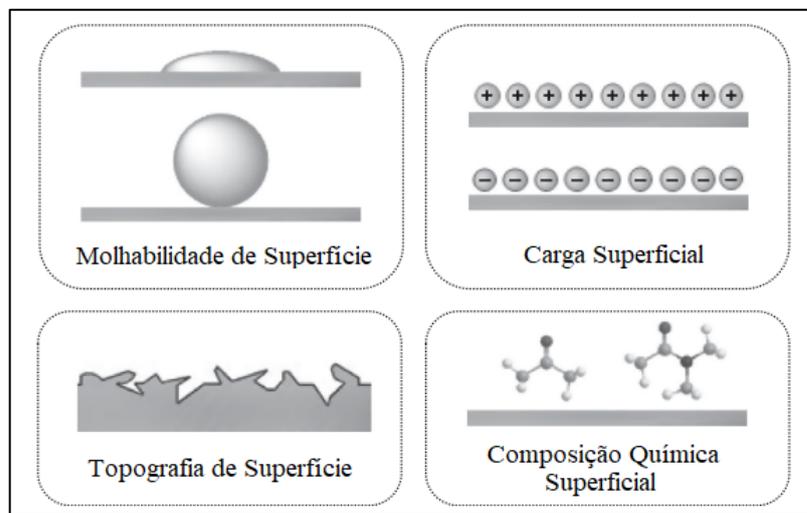
2.3. Características Superficiais de Implantes

Para estudar as modificações de superfície dos materiais é necessário entender quais características estão relacionadas à superfície e qual sua funcionalidade no meio biológico. As propriedades físico-químicas e bioquímicas de um metal são consideradas como fatores determinantes quando se discute a biocompatibilidade do mesmo. Isso ocorre porque a célula entra em contato direto com a interface do implante. Getzenberg *et al.* (1990) relatou em suas pesquisas que o tipo de superfície em que a célula interage determina o comportamento da mesma. Isso significa que o tipo de modificação na superfície resulta no controle da adesão, proliferação e diferenciação celular, além de implicar no aumento ou redução de adsorção de proteínas e alteração nas características trombogênicas da superfície, por exemplo (NOURI; WEN, 2015).

Vale ressaltar que a resposta celular e a formação do tecido ósseo são consequência de uma série de propriedades de superfície de um mesmo material, ou seja, uma propriedade específica

deve ser considerada no contexto das demais propriedades. Esse fato pode ser explicado através dos estudos de Ni; Chang e Chou (2006) e Vitale-Brovarone *et al.* (2007), onde a relação das propriedades como topografia, porosidade e a composição química da superfície desencadeia o processo de adesão das células do tecido ósseo no implante. Deste modo, como ilustrado na Figura 5, as propriedades de superfície que possuem forte influência na resposta biológica de um biomaterial são a molhabilidade da superfície, a topografia, a carga superficial e a composição química.

Figura 5: Propriedades de superfície essenciais para implantes ósseos e dentários.



Fonte: Adaptado de Nouri & Wen (2015).

2.3.1. Topografia de Superfície: Rugosidade e Porosidade

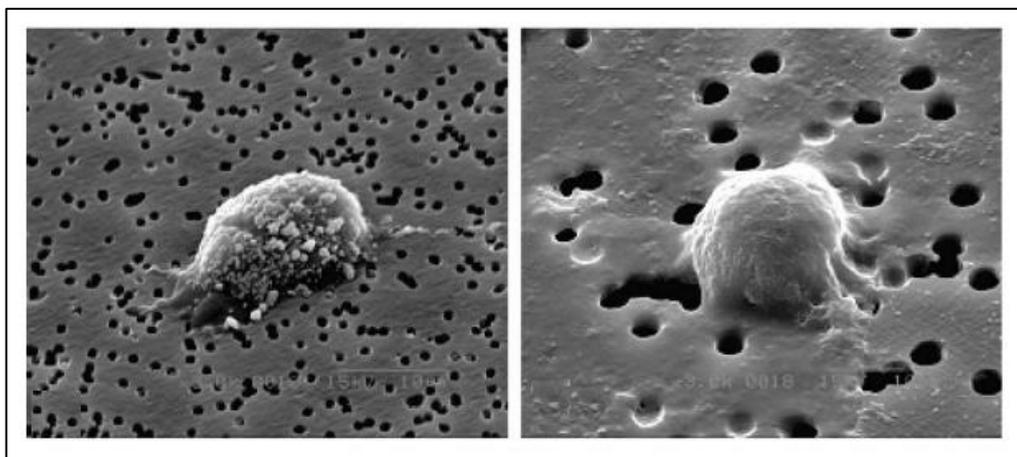
A topografia de um material, caracterizada pela presença de picos e sulcos dispersos de forma aleatória em uma superfície, é responsável por modular biologicamente o comportamento das células ósseas com o material implantado (CHANG; WANG, 2011). Esta característica de superfície é considerada como o fator mais relevante em relação a proliferação, diferenciação, morfologia e orientação das células. A topografia de um implante deve ser arquitetada de forma que os processos biológicos envolvidos na remodelação do tecido ocorram de forma natural, em que a matriz óssea a ser formada possa se conectar e aderir a superfície do implante (DAVIES, 2007). A rugosidade implica em um padrão aleatório de amplitudes variadas e espaçadas por toda dimensão da superfície (AGARWAL; GARCÍA, 2018). Superfícies rugosas e porosas possuem maior área de superfície do que superfícies lisas. Por este motivo, a possibilidade de interação de proteínas com a superfície do implante é aumentada. Além disso,

a rugosidade superficial promove a estabilização e ancoragem das células ósseas na interface entre tecido e implante (NARAYANAN *et al.*, 2008).

A rugosidade da superfície pode ser classificada em três grupos: nanorugosidade, a qual corresponde a rugosidade < 100 nm; microrugosidade, que varia entre $100 \mu\text{m}$ até 100 nm e a macrorugosidade, variando entre alguns mm até $100 \mu\text{m}$, onde cada tipo de rugosidade influencia em um tipo de resposta celular. A macrorugosidade está relacionada a geometria do implante. Já a microrugosidade corresponde ao intertravamento entre o osso mineralizado e a superfície do implante. Finalmente, a nanorugosidade influencia na adsorção de proteínas e adesão dos osteoblastos (CHANG; WANG, 2011). Para um implante ser considerado como promissor, a morfologia da superfície relacionada corresponde a uma rugosidade média de 1 a $50 \mu\text{m}$ (JAYARAJ; PIUS, 2018).

A presença de poros também é considerada como uma alteração de superfície de implantes, pois os poros são capazes de modular o crescimento ósseo. A conexão entre osso e o material implantado ocorre através da impregnação de células ósseas nos poros da superfície. Quando há o crescimento de tecido na superfície porosa, observa-se que ocorre uma forte interconexão entre o osso adjacente e o dispositivo, garantindo uma maior estabilidade mecânica do mesmo (GEETHA *et al.*, 2009; NOURI; WEN, 2015). Nouri *et al.* (2010) observaram em seus estudos que o tamanho ideal dos poros para que estes possam induzir a osseointegração está na faixa de 200 a $500 \mu\text{m}$. Através da Figura 6, obtida nos estudos de Lee *et al.* (2004), é possível verificar o comportamento de células cancerígenas em superfícies porosas, onde estas se conectam à superfície através dos poros existentes no material.

Figura 6: Comportamento das células em superfícies com diferentes tamanhos de poros.



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2004).

Normalmente, as células se moldam de diferentes formas dependendo das características rugosas encontradas na superfície de um material. Se a topografia é considerada anisotrópica, por exemplo, as células se encontram orientadas ao longo da ranhura. Isso ocorre porque a célula busca o local mais adequado para seu posterior crescimento. Esse fenômeno é chamado de “orientação de contato” e pode ser observado *in vitro*, como relatado nos estudos de Anselme *et al.* (2010).

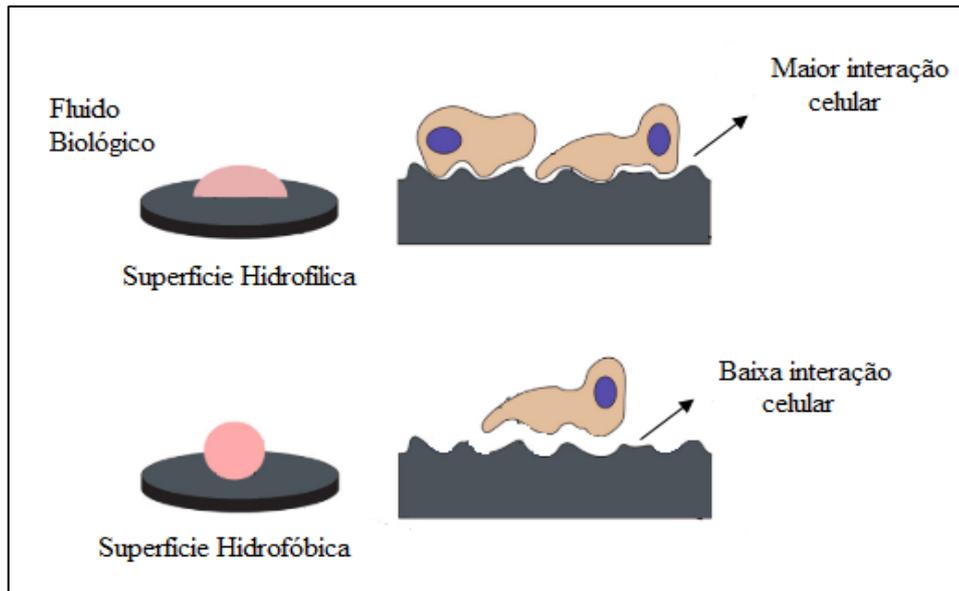
2.3.2. Energia de Superfície e Molhabilidade

A superfície de um material é compreendida como o término de uma estrutura em sua forma tridimensional, a qual apresenta uma alta energia, também chamada de energia de superfície (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018; NOURI; WEN, 2015; VOGLER, 2013). Uma superfície é considerada como um tipo de defeito bidimensional, já que os átomos das células unitárias que formam o material não estão conectados de forma tridimensional, onde há ausência de uma ligação em alguma direção axial. Assim, as ligações químicas rompidas oscilam no espaço resultando em átomos de superfície com maior energia do que os átomos que estão conectados no interior do material. Como consequência, os átomos que possuem alta energia buscam se ligar em quaisquer moléculas reativas disponíveis para alcançar um estado de energia aceitável (PAITAL; DAHOTRE, 2009). Por este motivo, os biomateriais estão essencialmente associados a energia livre de superfície devido às interações de moléculas e células na interface de um material, ditando a biocompatibilidade do mesmo. Exemplificam essa condição as interações das proteínas e a adesão celular na superfície do implante (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018).

A energia de superfície é uma característica que está intrinsecamente conectada à molhabilidade de um material, ou seja, suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas. A molhabilidade está relacionada à um ângulo de molhamento formado quando um líquido é sobreposto na superfície do material (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018; RUPP *et al.*, 2014). A hidrofiliabilidade está relacionada à afinidade de uma superfície quando em contato com algum líquido, onde este pode ser adsorvido na superfície. Superfícies hidrofílicas possuem alta energia, pois possuem maior capacidade de se ligarem à átomos e moléculas devido aos átomos “livres” presentes na superfície. Já a hidrofobicidade de um material corresponde a “repulsão” de líquidos em sua superfície, como observado na Figura 7. Neste caso, a energia de superfície é muito baixa. A molhabilidade pode ser quantificada em uma faixa de 0 a 180°, onde as superfícies que possuem

ângulo de contato menor do que 90° são consideradas como hidrofílicas; já as superfícies que possuem o ângulo maior do que 90° , são consideradas como hidrofóbica (RUPP *et al.*, 2014).

Figura 7: Desenho esquemático representando o ângulo de contato formado entre a superfície hidrofílica e hidrofóbica, mostrando a interação das células osteoblásticas com a superfície rugosa.



Fonte: Adaptado de Gittens *et al.* (2014).

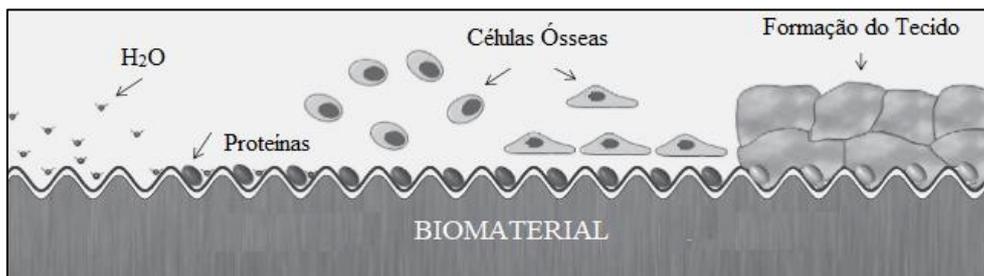
2.3.3. Composição Química da Superfície: Adsorção de Proteínas

A composição química de um material está relacionada às possíveis interações entre as biomoléculas e a superfície do mesmo. A alteração da composição química da superfície de um material influencia diretamente na adsorção de proteínas e, conseqüentemente, no comportamento adesivo das células. A reação das proteínas quando um material entra em contato com fluidos biológicos é imediata. Essa interação articula a resposta inflamatória tecidual através de proteínas adesivas responsáveis pela ligação e ativação dos neutrófilos, macrófagos e demais células que participam do processo inflamatório. Outras proteínas, como imunoglobulinas, vitronectina, fibrinogênio e a fibronectina são exemplos de proteínas que atuam na superfície dos implantes (CHANG; WANG, 2011).

A partir do momento em que um biomaterial entra em contato com fluidos biológicos, as proteínas são adsorvidas antes mesmo das células se aderirem à superfície. As proteínas fixadas na interface do material atuam como ligantes intermediários entre a célula e o implante, como observado na Figura 8. A carga da superfície do implante instiga as reações do organismo à

presença do mesmo, refletindo no tipo e quantidade de proteínas quem possam ser ligadas à superfície (HING, 2004). A microestrutura superficial de um material pode atuar no controle da adsorção das proteínas em sua interface. Wang, Yan e Qiao (2017) demonstraram em seus estudos que diferentes deformações de superfície de um mesmo substrato alteram a adsorção de proteínas através da introdução de um estresse residual na microestrutura do material.

Figura 8: Interação da superfície do implante no organismo. Primeiramente, há o contato de moléculas de água e proteínas. Em uma etapa posterior, as células ósseas se ligam na superfície através da camada proteica, iniciando o processo de osseointegração.



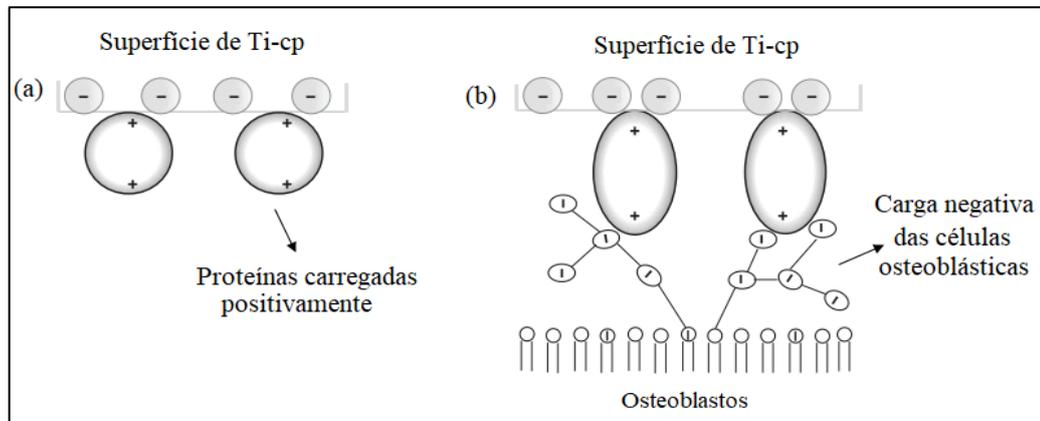
Fonte: Adaptado de Nouri & Wen (2015).

2.3.4. Carga Eletrostática da Superfície

A energia de superfície de um material depende da densidade da carga eletrostática da superfície e a polaridade da carga. Superfícies com carga positiva são capazes de promover a adsorção das proteínas, além de estimular a adesão e disseminação das células osteoblásticas. De modo contrário, superfícies carregadas negativamente reduzem a adesão celular. A mineralização óssea, que ocorre nos estágios iniciais do processo de osseointegração, é consequência da carga presente na superfície de um biomaterial (GUO; MATINLINNA; TANG, 2012).

Um implante caracterizado por uma superfície eletricamente neutra promove a mesma oportunidade para todos os tipos de moléculas e substâncias químicas se interligarem em sua interface. Quando a superfície é carregada com carga positiva ou negativa, esta pode atrair ou repelir moléculas dependendo da polaridade de ambas. Os osteoblastos possuem carga superficial negativa e, caso a superfície de um determinado implante também for carregada negativamente, ocorrerá o afastamento das células em relação ao implante (GONGADZE *et al.*, 2011). Segundo estudos de Smeets *et al.* (2009), as proteínas formam um meio de conexão entre o implante e os osteoblastos quando se assume que estas são carregadas positivamente, como visto na Figura 9. Assim, é possível evidenciar a força de ligação entre células do tecido ósseo em relação à superfície do implante.

Figura 9: Desenho esquemático sobre a carga eletrostática da superfície de Ti-cp e função das proteínas como ligantes entre as células ósseas e o implante.

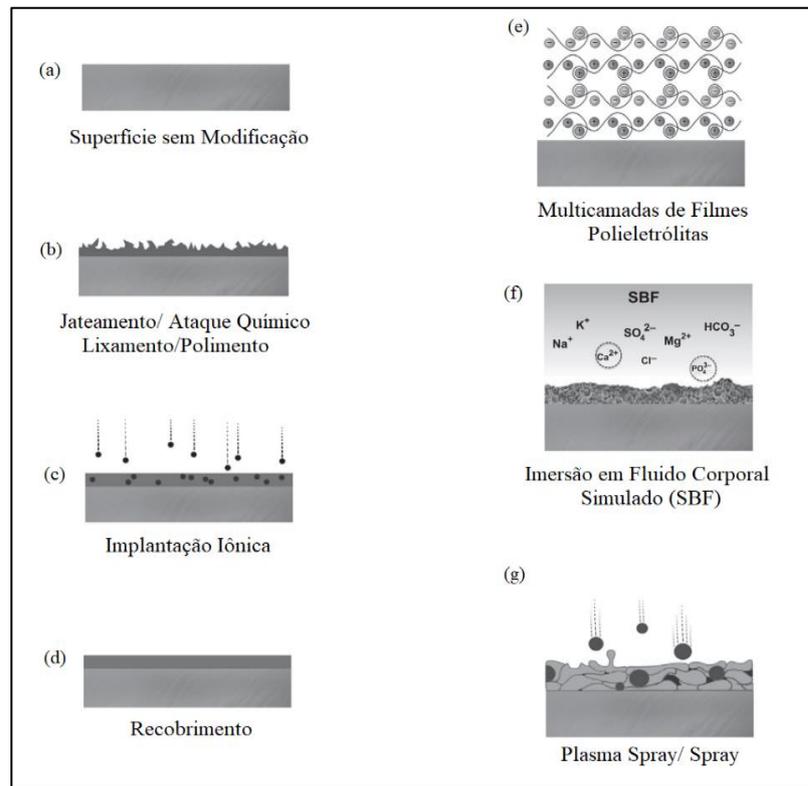


Fonte: Adaptado de Gongadze *et al.* (2011).

2.4. Modificação de Superfície de Implantes Metálicos

O principal objetivo das modificações na superfície de um material metálico é auxiliar na promoção de uma resposta biológica adequada do tecido circundante quando em contato com a interface metálica. Os tratamentos de superfície influenciam em atividades biológicas, como a adaptação e crescimento celular na interface dos implantes ou até mesmo na prevenção de interações entre célula e superfície, inibindo assim a proliferação de células endoteliais no caso de dispositivos cardiovasculares (THULL, 2010). A combinação de tratamentos que modificam tanto a química superficial como a topografia do material maximiza a resposta celular. Propriedades mecânicas de implantes como resistência a corrosão e desgaste, além de propriedades biológicas como superfícies antibacterianas e adesivas também são melhoradas através da modificação das superfícies (ANSELME; PONCHE; BIGERELLE, 2010). Como existem vários métodos de modificação de superfície, é necessário avaliar a finalidade do material. O método adequado depende de diversos fatores, como o material que compõe a estrutura do implante, a geometria, os custos envolvidos e a aplicação final do implante. Os métodos mais utilizados para modificação de superfície estão representados na Figura 10.

Figura 10: Tipos de modificação de superfície de implantes metálicos.



Fonte: Adaptado de Nouri & Wen (2015).

2.4.1. Recobrimento de Biomateriais

Os recobrimentos de implantes também podem ser considerados como modificação de superfície, pois os filmes de revestimento alteram a resposta biológica do tecido hospedeiro na região de implantação do material. Por este motivo, foram desenvolvidos recobrimentos de materiais metálicos com o intuito de promover características bioativas e uma maior biocompatibilidade do substrato com o corpo, além de melhorar as propriedades tribológicas e resistência à corrosão (NOURI; WEN, 2015; SALEH *et al.*, 2016).

Diversos métodos de revestimentos foram desenvolvidos nos últimos 30 anos. Porém, o alto custo de reagentes utilizados, a alta temperatura em que este é submetido (visto que a temperatura pode alterar a fase do recobrimento), a durabilidade do revestimento e a separação interfacial do filme em relação ao substrato limitam o uso dessas técnicas (LIU *et al.*, 2015). Algumas técnicas de recobrimento de implantes estão brevemente explicadas a seguir.

2.4.1.1. Plasma-Spray

Muito utilizado em recobrimentos de titânio e suas ligas através da deposição de HAp, a técnica de plasma spray relaciona alterações térmicas complexas entre a zona do plasma, partículas de pó e substrato. Como a temperatura utilizada nesse processo é muito alta (cerca de 10.000°C), as partículas sofrem uma taxa de aquecimento elevada em um intervalo de tempo muito baixo. As gotículas são impulsionadas contra a superfície do substrato, formando “*splats*” (NARAYANAN *et al.*, 2008). A partir do momento que as gotículas sofrem impacto contra o substrato, as partículas se condensam e formam uma película fina, na escala de décimos de micron com rugosidade média micrométrica (NOURI; WEN, 2015).

Porém, existem alguns problemas prejudiciais na qualidade da adesão do filme depositado no substrato por plasma-spray. Se a superfície for muito rugosa, ocorrerá maior concentração de partículas em volta do implante, por exemplo. Falhas relacionadas ao próprio revestimento estão relacionados à dissolução do filme após a introdução do implante no organismo, baixa força de adesão entre o filme e a interface do substrato e até mesmo microfissuras no revestimento. Ainda, a resistência mecânica do implante pode ser alterada devido à baixa resistência da ligação entre o recobrimento e o material metálico, implicando em fraturas sob tensões relativamente baixas (DOHAN EHRENFEST *et al.*, 2010).

2.4.1.2. Técnicas de Deposição à Baixas Temperaturas

Atualmente, buscam-se técnicas de deposição de revestimento sem a interferência da temperatura pois técnicas como plasma spray alteram as propriedades como composição química, mudanças de fases, cristalinidade e densidade dos compostos utilizados como recobrimento. Os métodos de deposição a baixas temperaturas estão associados a temperaturas abaixo da fusão da HAp, a qual corresponde a uma temperatura de 1570°C. Porém, tratamentos térmicos posterior ao recobrimento ainda se fazem necessário para cristalizar compostos amorfos ou remover compostos orgânicos utilizados durante a deposição, como solventes por exemplo. No entanto, a baixa força adesiva e coesiva de revestimentos na interface do substrato continua sendo um problema (HEIMANN, 2016).

Algumas técnicas de deposição à baixas temperaturas utilizadas são a deposição biomimética com SBF, deposição por sol-gel, deposição por *dip coating*, *spin coating* e *spray coating*,

deposição por feixe de íons (*ion beam*), deposição eletroquímica e eletroforética, oxidação eletrolítica por plasma e deposição por laser pulsado (HEIMANN; LEHMANN, 2015).

2.4.1.2.1. Sol-Gel

O sol-gel é considerado como uma técnica de revestimento superior à técnica de pulverização por plasma devido a formação de revestimento com características porosas e rugosidade adequada, que favorecem a circulação de fluidos biológicos, transporte de nutrientes e ancoragem celular (LIU; TROCZYNSKI; TSENG, 2001).

Esta técnica é muito utilizada em revestimentos de CaP, onde o substrato é mergulhado em um gel de cálcio (sal de nitrato) e fósforo. A presença de íons hidroxila influencia na precipitação de cálcio e fosfato, melhorando as interações com as células osteoblásticas (NARAYANAN *et al.*, 2008). Além dessas vantagens, esse método também proporciona uma maior homogeneidade do revestimento. O filme formado por sol-gel é sinterizado a altas temperaturas, promovendo uma assim uma adesão considerável do filme no substrato (NOURI; WEN, 2015).

2.4.1.2.2. Revestimento Biomimético (Imersão em SBF)

O processo de revestimento biomimético é considerado como uma técnica única e promissora. O revestimento ocorre através da imersão do substrato metálico em uma solução de fluido corporal simulado (SBF), a uma temperatura de 37°C. Esta solução possui concentração iônica relativamente semelhante à concentração do plasma do organismo quando mantidas a um pH moderado e a temperaturas fisiológicas (SALEH *et al.*, 2016). Foi constatado que a morfologia e estrutura cristalina dos implantes revestidos através de soluções fluido corporal simuladas possui alta similaridade quando comparados ao tecido ósseo (ZHOU *et al.*, 2012).

No geral, o método de revestimento biomimético é considerada uma metodologia ideal para recobrir substratos metálicos com fosfato de cálcio (CaP), o qual é distribuído de forma homogênea no implante. É importante observar a espessura do revestimento, a densidade, a porosidade, a morfologia da nucleação dos fosfatos de cálcio e o crescimento celular na superfície recoberta são controlados pela concentração iônica da solução SBF (HABIBOVIC *et al.*, 2002).

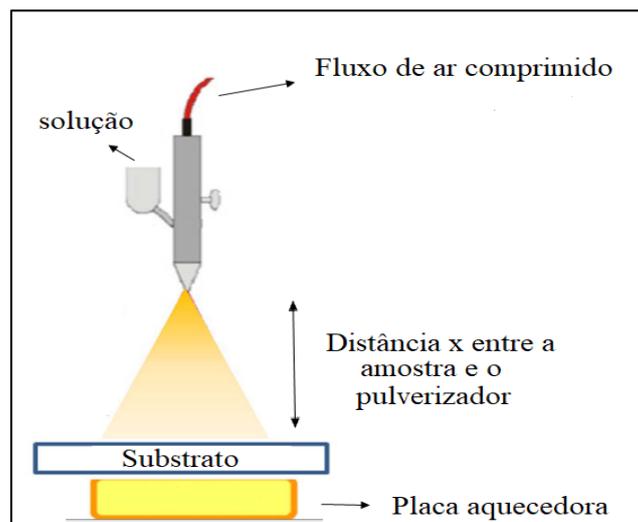
O pré-tratamento da superfície é essencial para ativar a superfície do substrato. Os meios mais comuns de tratamento para esse método de recobrimento são a imersão do substrato em meios ácidos (HF e HCl) e em meios alcalinos (NaOH). Além do processo de imersão, alguns estudos consideram o tratamento térmico do substrato como pré-tratamento para o recobrimento (BOCCACCINI *et al.*, 2010).

2.4.1.2.3. Deposição por Pulverização (*Spray Coating*)

Para a realização deste projeto, foi utilizado a técnica de pulverização, a qual é vista como uma técnica simples, mas promissora. No entanto, este procedimento foi pouco empregado na área de biomateriais. Por este motivo, a deposição por pulverização foi utilizada com o intuito de proporcionar uma metodologia eficaz e de baixo custo, visando promover todas as características necessárias para uma deposição homogênea com boa adesão entre o filme e o substrato.

A técnica de *spray coating*, ou deposição por pulverização, é uma técnica na qual o composto a ser pulverizado é expelido através de um bocal, formando um aerossol fino. Este método de deposição possui um mecanismo de ejeção com acionamento pneumático através de uma bomba compressora e os parâmetros associados são vazão, temperatura do substrato, viscosidade da mistura, dentre outros (AZIZ; ISMAIL, 2015; BERNARDIN; DAVIES; FINLAYSON, 2017). O mecanismo da deposição por pulverização pode ser observado na Figura 11.

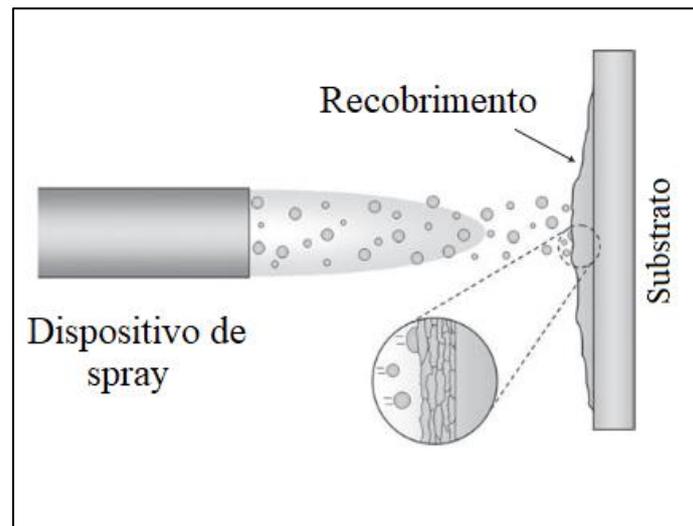
Figura 11: Técnica de deposição por pulverização.



Fonte: Bernardin *et al.* (2017).

A solução preparada para recobrir o substrato é pulverizada até que o substrato esteja completamente recoberto. A evaporação do solvente utilizado promove as ligações entre os precursores, levando a formação de um filme a base de materiais polimérico e cerâmico no substrato. É necessária que a pulverização ocorra até que a camada formada esteja homogênea. A formação do filme na superfície do substrato pode ser vista na Figura 12, onde cada gotícula da solução se espalha e se solidifica, compondo assim a camada de recobrimento.

Figura 12: Visualização da formação da camada de recobrimento sobre o substrato.



Fonte: Adaptado de Champagne (2007).

A deposição por pulverização é considerada uma técnica com vasta aplicações e é preferível quando comparada a técnica de *dip coating*, que também é bastante utilizada na área de recobrimentos devido a praticidade e também devido à possibilidade de se recobrir uma longa área superficial (SCHLAICH *et al.*, 2018).

Alguns estudos relacionados à técnica de deposição por pulverização podem ser vistos em Cailletaud *et al.* (2018), onde nanopartículas metálicas foram utilizadas para recobrir comprimidos farmacêuticos e obter uma imagem química Raman melhorada. Schlaich *et al.* (2018) utilizaram a metodologia para pulverizar uma solução com base polimérica e nanopartículas de prata, formando um filme hidrofóbico e antibacteriano. Lin *et al.* (2018) usaram a técnica de *spray coating* com o intuito de desenvolver *stents* coronários através de quitosana revestida nas fibras de PVA. Utilizando essa técnica de deposição, os autores concluíram que a camada de quitosana sobre os *stents* de PVA melhoraram as propriedades de resistência a compressão, além de manter a biocompatibilidade do material.

O revestimento de biomateriais metálicos deve ser estável e coerente e o substrato deve permanecer intacto durante o processo de deposição do recobrimento pois é o substrato que confere interações mecânicas, químicas, ópticas e térmicas com o meio biológico (JAYARAJ; PIUS, 2018).

2.5. Importância da Adesão Entre o Recobrimento e o Substrato

Outra especificação a respeito dos recobrimentos de implantes está relacionada a adesão do filme no substrato. Se o filme se separar do substrato, podem ocorrer liberação de íons ou resíduos no corpo humano, ocasionando em respostas tóxicas do organismo. Não obstante, a falha de adesão prejudica as propriedades biofuncionais conferidas ao biomaterial através do recobrimento (SILVA-BERMUDEZ; RODIL, 2013).

A adesão de um filme em um substrato é uma propriedade essencial, pois o material de revestimento deve suportar o estresse aplicado e o crescimento ósseo. Para um revestimento ser considerado adequado, a força de adesão deve ser equivalente ou maior a força de adesão do tecido ósseo, o qual corresponde a aproximadamente 18 MPa (NOURI; WEN, 2015).

A durabilidade de um revestimento associado a um substrato está relacionado às propriedades de adesão e coesão. A adesão é explicada através de forças atrativas entre superfícies diferentes. Essas forças correspondem ao vínculo que mantem o substrato unido ao filme em oposição ao estresse que atua na separação de ambos. Já a coesão corresponde a uma força interna atrativa de um material, onde as partículas do filme mantêm a conexão com o substrato. A combinação da força de adesão e força coesiva aumentam a eficácia da adesão do revestimento na interface de contato com o material (HARUN *et al.*, 2017).

É importante salientar que a adesão de um revestimento em um substrato pode ser melhorada utilizando as propriedades de superfície mencionadas anteriormente, como alteração na química da superfície (CASAGRANDE *et al.*, 2018; CUNHA *et al.*, 2016; WEI *et al.*, 2018), molhabilidade superficial (BARTMANSKI *et al.*, 2017; CASAGRANDE *et al.*, 2018; MAHADIK *et al.*, 2017), energia de superfície (HOTCHKISS *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2015; MADHAN KUMAR *et al.*, 2018), promoção da rugosidade microscópica (BANDEIRA *et al.*, 2017; BUDHE *et al.*, 2015; DING *et al.*, 2018; DUFILS *et al.*, 2017; GHUMATKAR *et al.*, 2016), introdução de grupos funcionais negativos (DHYANI; SINGH, 2014; MORADI *et al.*,

2016), aplicação de cargas na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2017; WANG; YAN; QIAO, 2017) dentre outras.

2.5.1. Mecanismo da Adesão

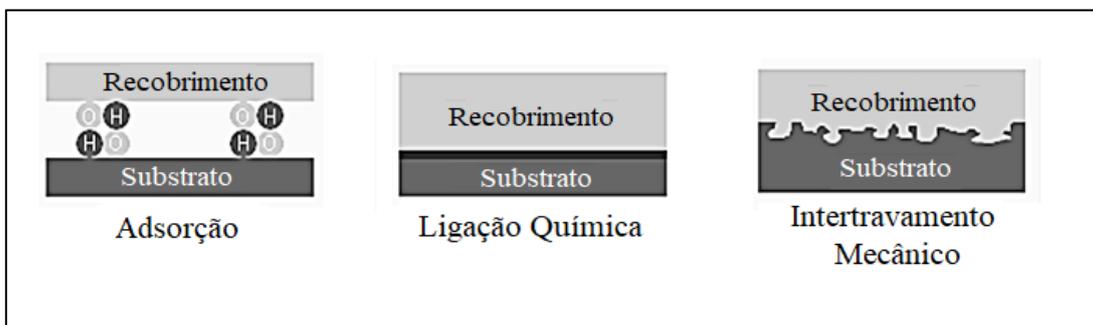
A força de adesão depende de mecanismos químicos e/ou mecânicos, onde o revestimento é capaz de penetrar nos poros e rugas existentes na superfície do substrato (GARDNER, 2017). A partir do momento em que o filme é depositado na superfície, ocorrem vários fenômenos, como adsorção física, conexões mecânicas e forças químicas. Esses fatores estão correlacionados e possuem forte influência um sobre os outros (HARUN *et al.*, 2017).

A adsorção acontece quando as moléculas da solução de revestimento entram em contato com a superfície do substrato. A interação entre o filme e o substrato ocorre através das ligações entre os átomos de hidrogênio. Essa força eletrostática formada pela ligação interfacial promove as forças de van der Waals entre as moléculas, formando assim uma ligação química entre o revestimento e o substrato (HUANG *et al.*, 2016; MOHSENI *et al.*, 2015).

A conexão mecânica, também chamada de intertravamento, corresponde a penetração do filme do revestimento na rugosidade do substrato, que ali se solidifica. O intertravamento mecânico depende do método utilizado para o revestimento, do tipo do substrato e dos tratamentos superficiais abordados, além das propriedades de adsorção da superfície (QU *et al.*, 2016).

Já a força de adesão, refere-se à máxima tensão de tração interfacial aplicada até que a camada de revestimento se desconecte do substrato. Parâmetros como espessura do revestimento e retenção do solvente utilizado no filme influenciam na força de adesão entre o substrato e o revestimento (NEUENDORF *et al.*, 2008). O desenho representado pela Figura 13 corresponde aos fatores relacionados à força de adesão entre um filme e um substrato.

Figura 13: Representação dos fatores que influenciam na força de adesão.



Fonte: Adaptado de Harun *et al.* (2017).

2.5.2. Influência da Espessura do Revestimento

A espessura do revestimento pode influenciar nas propriedades do material recoberto. Se o filme é muito espesso, por exemplo, as propriedades mecânicas e funcionais do implante são afetadas negativamente. Além disso, espessuras superiores a 100 nm causam falhas relacionadas a fadiga do material. Isso ocorre porque a camada externa do revestimento tende a descolar do substrato, resultando assim em uma baixa adesão. Ainda, o aumento da espessura aumenta a tensão residual no interior do material e a liberação da energia influencia em fissuras no revestimento (LAYROLLE; DACULSI, 2009). Os métodos de recobrimento e os tipos de materiais utilizados levam à diferentes espessuras de revestimento, o que resulta em uma diferença na cristalinidade, fase, composição química, microestrutura e morfologia do material (HARUN *et al.*, 2017). É recomendado que a espessura do recobrimento varie entre 10 µm – 20 µm, garantindo assim uma boa aposição óssea, mesmo que um revestimento de 10 nm seja suficiente para a atividade celular (NOURI; WEN, 2015).

2.6. O P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ como biomaterial

Biomateriais com altos valores de piezoelectricidade, encontrados em materiais inorgânicos como as cerâmicas, são altamente utilizados em estudos para regeneração do tecido ósseo. No entanto, alguns materiais inorgânicos podem causar respostas tóxicas no organismo quando utilizado por um longo período de tempo. Por este motivo, são utilizados materiais poliméricos orgânicos em conjunto com materiais inorgânicos de alta piezoelectricidade, diminuindo assim a probabilidade de um material causar inflamação tecidual mantendo suas propriedades elétricas (BOLBASOV *et al.*, 2017). Materiais compósitos que combinam uma fase cerâmica piezoelétrica a uma fase polimérica também piezoelétrica promovem ao material uma grande flexibilidade de aplicações.

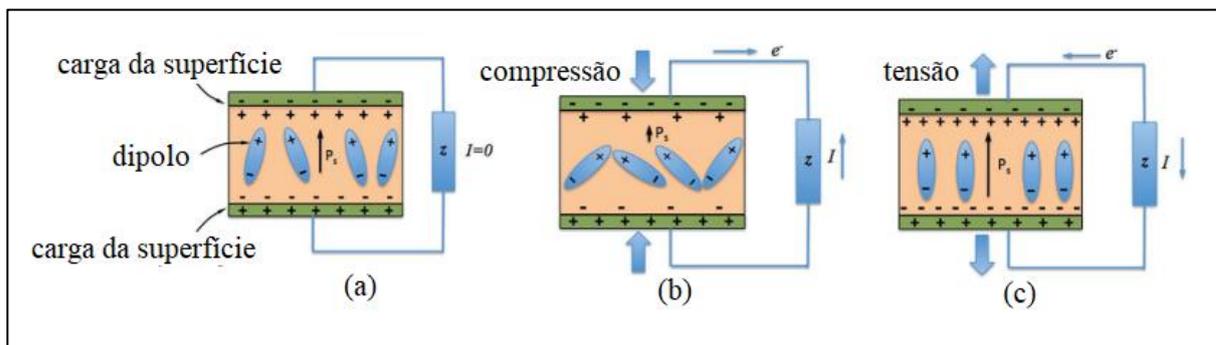
Assim, o polímero PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) são utilizados como matriz polimérica para estes tipos de compósito, devido a sua permissividade, alta rigidez dielétrica e a sua alta atividade piezoelétrica. Já o BaTiO₃ é visto como uma cerâmica piezoelétrica com grande potencial quando combinada ao PVDF e P(VDF-TrFE). Deste modo, o compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ apresenta propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezoelétricas. Além disso, a dispersão da cerâmica (que possui comportamento hidrofílico) em polímeros hidrofóbicos, como o PVDF, favorece a aglomeração e fusão de suas partículas (PATIL; ASHWIN; RADHAKRISHNAN, 2007).

O uso do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ tem sido difundido na área de Biomateriais em diversas aplicações, como no uso de regeneração óssea guiada (ROG) (LOPES *et al.*, 2014b; SCALIZE *et al.*, 2016), como substratos para estimulação e diferenciação de neurônios através do efeito piezoelétrico (GENCHI *et al.*, 2016) e na formação de membranas para promover a regeneração óssea (GIMENES *et al.*, 2004; LOPES *et al.*, 2016). No entanto, este material ainda não foi utilizado como revestimento de implantes. Assim, devido às suas propriedades piezoelétricas, o P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foi estudado com o intuito de desenvolver um revestimento biocompatível e biofuncional, com características osseointegrativas. Por este motivo, é necessário o entendimento das propriedades tanto do polímero P(VDF TrFE) quanto da cerâmica BaTiO₃, assim como a atividade elétrica do tecido ósseo e a piezoelectricidade dos materiais.

2.6.1. Materiais Piezoelétricos

Materiais piezoelétricos são classificados como materiais inteligentes porque são capazes de transduzir as cargas mecânicas em sinais elétricos e vice-versa. Essa propriedade está associada à distribuição de íons dentro de uma célula unitária individual. Esses íons possuem centros de carga positiva e negativa de forma não centrossimétricos dentro dos planos da célula quando nenhuma tensão mecânica é aplicada. Essa falta de simetria dá origem a um dipolo elétrico, o qual é responsável pela resposta piezoelétrica, como observado na Figura 14 (WAN; BOWEN, 2017).

Figura 14: Desenho esquemático do efeito piezoelétrico.



Fonte: Adaptado de Wan; Bowen (2017).

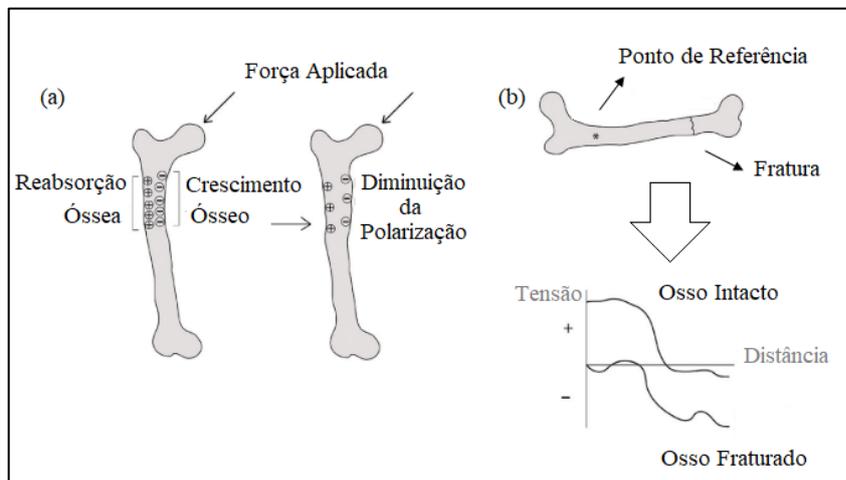
Dentre os materiais piezoelétricos, existe um subgrupo de relativa importância neste estudo, como a ferroelectricidade de um material. Esta propriedade está associada a polarização espontânea de um material e a capacidade de reorientar a direção da polarização através da aplicação de um campo elétrico. Para que o material exiba o efeito piezoelétrico, os dipolos

elétricos com orientação aleatória devem ser alinhados na mesma direção. Esse alinhamento é necessário para que o material ferroelétrico inacessível seja convertido em um material eletricamente ativo (WAN; BOWEN, 2017). A fase ferroelétrica está presente nos materiais até que estes atinjam uma temperatura crítica, também chamada de Temperatura de Curie (T_c). Após essa temperatura, ocorre mudança da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica

Materiais piezoelétricos são amplamente utilizados em sensores, transdutores e atuadores. No entanto, estes materiais vem ganhando atenção na área de Biomateriais devido ao fato de que estes podem ser utilizados para reparo/regeneração tecidual e administração de fármacos devido às suas características eletroativas (ARINZEH; COLLINS; LEE, 2013). A orientação do comportamento celular através de materiais piezoelétricos ocorre devido às cargas geradas em resposta a deformações e estímulos vibratórios das células. Biomateriais piezoelétricos com propriedades otimizadas podem produzir sinais bioelétricos semelhantes à matriz celular natural observada durante a remodelagem óssea (JACOB *et al.*, 2018).

Os potenciais elétricos que estão em estado estacionário do tecido ósseo não-estressado e os potenciais que são formados a partir de fraturas atuam na modulação, remodelação e regeneração óssea. Esses potenciais tem efeito considerável nos processos celulares e podem ser estimulados através de dispositivos externos, como os materiais e dispositivos piezoelétricos (WANG; ZHAO, 2010). Foi constatado que as áreas com atividade osteoblástica e crescimento ósseo apresentam polaridade negativa. Já as áreas de reabsorção associadas aos osteoclastos possuem polarização positiva ou neutra (GITTENS *et al.*, 2011), como observado na Figura 15.

Figura 15: (a) Polarização óssea a partir de aplicação de forças mecânicas; (b) curva de comparação entre tensão x distância entre o osso intacto e o osso fraturado.



Fonte: Adaptado de Gittens *et al.* (2011).

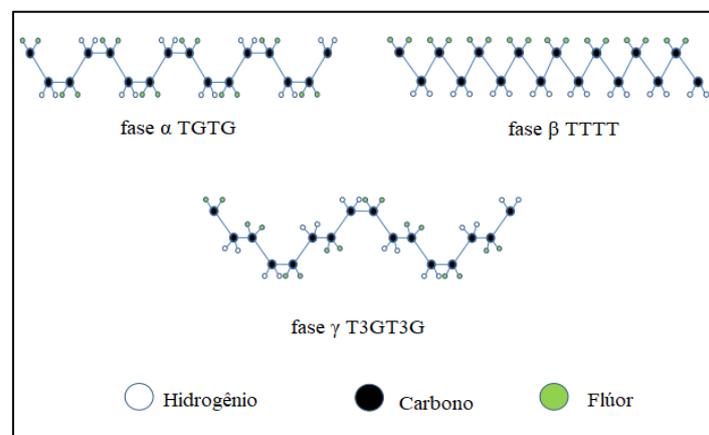
Estudos sugerem que o osso, rico em colágeno, é capaz de converter tensões funcionais em estímulos elétricos que influenciam na regeneração óssea. As respostas elétricas geradas pelo colágeno são transmitidas pela matriz celular para os canais dependentes de voltagem da membrana celular. A ativação destes canais transmite sinais intracelulares ao núcleo, desencadeando uma sequência de sinalizações responsáveis pela produção da matriz, crescimento celular e reparo tecidual (JACOB *et al.*, 2018; MIARA *et al.*, 2005).

2.6.1.1. O polímero PVDF e o copolímero P(VDF-TrFE)

O polímero PVDF e seus copolímeros são muito utilizados como biomateriais devido a sua resposta eletroativa e suas respostas piezo, piro e ferroelétricas quando comparados aos demais polímeros. Estes materiais possuem alta flexibilidade e são biocompatíveis, conferindo aos mesmos uma variedade de aplicações. Ainda, possuem alta resistência química e física, além de propriedades termoplásticas. No entanto, este material é não-biodegradável, o que limita sua aplicabilidade (JACOB *et al.*, 2018).

O poli(fluoreto de vinilideno) apresenta cinco fases: fase α (conformação *trans-gauche* TGTG'), fase β (conformação total *trans* TTTT), fase γ (alternância tripla-*trans-gauche* T3GT3G'), fase δ (alternância *trans-gauche* TGTG') e ϵ (alternância tripla-*trans-gauche*) (TANDON; BLAKER; CARTMELL, 2018). Essas conformações determinam a natureza polar/apolar da cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16: Desenho esquemático das cadeias do PVDF e suas respectivas fases.



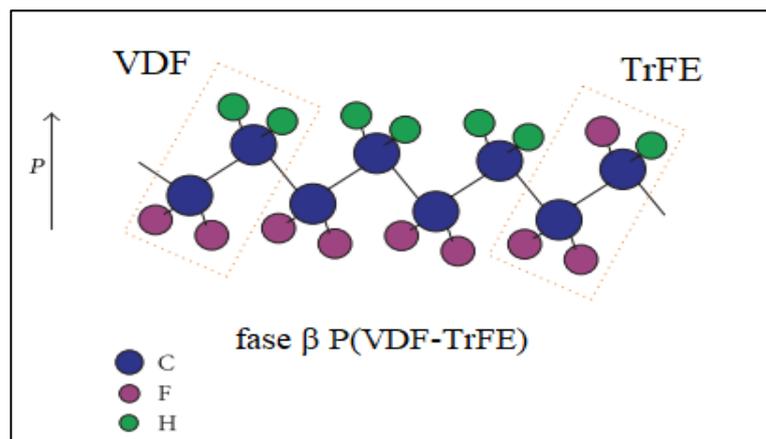
Fonte: Adaptado de Tandon; Blaker; Cartmell (2018).

As fases polares β , γ e δ são formadas quando os dipolos estão paralelamente alinhados entre si e perpendiculares a cadeia polimérica. Já as fases apolares α e ϵ são formadas quando o

momento dipolo é cancelado devido ao arranjo anti-paralelo. A fase que possui maior característica piezoelétrica, piroelétrica e ferroelétrica é a fase β (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014). A alta eletronegatividade dos átomos de flúor presente nas cadeias poliméricas e o alinhamento espontâneo dos dipolos C-F na fase β conferem ao PVDF boas propriedades dielétricas (VACCHE *et al.*, 2014).

Já o copolímero P(VDF-TrFE), que também possui estrutura semi-cristalina, possui cristalinidade inferior ao PVDF. Porém, alterando a razão molar de VDF (variação de 50 a 80% em mols) quando ligado ao TrFE, é possível obter uma conformação muito semelhante a β -PVDF, aumentando assim o efeito piezoelétrico. Quando comparado ao PVDF, o copolímero mostra a Temperatura de Curie T_c abaixo da Temperatura de Fusão T_m e se cristaliza na fase β independente da técnica de processamento (COSTA *et al.*, 2013; VACCHE *et al.*, 2012). A fase β do copolímero está representada estruturalmente na Figura 17.

Figura 17: Estrutura polimérica do P(VDF-TrFE) na fase β .



Fonte: Adaptado de Mai *et al.* (2015).

A vantagem do copolímero P(VDF-TrFE) é que este já se encontra na fase β , demonstrando melhores propriedades ferroelétricas quando comparado ao PVDF. Isso ocorre porque os íons de F, C e H possuem alta eletronegatividade entre si e, como o F atrai a maioria dos elétrons, ocorre a polarização dos átomos que compõem o material (BARKOULA *et al.*, 2008).

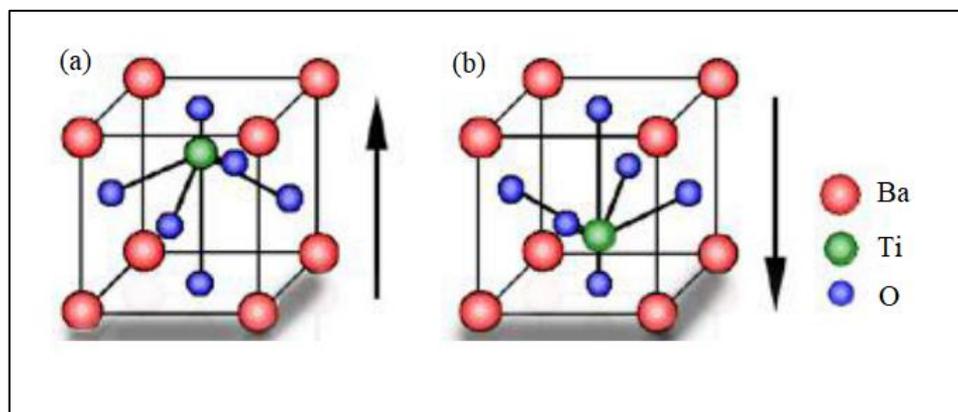
Estudos recentes mostram que o copolímero influencia positivamente na adesão e crescimento de células osteoblásticas, além de serem adequadas para aplicações como *scaffolds* utilizados para reparação e regeneração de tecidos (NUNES-PEREIRA *et al.*, 2015).

2.6.1.2. A cerâmica BaTiO₃

A cerâmica BaTiO₃ é amplamente conhecida e muito utilizada devido à suas propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas (FUENTES *et al.*, 2010). Esta cerâmica é tipicamente do tipo Perovskita ABO₃ e, dependendo da temperatura de transição (T_c), o BaTiO₃ apresenta quatro tipos de estrutura cristalina: cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Esta variação de estrutura cristalina está associada a mudança de fase do material, onde ocorre transição de fase tetragonal ferroelétrica para a fase cúbica paraelétrica geralmente em temperaturas $\geq 130^\circ\text{C}$ (MOGHTADA; HEIDARY MOGHADAM; ASHIRI, 2018; SMITH *et al.*, 2008).

A estrutura cristalina da cerâmica está representada na Figura 18. Neste caso, observa-se uma estrutura cúbica, formada por átomos de Ba nos vértices (A), átomos de Ti no centro da célula unitária (B) e átomos de O no centro das faces do cubo, caracterizando assim a estrutura Perovskita ABO₃.

Figura 18: Estrutura Perovskita tetragonal do BaTiO₃. (a) Deslocamento do átomo de Ti induzindo uma polarização paralela à direção do campo aplicado; (b) Deslocamento do átomo de Ti induzindo uma polarização contrária à (a) através da aplicação de um campo oposto.



Fonte: Adaptado de Almadhoun (2011).

Para temperaturas acima da T_c , o BaTiO₃ está representado como uma estrutura cúbica de face centrada, associado a fase paraelétrica. Já abaixo da T_c , a simetria da célula unitária sofre alterações devido ao deslocamento dos íons de O²⁻ em seu interior. Esse deslocamento é responsável pela origem da ferroeletricidade deste material, o qual é consequente da polarização espontânea dos átomos sem simetria (BRITO, 2009).

As propriedades elétricas do BaTiO₃ são dependentes da sua cristalinidade e tamanho de partícula. O tamanho crítico das partículas corresponde a valores entre 5 nm e 200 nm (BRITO,

2009). Segundo Gimenes (2005), a piezoelectricidade da cerâmica é máxima quando as partículas possuem entre 300 – 500 nm de diâmetro.

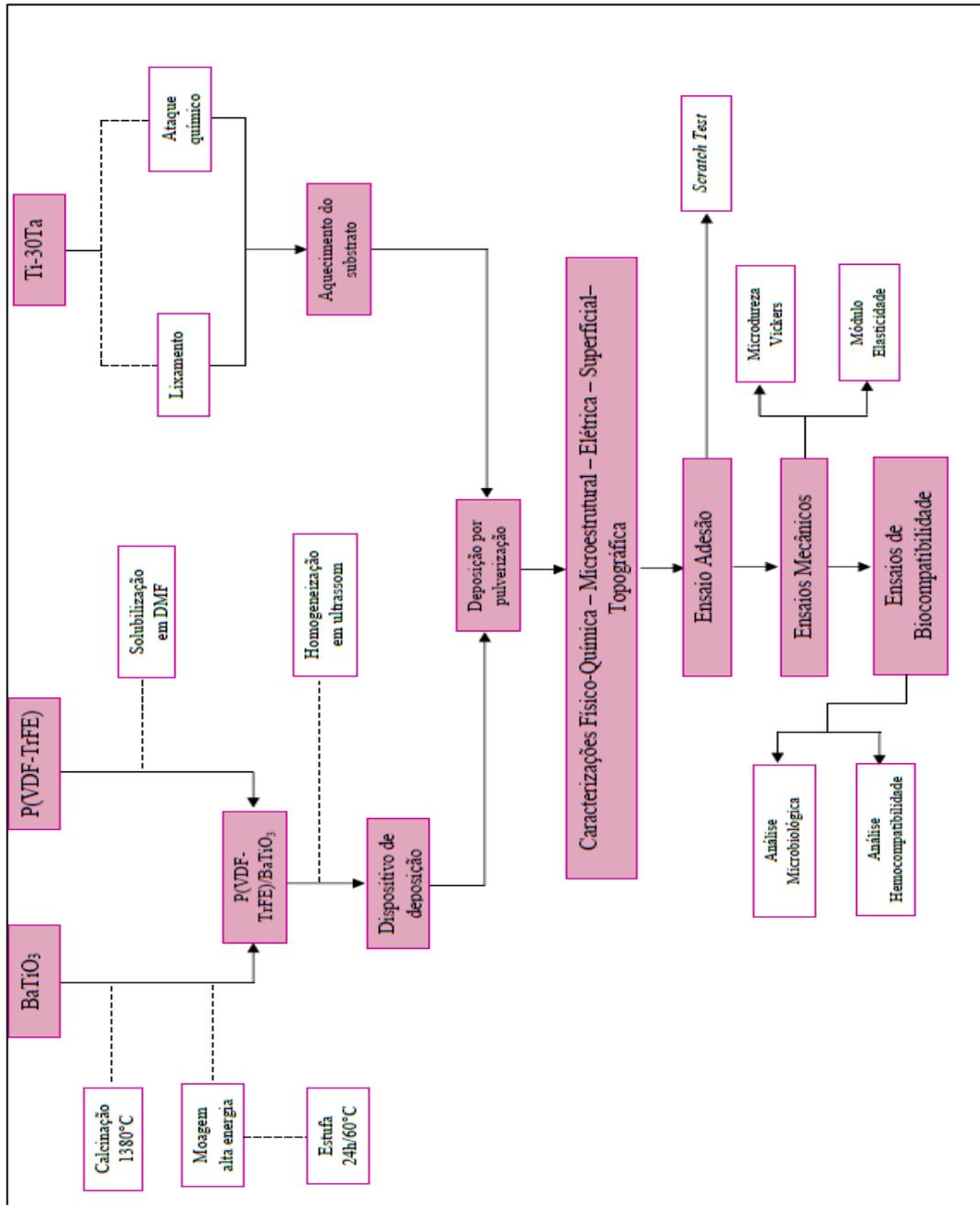
Uma observação muito importante está relacionada à presença de contaminações no BaTiO₃ que surgem durante sua síntese. Uma dessas contaminações é a Carbonato de Bário (BaCO₃), a qual é considerada como impureza residual de alta estabilidade térmica, sendo difícil sua remoção. A presença do BaCO₃ tem influência negativa nas propriedades do BaTiO₃, principalmente quando associado à resposta ferroelétrica do material (BRITO, 2009). Assim, busca-se obter a cerâmica sem contaminantes para não prejudicar a funcionalidade do material.

3. MATERIAIS

3.1. Delineamento Experimental

O delineamento experimental do processo deste trabalho está representado pela Figura 19.

Figura 19: Processo de preparação e síntese do compósito recoberto.



Fonte: Autor.

3.2. Condicionamento do pó de BaTiO₃

O pó Titanato de Bário comercial (Sigma Aldrich, 99,9%, <2 μm, BaTiO₃) foi calcinado em forno MUFLA por 4 horas a uma temperatura de 1380°C. Essa calcinação é responsável pelo aumento das partículas da cerâmica e para evitar a formação de contaminantes, como o BaCO₃. Posteriormente, foi adicionado 20 mL de álcool isopropílico ao pó calcinado e esta mistura foi levada ao moinho planetário de alta energia, em jarro de ágata de 50mL e bolas de moagem com diâmetro de 5mm. O volume ocupado pelas bolas de moagem no jarro de ágata correspondem a ¾ do volume total. O moinho planetário foi utilizado por 1h a uma frequência de 40 Hz. Em seguida, a mistura foi seca em estufa a 60°C por um período de 24h. Após a secagem, foi utilizado um almofariz/pístilo de porcelana para a desaglomeração das partículas.

3.3. Síntese do compósito P(VDF-TrFE)/ BaTiO₃

A síntese do compósito foi realizada em ambiente laboratorial limpo e sob temperatura controlada de 25°C. Primeiramente, o pó de Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (Arkema Piezotech FC 20, P(VDF-TrFE)), o qual possui em sua composição 20% (em mol) de TrFE e 80% (em mol) de PVDF, foi utilizado para a síntese do compósito em estudo. A massa de 1,5 g deste copolímero foi dispersa na proporção de 20g/100mL em Dimetilformamida (99,8%, Sigma Aldrich, DMF) e solubilizada com o auxílio de um agitador magnético.

Após a dissolução do copolímero, o pó de BaTiO₃ foi adicionado lentamente à solução de P(VDF-TrFE)/DMF até sua completa dispersão. Em seguida, a dispersão P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foi homogeneizada por 6 minutos em ultrassom de alta potência sob refrigeração em banho de água/gelo.

Para a síntese do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, foram utilizadas concentrações de 10% em volume de cerâmica. Para calcular a massa do copolímero em relação à cerâmica, foi utilizado a Equação 1:

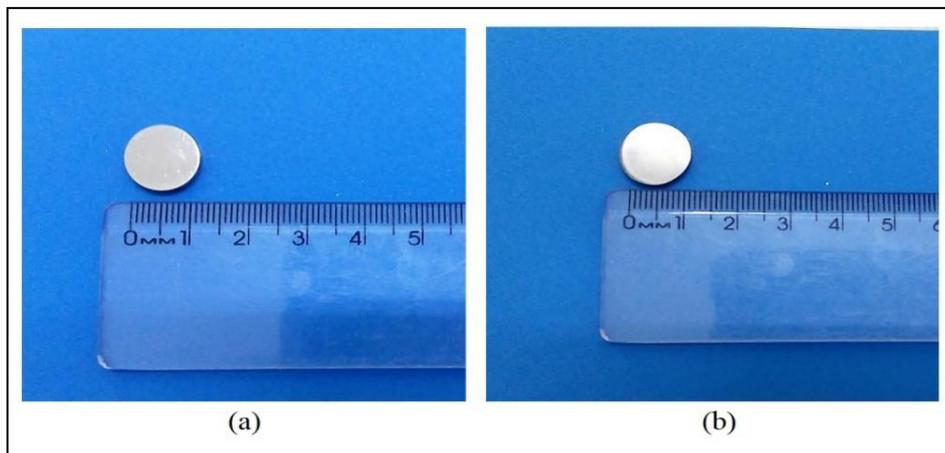
$$m_{cerâmica} = (\phi \cdot \rho_{cerâmica} \cdot m_{copolímero}) \div (1 - \phi) \cdot \rho_{copolímero} \quad (1)$$

onde ϕ corresponde à fração volumétrica de cerâmica no compósito.

3.4. Condicionamento das amostras de Ti-cp e liga Ti-30Ta

As amostras de Ti-cp e da liga de Ti-30Ta, apresentadas na Figura 20, foram obtidas por meio da pós-doutoranda Patrícia Capellato (bolsista PNPd UNIFEI), a qual é integrante do grupo de pesquisa da professora Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro, da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Os discos de Ti e Ti-30Ta possuem 2 mm de espessura e 13 mm de diâmetro. A amostra de Ti-cp foi utilizada como parâmetro comparativo.

Figura 20: (a) Amostra de Ti-cp. (b) Amostra da liga Ti-30Ta.



Fonte: Autor.

Todas as amostras foram divididas em dois grupos distintos, caracterizados de acordo com o tratamento de superfície submetido. Os tratamentos de superfície, descritos a seguir, foram realizados com o intuito de obter uma superfície homogênea com rugosidade média, preparando assim a amostra para sua posterior cobertura. A alteração da rugosidade facilita a fixação do filme de recobrimento na superfície dos substratos metálicos, como será discutido no próximo capítulo.

- a. Grupo 01 – Tratamento de superfície abrasivo: lixas de carvão de silício de granulometria #1200 foram utilizadas nas amostras de Ti-cp e Ti-30Ta com o auxílio de uma poltriz automática para metalografia por aproximadamente 30 segundos.
- b. Grupo 02 – Tratamento de superfície com ataque químico: para atacar quimicamente as amostras de Ti-cp e Ti-30Ta, foi utilizado o reagente de Kroll nas seguintes proporções: 5mL de HNO_3 + 3mL de HF + 100mL de H_2O , por um período de 1 minuto. Em seguida as amostras foram lavadas utilizando água destilada.

Todas as amostras de ambos os grupos foram lavadas em banho ultrassônico com água destilada e acetona por 30 minutos. Devidamente limpas, todas as amostras foram secas em estufa, a uma temperatura de 37°C e acondicionadas em embalagens apropriadas para uso posterior.

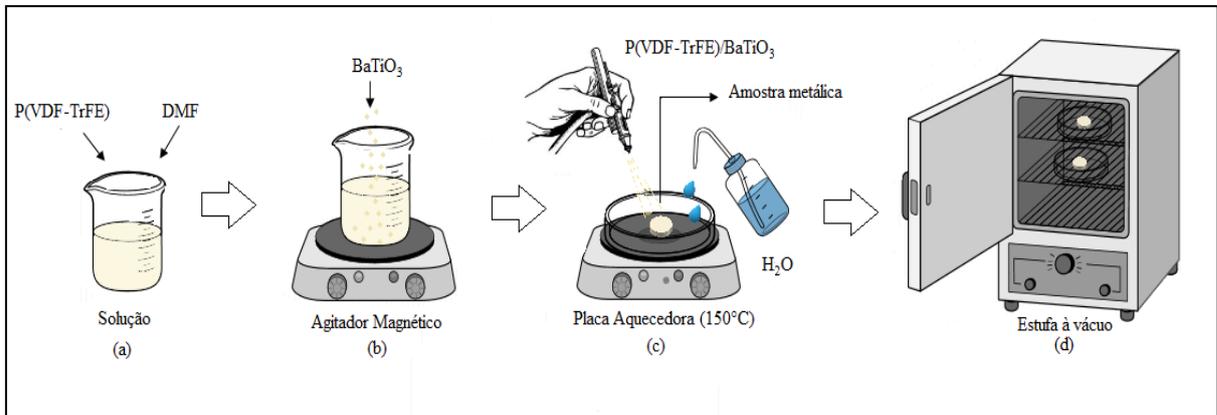
3.5. Deposição do Compósito nos Substratos de Ti e Ti-30Ta

A deposição do compósito nos substratos foi realizada por método experimental. Primeiramente, o compósito foi depositado no substrato à temperatura ambiente. Neste caso, o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ não aderiu à superfície de ambos materiais metálicos. Deste modo, foram estudadas metodologias para que o filme se fixasse na superfície das amostras de Ti-cp e Ti-30Ta. Através de embasamento na literatura, as amostras de Ti-cp e Ti-30Ta passaram por um tratamento térmico anterior ao processo de revestimento. Como não há estudos na literatura sobre o aquecimento de substratos em relação ao filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, foram utilizadas três temperaturas para avaliar a adesão do filme: T₁: temperatura ambiente (25°C ± 1°C); T₂: 100°C ± 10°C e T₃: 150°C ± 10°C. Todas as amostras foram aquecidas e mantidas à esta temperatura durante todo o processo de recobrimento.

O recobrimento, ilustrado pela Figura 21, foi realizado utilizando um aerógrafo comercial do tipo *air brush*, com diâmetro da agulha de 5 mm, conectado a uma bomba compressora com pressão constante de 20 kgf/cm². A dispersão de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ em meio de DMF foi carregada no copo reservatório do aerógrafo, tomando-se cuidado de realizar o procedimento de dispersão no menor intervalo de tempo possível, garantindo assim a homogeneidade da dispersão, já que a mesma, caso deixada em repouso, sofre decantação das partículas de cerâmica. A deposição do compósito nas amostras de Ti-cp e Ti-30Ta foi realizada sob uma distância padrão de 3 cm. Ao mesmo tempo, foi utilizado um borrifador comercial para pulverizar água deionizada logo após a aplicação do aerossol da dispersão de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃. A água adicionada nesta etapa permite que a solução permaneça homogênea devido a migração do DMF para a água, ocorrendo assim a precipitação do compósito. Após o processo de recobrimento, as amostras revestidas foram secas à estufa por 12h a uma temperatura de 100°C, em vácuo por um período 2h durante a secagem.

A espessura do filme foi controlada através do tempo de deposição em relação a homogeneidade do filme no substrato. Foram realizadas diversas medidas em um micrometro digital para comparar as espessuras entre as amostras durante a etapa de revestimento e assim chegar a um tempo de recobrimento padronizado.

Figura 21: Processo ilustrativo do recobrimento das amostras de Ti e Ti-30Ta. (a) DMF adicionado ao copolímero para solubilização; (b) Adição do Titanato de Bário à solução anterior; (c) Etapa do recobrimento utilizando o *airbrush*; (d) amostras em estufa a vácuo.



Fonte: Autor.

Uma otimização robusta do processo foi realizada ajustando os parâmetros experimentais, como a vazão do líquido e o tempo de pulverização. A vazão do líquido foi regulada conforme a deposição do filme no substrato se distribuisse de forma homogênea e sem a formação de rugas. O tempo de pulverização foi ajustado até se obter uma camada fluida, ausente de aglomerações e com espessura na faixa de 10 a 20 microns, conforme dados da literatura que serão discutidos adiante. A espessura foi avaliada através do uso de um paquímetro digital, onde a medida obtida foi relacionada ao tempo de deposição. Não houve variações na pressão da bomba devido a questões de segurança da mesma, sendo todos os processos de revestimento realizados a uma pressão de 20 kgf/cm². O resultado obtido após o recobrimento pode ser visto na Figura 22, onde é possível observar uma amostra de Ti-30Ta recoberta e uma amostra de Ti-30Ta sem a presença do recobrimento.

Figura 22: Amostras de Ti-30Ta recoberta (aspecto esbranquiçado) em comparação à amostra sem recobrimento (aspecto metálico).



Fonte: Autor.

4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Caracterização dos Pós Precursores, Filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ e Liga Ti-30Ta

4.1.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os pós precursores do compósito e a membrana de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foram submetidos às técnicas de análise térmica com o intuito de verificar os eventos térmicos (endo e exo) que ocorrem no material quando submetidos à um aumento controlado da temperatura em atmosfera também controlada.

A avaliação da variação de massa, tanto dos pós como da membrana, foi realizada através da técnica de Análise Termogravimétrica (TG), utilizando o equipamento da Mettler Toledo TG 50 pertencente ao laboratório de Biomateriais da UNIFEI - Itajubá, à uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O gás de arraste empregado na análise foi o N₂.

As mudanças de fases, dadas pela Temperatura de Curie, as temperaturas de fusão e cristalização assim como a variação de energia (entalpia) de ambos os pós e da membrana, foram obtidas através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi Shimadzu DSC 60, também pertencente ao laboratório de Biomateriais da UNIFEI – Itajubá. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C a 250°C, à uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob atmosfera de N₂ e fluxo de gás de 50 mL/min.

4.1.1.1. Cálculo da Cristalinidade do BaTiO₃, P(VDF-TrFE) e Membrana P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

O grau de cristalinidade do copolímero depende dos tratamentos térmicos envolvidos no processamento do mesmo e a análise da cristalinidade tanto do copolímero como da membrana são importantes para avaliar as propriedades piezoelétricas do material. O grau de cristalinidade (ΔX_c) foi calculado através da Equação 2:

$$\Delta X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Onde ΔH_m corresponde a entalpia de fusão da amostra e ΔH_{100} corresponde à entalpia de fusão do copolímero 100% cristalino – este dado foi relacionado à literatura.

A análise de difração de raios-X de cada amostra complementa o estudo da cristalinidade do copolímero P(VDF-TrFE) e da membrana P(VDF-TrFE)/BaTiO₃.

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para estudar as fases cristalinas (α , β e γ) do copolímero P(VDF-TrFE) (em pó) e identificar as fases existentes no compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ (em filme). Tanto o pó quanto o filme foram colocados diretamente no equipamento na posição do feixe luminoso. As análises foram realizadas no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Foram feitas 32 varreduras para cada amostra e o equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Físico-Química (IFQ) da UNIFEI – Itajubá.

4.1.3. Difratomia de Raios-X (DRX)

Para determinar as fases cristalinas presentes nos pós de P(VDF-TrFE) e BaTiO₃ e no filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foi utilizada a técnica de difração de Raios-X. Esta técnica também permitiu analisar as possíveis alterações microestruturais provenientes da combinação de fases distintas dos pós cerâmico e copolímero na formação do compósito. A análise das fases presentes na liga Ti-30Ta sem recobrimento e com recobrimento também foram realizadas.

Os parâmetros para realização das medidas das amostras foram:

- a. BaTiO₃ na forma de pó: radiação Cu-k α , varredura de 10° a 90°, passo 0,02° e t=0,5s.
- b. P(VDF-TrFE) na forma de pó: radiação Cu-k α , varredura de 10° a 30°, passo 0,01° e t=0,5s

- c. P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ na forma de membrana: radiação Cu- α , varredura de 10° a 90°, passo 0,01° e t=0,5s
- d. Liga Ti-30Ta: radiação Cu- α , varredura de 20° a 80°, passo 0,01° e t=0,5s
- e. Liga Ti-30Ta Recoberta: radiação Cu- α , varredura de 10° a 90°, passo 0,01° e t=0,5s

O equipamento utilizado para obtenção dos dados foi o difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro do Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI – Itajubá.

A fim de estudar os difratogramas obtidos para cada amostra, foram utilizados o *software* XPert High Score Plus e a biblioteca de dados PDF-2 (Powder Diffraction File).

4.1.4. Medidas de Impedância Complexa

A técnica de espectroscopia de impedância foi realizada a fim de investigar as características dielétricas dos materiais, onde o comportamento semicondutor do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foi avaliado. A caracterização por impedância das amostras foi medida na faixa de frequência de 1Hz a 40MHz através de um equipamento da marca Novo Control Technologies, modelo Alpha A High Performance Frequency Analyser, pertencente ao Laboratório de Sensores e Dispositivos da Universidade Federal de Itajubá.

4.1.5. Porosidade do Filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

A porosidade do material de recobrimento foi avaliada através do Princípio de Arquimedes, seguindo a norma ASTM C20-00 (2015). Este método está relacionado aos poros abertos e a penetração da água nos mesmos. Porém, a distribuição e morfologia dos poros deve ser analisada utilizando outras técnicas.

Para realizar essa técnica, é necessário estabelecer três parâmetros em relação a massa da amostra. Primeiramente, é realizado a medida da massa seca da amostra. Em seguida, mergulha-se a amostra em água destilada e a massa submersa é medida, pois esta sofre a ação do empuxo. Finalmente, o valor da massa úmida é obtido através da secagem da amostra com papel toalha, para retirar o excesso de água. Deste modo, foi medido a massa seca (M_s), a massa imersa (M_i) e a massa úmida (M_u) do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃. A porosidade aparente (ϕ), que é descrita pela relação entre o volume dos poros abertos e o volume total do corpo de prova, foi calculada utilizando a Equação 3:

$$\varphi = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \times 100\% \quad (3)$$

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, com o intuito de analisar o tamanho da partícula da cerâmica BaTiO₃. Não obstante, esta técnica também foi utilizada para avaliar a distribuição das partículas dos pós cerâmicos na matriz polimérica após a síntese do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, além de estudar as características de superfície, como a rugosidade da membrana.

Em conjunto com a técnica de MEV, foi realizado a análise de composição e quantificação dos elementos químicos presentes nos pós e na membrana através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

O equipamento utilizado para análise de MEV foi o Microscópio Eletrônico da Tescan, Modelo Vega 3, do laboratório de microanálise da UNIFEI – Itabira. A amostra de BaTiO₃ foi solubilizada em isopropanol. O pó P(VDF-TrFE) e o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ foram analisados diretamente no equipamento, sem nenhum preparo prévio na amostra. O detector BSE (elétrons retroespalhados) foi utilizado para obtenção das amostras nas condições citadas acima.

4.2. Caracterização do Tratamento de Superfície das Amostras da Liga Ti-30Ta

4.2.1. Molhabilidade

As amostras de Ti-cp e Ti-30Ta foram analisadas através do ângulo de contato com o intuito de avaliar a hidrofiliabilidade da superfície após os tratamentos de lixa e ataque químico. Deste modo, buscou associar essas propriedades à adesão do material. As amostras foram submetidas à avaliação da molhabilidade da superfície através do método de gota sésil, onde 10 µL de água deionizada foi depositada sobre a superfície das amostras em temperatura controlada de 25°C ± 1°C. Foram realizadas 5 medidas em 3 regiões diferentes da superfície das amostras de Ti e Ti-30Ta e após esse processo, calculou-se a média para cada amostra. Foi utilizado para esta

análise o goniômetro *Kruss Easy Drop* pertencente ao Laboratório de Central Analítica da UNIFEI – Itajubá.

4.2.2. Energia de Superfície

A energia de superfície das amostras pôde ser calculada através da equação de Fowkes, representada pela Equação 4 (AGUIAR, 2013; DESHMUKH; BHAT, 2003; MACÊDO, 2012).

$$\left(\frac{1 + \cos \theta}{2}\right) = \sqrt{\gamma_s^d \times \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \times \gamma_l^p} \quad (4)$$

Os parâmetros considerados estão relacionados ao ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície e as componentes polar e dispersiva dos líquidos utilizados na análise de ângulo de contato. A letra θ representa o ângulo de contato entre a gota e a superfície e γ_l corresponde a tensão de superfície do líquido de prova. Os valores de γ_l^d estão relacionados aos componentes dispersivos ou apolares do líquido e prova e γ_s^d está relacionado aos mesmos parâmetros em relação a superfície do sólido. Já γ_s^p e γ_l^p correspondem aos componentes polares de energia de superfície que se referem a interações como dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ácido-base, ligações de hidrogênio, dentre outras.

Os valores de γ_l , γ_l^d e γ_l^p são dados pela literatura. No entanto, apesar dos parâmetros γ_s^d e γ_s^p serem desconhecidos, estes podem ser determinados empregando um sistema de equações lineares e dados da literatura. Sendo assim, não é possível calcular a energia de superfície total utilizando apenas a Equação 4. Por este motivo, é necessário utilizar dois líquidos diferentes para análise de ângulos de contato e assim, chegar em um sistema de duas equações lineares, como descrito no sistema de equações abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\gamma_s^d} + a \sqrt{\gamma_s^p} = b(1 + \cos \theta_1) \\ \sqrt{\gamma_s^d} + c \sqrt{\gamma_s^p} = d(1 + \cos \theta_2) \end{array} \right. \quad (5)$$

Onde a, b, c e d são os coeficientes relativos dos líquidos e θ_1 e θ_2 correspondem aos ângulos de contato dos líquidos medidos, sendo θ_1 para água destilada e θ_2 para o etileno-glicol, como observado nas Tabela 2 e

Tabela 3.

Tabela 2: Medidas de Ângulo de Contato (água) das Amostras de Ti e Ti-30Ta.

Ângulo de Contato (θ)		
Amostras	Sem Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti	60,1 ± 5,4	79,1 ± 6,5
Ti-30Ta	63,3 ± 6,7	71,2 ± 4,3

Tabela 3: Medidas de Ângulo de Contato (etileno-glicol) das Amostras de Ti e Ti-30Ta.

Ângulo de Contato (θ)		
Amostras	Sem Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti	61,8 ± 3,51	69,3 ± 4,58
Ti-30Ta	68,8 ± 5,52	75,4 ± 5,40

A resolução do sistema linear de equações é descrito em Aguiar (2013) e Żenkiewicz (2007). Através de manipulações matemáticas, chega-se nos seguintes valores para a, b, c e d:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma_{l1}^p}{\gamma_{l1}^d}} \quad b = \frac{\gamma_{l1}}{2\sqrt{\gamma_{l1}^d}} \quad c = \sqrt{\frac{\gamma_{l2}^p}{\gamma_{l2}^d}} \quad d = \frac{\gamma_{l2}}{2\sqrt{\gamma_{l2}^d}}$$

Os parâmetros de tensão superficial dos líquidos foram retirados da literatura (AGUIAR, 2013) e podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de Tensão Superficial dos Líquidos Utilizados

Tensão Superficial			
Líquido	γ_l^d (mN/m)	γ_l^p (mN/m)	γ_l (mN/m)
Água	21,8	51	72,8
Etileno-Glicol	29	19	47,7

Fonte: Aguiar (2013).

Deste modo, é possível obter as componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) de cada sólido. Assim, para calcular a energia de superfície total (γ_s), faz-se a soma das componentes, como observado na Equação de Fowkes abaixo (AGUIAR, 2013; DESHMUKH; BHAT, 2003; ŻENKIEWICZ, 2007):

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (6)$$

Portanto, as amostras sem recobrimento foram avaliadas quanto a sua energia de superfície para posterior estudo relacionado à adesão do filme de recobrimento.

4.2.3. Avaliação da Rugosidade da Superfície

Após os tratamentos de superfície (ataque químico e lixamento) das amostras de Ti-cp e Ti-30Ta, a rugosidade das amostras metálicas foi mensurada através do rugosímetro Mitutoyo SJ-201 *Surface Roughness Tester*, pertencente ao Laboratório de Automação da Manufatura (LAM) do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI – Itajubá. Foram realizadas medidas em 5 amostras para cada tipo de amostra. Deste modo obteve-se os valores do desvio da média aritmética da altura da rugosidade (Ra). Os valores de rugosidade obtidos pelo rugosímetro foram confirmados através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com simulação em AFM.

4.2.4. Análise Topográfica Após o Tratamento de Superfície das Amostras

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para avaliar a topografia das superfícies após o tratamento abrasivo de ambas as amostras. Deste modo, foi possível avaliar a uniformidade da distribuição do tratamento da superfície ao longo das amostras metálicas. O microscópio eletrônico utilizado para tais análises foi o Zeiss modelo Evoma15, e pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE da UNIFEI – Itajubá. O tipo de detector utilizado para realização da microscopia das amostras metálicas foi o BSE, assim como para as amostras em pó e membrana.

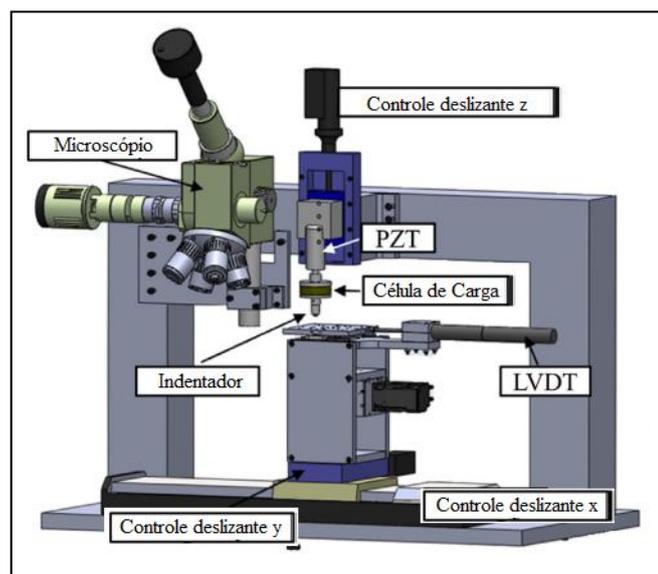
4.3. Análise da Adesão do Filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ Depositado no Substrato de Ti-30Ta

4.3.1. *Scratch Test*

O ensaio de *Scratch Test* ou ensaio de esclerometria com carga progressiva, foi realizado de acordo com a norma ASTM D7027-05E1 com o intuito de avaliar a adesão do revestimento no substrato metálico. O equipamento utilizado foi o microesclerômetro desenvolvido pelo Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia – MG.

O equipamento, esquematizado na Figura 23, é controlado por um sistema piezoelétrico analógico e a aquisição das informações são obtidas através da plataforma *LabView*. Seu princípio de funcionamento consiste no deslocamento de um penetrador, normalmente do tipo Rockwell-C, aplicando-se uma força normal em sentido transversal sobre a superfície revestida. A força normal sofre um aumento gradual até que uma força crítica é atingida. Neste ponto crítico, observa-se a falha do revestimento e a força crítica é relacionada à força máxima que o revestimento suporta sem que ocorra sua ruptura ou “descolamento” da superfície (TELES, 2014). Através de um microscópio acoplado no equipamento, é possível analisar os riscos feito pelo indentador.

Figura 23: Desenho esquemático do microesclerômetro utilizado para o ensaio de *scratch test* desenvolvido pela UFU.



Fonte: Adaptado de Teles *et al.* (2017).

Foram realizados 5 riscos de 3mm de comprimento em cada amostra, variando sua carga de modo linear, entre 0N e 30N. A velocidade adotada para o indentedor foi de $v = 0,01\text{m/s}$ e taxa de carregamento 3 N/mm. O indentedor utilizado foi do tipo Rockwell-C (cônico com ângulo de abertura de 120° e raio de ponta de 0,2 mm).

4.4. Caracterização Superficial e Topográfica das Amostras de Ti-cp e Ti-30Ta Recobertas com o Filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

4.4.1. Molhabilidade e Energia de Superfície

As medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar as características de hidrofobicidade da membrana de recobrimento P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, já que quanto maior a superfície hidrofóbica, maior a interação das células com a membrana. Para tal análise, foi utilizado o goniômetro Kruss Easy Drop pertencente ao Laboratório de Central Analítica da UNIFEI – Itajubá.

As amostras de Ti-30Ta e Ti-cp recobertas foram submetidas à avaliação da molhabilidade da superfície através do método de gota séssil, onde 10 μL de água deionizada foi depositada sobre a superfície das amostras em temperatura controlada de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. A gota produzida formou um ângulo de contato com a superfície, a qual foi capturada através de um sistema óptico e analisada através do *software* Drop Shape Analyse (DSA).

Foram realizadas cinco medidas em três pontos distintos para cada amostra. A partir das medições, a média do ângulo de contato pôde ser determinada. Observou-se a adsorção do líquido depositado na superfície, medindo o ângulo de contato a cada 10 minutos, totalizando 60 minutos de análise por amostra.

Em relação à Energia de Superfície, foram utilizadas as equações descritas anteriormente. Os dados para cálculo estão expostos nas Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5: Medida de Ângulo de Contato (água) das Amostras Recobertas de Ti-cp e Ti-30Ta

Amostras	Ângulo de Contato (θ)	
	Com Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti	$78,9 \pm 5,8$	$80,3 \pm 5,9$
Ti-30Ta	$82,9 \pm 5,3$	$85,1 \pm 4,2$

Tabela 6: Medida de Ângulo de Contato (etileno-glicol) das Amostras Recobertas de Ti-cp e Ti-30Ta

Ângulo de Contato (θ)		
Amostras	Com Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti	$81,6 \pm 3,87$	$79,5 \pm 5,80$
Ti-30Ta	$89,2 \pm 5,74$	$83,7 \pm 2,76$

4.4.2. Rugosidade das Amostras Pós-Recobrimento

A rugosidade das amostras recobertas foi analisada através da técnica de MEV com simulação em AFM e a imagem obtida foi tratada através do *software* SPIP - *Scanning Probe Image Processor*. O equipamento destinado a estas análises foi o Phenom ProX da marca Phenom-World, pertencente ao departamento de estudos em materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O detector utilizado foi o BSE e a tensão aplicada foi correspondente a 10kV.

4.4.3. Análise da Topografia Após o Recobrimento

A distribuição do filme depositado nas amostras foi avaliada através da técnica de MEV. Além disso, foi realizado a micrografia da lateral das amostras recobertas a fim de visualizar a interface entre filme e recobrimento.

O equipamento utilizado foi o Tecsan, Modelo Vega 3 do Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI – Itabira, com detecção do tipo BSE.

4.5. Caracterização Mecânica da Liga Ti-30Ta

4.5.1. Microdureza Vickers

O ensaio de Microdureza Vickers foi realizado com o intuito de avaliar as a dureza das amostras de Ti-cp e Ti-30Ta sem revestimento após o tratamento superficial. Este ensaio não é adequado para análise da superfície recoberta com o compósito, já que a camada superficial da amostra se torna macia, e este tipo de análise não é indicado para estes tipos de superfície.

A microdureza Vickers indica a capacidade do material em resistir a penetração de uma determinada carga. A equação que determina o valor da dureza Vickers pode ser escrita da seguinte forma:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (7)$$

Onde F corresponde à carga aplicada e A está associado à área de impressão deixada pelo indentador no corpo de prova ensaiado.

A medida foi feita de acordo com a norma ASTM E384-10, utilizando-se o equipamento Microhardness Tester HV 1000 da Digimess, pertencente ao departamento de Engenharia Mecânica da UNIFEI – Itajubá. Aplicou-se uma carga de 10gf no substrato da liga Ti-30Ta, com tempo de indentação de 15 segundos. Foram realizadas 5 medidas em cada superfície e a microdureza Vickers foi dada pela média aritmética das medidas obtidas.

4.5.2. Módulo Elasticidade

O módulo de Elasticidade das amostras da liga Ti-30Ta com e sem recobrimento foram obtidos através do ensaio de compressão realizado pelo departamento de Engenharia Mecânica da UNIFEI utilizando uma máquina universal de ensaios da marca EMIC DL, o qual obedece a norma ASTM E09 (2000). Através do ensaio de compressão, obteve-se a curva $\sigma \times \varepsilon$, a qual foi esboçada a partir dos valores de tensão e deformação obtidos. Foram analisados três pontos da região elástica de cada curva, sendo realizada a média dos resultados. Assim, o módulo de elasticidade, representado pela Equação 8, pôde ser calculado.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (8)$$

Onde E corresponde ao módulo de elasticidade, σ à tensão aplicada (MPa) e ε à deformação (mm/mm).

As amostras de Ti-cp recobertas não puderam ser analisadas devido a indisponibilidade de amostras que se adequassem às normas ASTM em relação às suas propriedades dimensionais, como espessura e diâmetro.

4.6. Ensaio de Biocompatibilidade

4.6.1. Atividade Microbiológica

O teste para análise da atividade antibacteriana das amostras de Ti-30Ta recobertas e sem recobrimento foi realizado no Laboratório de Microbiologia pertencente ao departamento de Biomateriais da UNIFEI – Itajubá, sob responsabilidade da Profa. Dra. Daniela Sachs. Para o experimento, foram utilizadas cepas de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228), as quais estão presentes na etapa de mineralização óssea no caso de implantes ortopédicos e odontológicos (CUNHA *et al.*, 2016; DE BREIJ *et al.*, 2016).

Inicialmente, foram preparados os meios BHI – solução estéril de infusão de cérebro e coração, utilizando 52 g de BHI diluído em 1000 mL de água destilada. A solução de BHI foi esterilizada em autoclave a 127°C por um período de 1h. Após esse procedimento, a cepa foi inoculada em tubo de ensaio com 3 mL de BHI e levado à estufa a 37°C por 24h (realizado em duplicata). Após o período de incubação, utilizou-se 10 µL da solução preparada com a cepa para estriar as placas de petri previamente preparadas com ágar. As placas foram levadas à estufa bacteriológica a 37°C por um período de 24h para o crescimento do biofilme. Finalmente, uma alíquota da colônia de bactérias cultivada foi adicionada em um tubo de ensaio com 3 mL de solução NaCl 0,9% até a obtenção da concentração do meio líquido na escala de McFarland 0,5 ($1,5 \times 10^8$ células/mL).

Para realizar o ensaio, foram utilizados um total de 18 amostras, as quais foram divididas em dois grupos: Grupo Teste (G_T): amostras de Ti-30Ta recobertas e Grupo Controle (G_C): amostras de Ti-30Ta não recobertas. As amostras do G_T foram esterilizadas em UV por 30 minutos. Já as amostras do G_C foram inicialmente lixadas com granulometria #1200, propiciando um ambiente favorável para o crescimento bacteriano, e após esse procedimento, também foram esterilizadas em UV. Em seguida, as amostras de ambos os grupos foram colocadas em uma placa de 12 poços e recobertas com 3 mL de BHI e, em cada poço, foi adicionado 100 µL da suspensão 0,5 McFarland, como observado na Figura 24. Novamente, as placas foram levadas a estufa a 37°C por 48h.

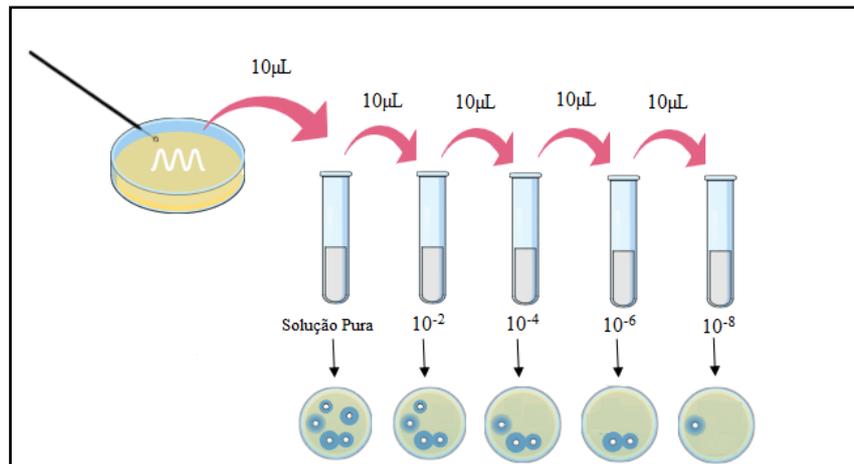
Figura 24: Amostras de Ti-30Ta sem recobrimento e recoberta submersas em BHI e solução McFarland 0,5 na placa de 12 poços.



Fonte: Autor.

Após o período de incubação, as amostras foram colocadas em tubos de ensaio com 3 mL de solução salina, levadas ao agitador vortex por 3 minutos e lavadas em ultrassom por um período de 10 minutos, dispersando assim os biofilmes formados para gerar uma solução bacteriana pura. A partir dessa solução, foram realizadas cinco diluições (pura, 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-6} e 10^{-8}) em solução salina 0,9%, como observado na Figura 25. Posteriormente, foi inoculado uma gota de cada diluição em placa de petri preparada com ágar e, finalmente, as placas foram levadas a estufa à 37°C por 24h.

Figura 25: Desenho esquemático representando o processo do ensaio antibacteriano.



Fonte: Autor.

Ao final do processo demonstrado acima, verificou-se o crescimento das colônias na superfície das placas, as quais foram contadas através do cálculo das Unidades Formadoras de Colônias (UFC), descrita na Equação 9 (ZHENG *et al.*, 2012).

$$UFC (mL^{-1}) = \frac{n^{\circ} \text{ de colônias}}{\text{diluição da amostra} \times \text{volume inoculado}} \quad (9)$$

Os resultados obtidos foram transformados em \log_{10} e analisados pelo teste T de *Student*. O cálculo foi realizado através do *software* GraphPad Prism. Foi considerado $p < 0,05$ para indicar uma diferença estatística significativa entre as amostras recobertas e sem recobrimento.

4.6.2. Ensaio de Hemocompatibilidade

O ensaio de hemólise, segundo a ASTM F756-08, é considerado como um tipo de teste de citotoxicidade *in vitro*, o qual avalia a biocompatibilidade do material quando em contato com o sangue. Este teste está relacionado à resposta dos glóbulos vermelhos quando o material entra em contato com o sangue. Se o material não for hemocompatível, ocorrem alterações destrutivas na célula através do rompimento da membrana celular, levando a liberação da hemoglobina. Através da taxa de hemoglobina liberada, é possível determinar se o material pode ser considerado hemolítico ou não. As taxas para a ocorrência de hemólise podem ser encontradas na norma ASTM F756-08 (2013), as quais estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7: Taxas Definidas para Ocorrência de Hemólise de acordo com ASTM F756-08.

Índice Hemolítico	Grau Hemolítico
0 – 2	Não hemolítico
2 – 5	Levemente hemolítico
> 5	Hemolítico

Fonte: ASTM Standard.

Seguindo o protocolo instruído pela norma ASTM, as amostras foram esterilizadas em UV por 30 minutos e posteriormente foram colocadas em tubos falcon com a adição de 10 mL de solução salina a 0,9%. Em seguida, os tubos de ensaio foram levados à estufa a uma temperatura de 37°C por um período de 30 minutos, para simular um ambiente favorável aos glóbulos vermelhos.

O sangue utilizado para este procedimento foi coletado de um paciente sadio através do método a vácuo, onde cada tudo de coleta contém o anticoagulante citrato de sódio na concentração de 3,2%. Deste modo, o sangue coletado foi delicadamente homogeneizado de forma manual ao anticoagulante existente no tubo.

O grupo controle (+), o qual representa 100% de hemólise, foi preparado através da adição de 0,2 mL de sangue a 10 mL de água destilada. O uso da água como meio hemolítico é consequente da mesma ser considerada hipotônica – como a concentração de soluto da hemácia é maior do que a da água, a água é deslocada para o interior das células vermelhas, ocorrendo o processo de difusão até o rompimento da parede celular. Já o grupo controle (-), o qual representa 0% de hemólise, foi preparado adicionando 0,2 mL de sangue a 10 mL de cloreto de sódio 0,9%.

Após esse procedimento, 4 mL do sangue total coletado foram diluídos em 5 mL de solução salina 0,9% a 37°C. Foram retirados 0,2 mL desta solução e adicionados aos tubos falcon previamente preparados, os quais foram novamente levados a estufa a temperatura de 37°C por 1h. Depois do período de incubação, os tubos foram centrifugados por 5 minutos a uma velocidade de 2500 rpm em uma centrífuga Bio Eng modelo BE 4000 – Brushless. Finalmente, foi realizada a leitura da absorbância do sobrenadante das amostras centrifugadas em um espectrofotômetro Femto C432, no comprimento de onda de 540 nm.

Após a obtenção da absorbância das amostras de ambos os grupos assim como do controle (+) e (-), a taxa de hemólise (%) pôde ser calculada de acordo com a Equação 10 (LIU *et al.*, 2016).

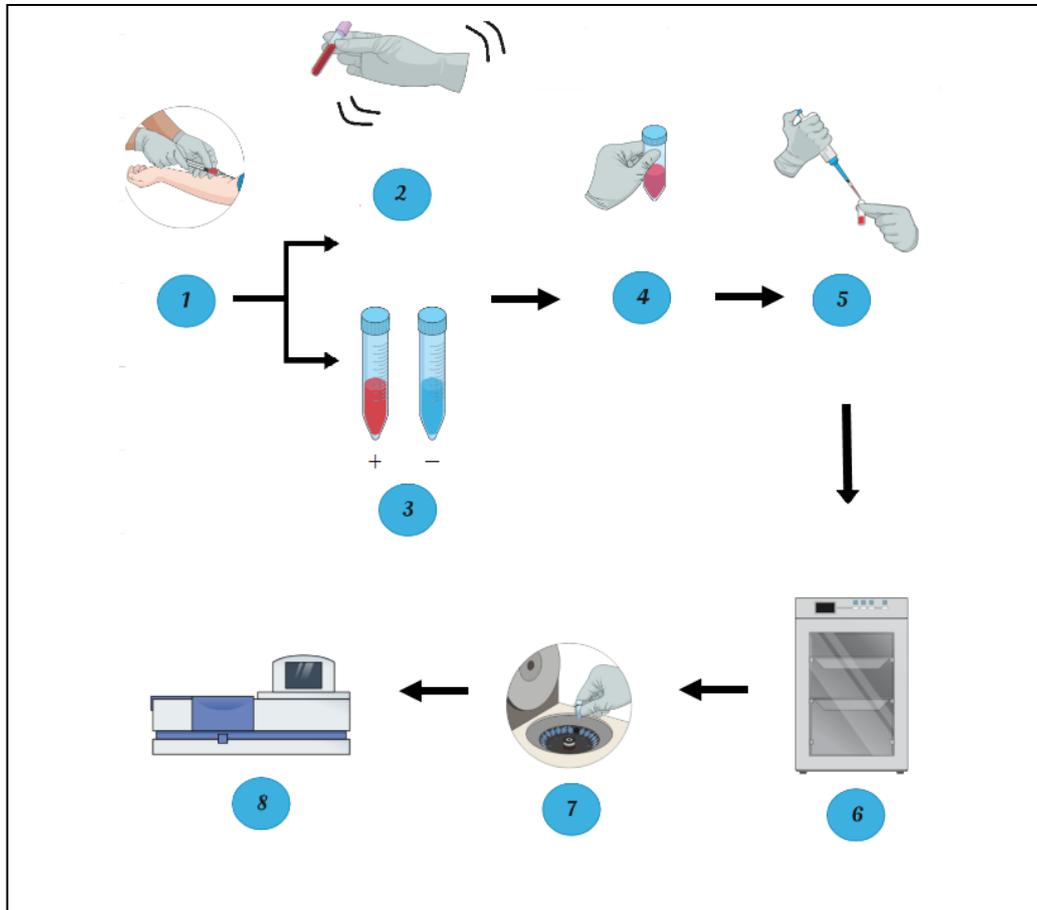
$$R = \frac{(A - C_n)}{(C_p - C_n)} \times 100 \quad (10)$$

Onde A corresponde à absorbância da amostra, C_n à absorbância do controle negativo (-) e C_p à absorbância do controle positivo (+).

Foi considerado $p < 0,05$ para indicar uma diferença estatística significativa da taxa de hemólise entre os grupos estudados.

Um esquema ilustrativo foi elaborado a fim de representar o ensaio de hemólise, como pode ser observado na Figura 26.

Figura 26: Processo ilustrativo do ensaio de hemólise. 1. coleta de sangue; 2. Homogeneização do sangue com o anti-coagulante; 3. Separação do controle positivo e negativo; 4. Sangue coletado a ser distribuído; 5. Distribuição do sangue nos tubos falcon; 6. Tubos levados à estufa; 7. Centrifugação do sangue; 8. Leitura da absorbância.



Fonte: Autor.

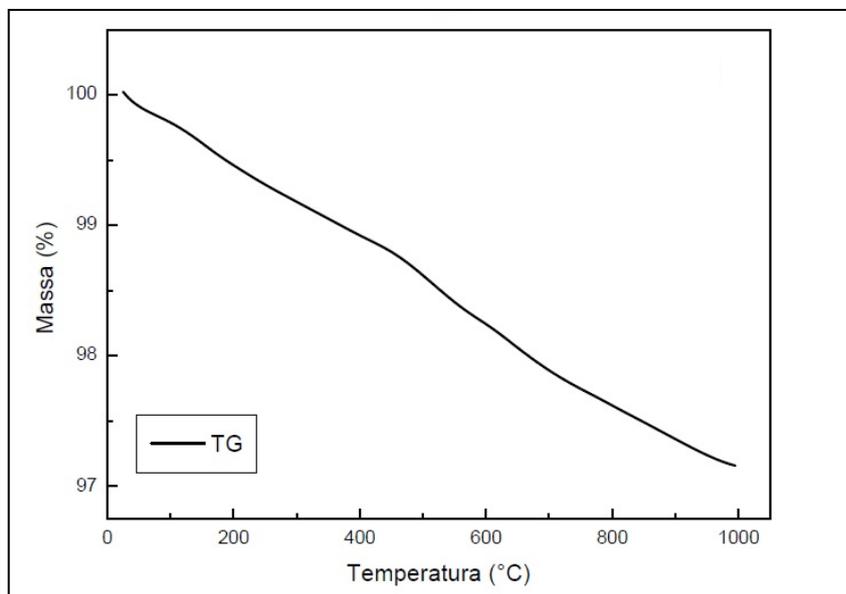
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização Físico-química e Microestrutural dos Pós Precursores, Filme de Recobrimento e Liga Ti-30Ta

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Analisando a curva de decomposição térmica do pó de BaTiO₃ comercial, verifica-se que a perda de massa do pó corresponde a 3% da massa total da amostra e é linear em relação ao aumento de temperatura, a qual, como pode ser observado na Figura 27. Atribui-se a ocorrência dessa estabilidade térmica ao pó comercial, o qual apresenta 99,9% de pureza em sua composição. Deste modo, o decréscimo de massa pode estar relacionado a perda de água ou indícios de matéria orgânica, como discutido em Atakan *et al.* (2008), Brito; Gouvêa (2011), Cerconi; González-Borrero (2013) e Neiva *et al.* (2017). A curva DTG não foi plotada devido a instabilidade da mesma, onde esta se apresenta como um ruído constante.

Figura 27: TG do pó de BaTiO₃ no intervalo de 0° a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

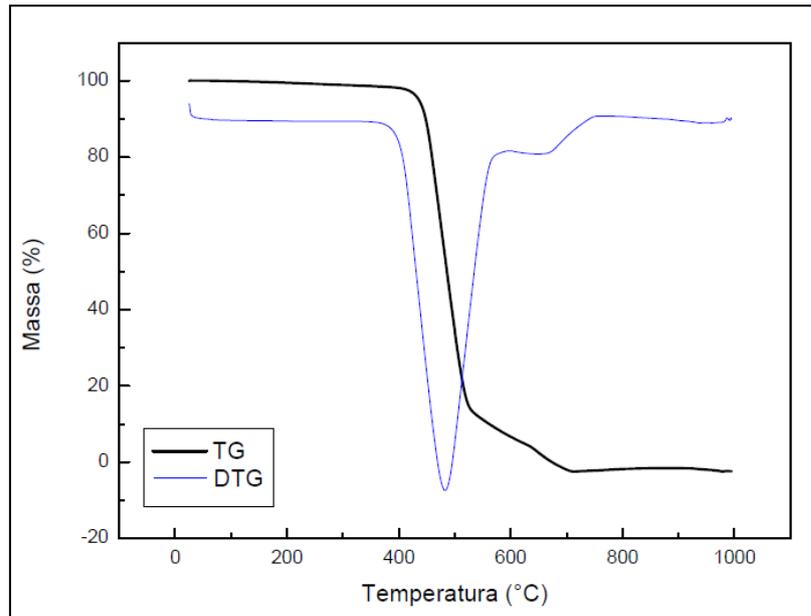


Fonte: Autor.

Em relação à curva termogravimétrica do pó de P(VDF-TrFE) representado pela Figura 28, observa-se que até a temperatura de 400°C, o material é estável. A partir de 400°C, inicia-se a degradação térmica do copolímero, a qual ocorre em dois estágios: num primeiro, entre 400°C e 450°C, ocorre a maior degradação do copolímero, onde a perda de massa corresponde a 80%

de sua massa total, evidenciando a velocidade máxima da reação em 450°C pela curva de DTG; e um segundo estágio entre 500°C e 700°C, com perda de 18% da massa. Esses eventos podem ser confirmados através dos estudos de Bae; Han; Chang, 2018; Costa *et al.*, 2013; Genchi *et al.*, 2016 e Simões *et al.*, 2010.

Figura 28: TG do copolímero P(VDF-TrFE) e curva derivada (DTG) na faixa de temperatura de 20° a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.



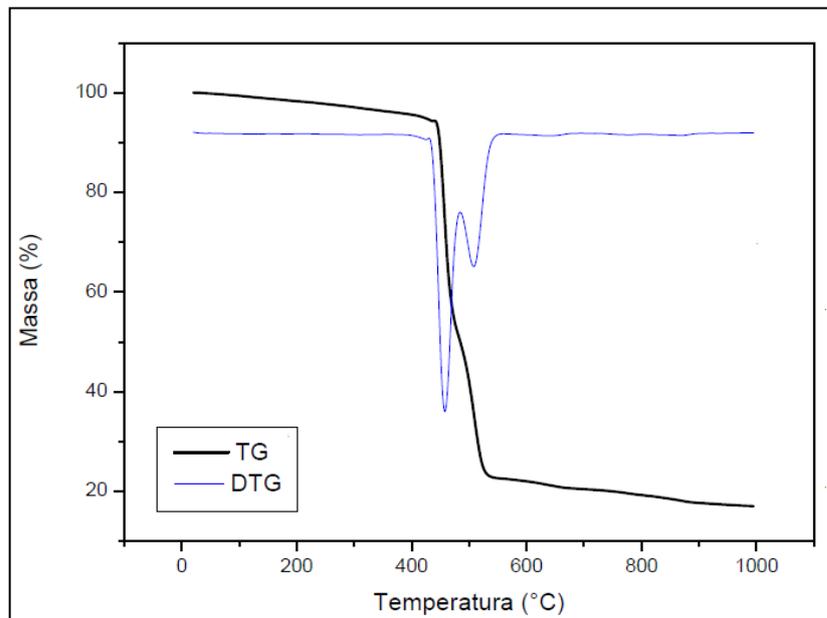
Fonte: Autor.

As curvas que representam o processamento térmico do P(VDF-TrFE) indicam estabilidade térmica até a temperatura de 400 °C, uma vez que o uso do copolímero como biomaterial deve ser termicamente estável devido às altas temperaturas utilizadas nos processos de esterilização do material (SIMÕES *et al.*, 2010), sendo a temperatura empregada no processo de esterilização em autoclave até 134 °C. Pode-se observar que até esta temperatura não ocorre nenhum evento térmico que indique degradação do material.

Para o compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, a degradação térmica da membrana de recobrimento sintetizada pode ser observada na Figura 29. O perfil da curva TG do compósito é muito semelhante à curva TG do copolímero. Em torno de 100°C, não se observa nenhuma alteração da curva DTG do compósito. Este evento pode ser associado à natureza hidrofóbica do copolímero, que não adsorve água em sua superfície, e também é indicativo que o processo de secagem do solvente durante a síntese do compósito foi eficiente, já que não são observados picos na curva DTG para a região de 140-160°C, os quais se referem à evaporação do DMF.

É possível verificar que ocorre, na curva de TG, uma ligeira perda de massa de forma linear, de 20°C até a temperatura de 400°C, a qual corresponde uma perda de massa de 10%. Como neste intervalo não é observado nenhum pico da curva de DTG, a qual apresenta inclinação nula neste intervalo, pode-se afirmar que nenhum processo térmico de degradação do material ocorre, e que a perda de massa neste intervalo é devido ao ajuste da termobalança. Entre 450°C e 550°C, ocorre a maior degradação do evento, onde cerca de 67,5% de sua massa total é decomposta. O restante da massa do composto, cerca de 22%, não sofreu nenhuma alteração significativa, sendo considerada como massa residual. A massa residual do PVDF e seu copolímero depende muito de como o material foi processado. Por este motivo, pode-se atribuir a massa residual do compósito à adição do BaTiO₃ e resíduos do processamento do próprio copolímero, como visto em Simões *et al.* (2010). Observando a derivada da curva TG, percebe-se uma sequência de eventos que não são possíveis de identificar analisando apenas a curva termogravimétrica. A temperatura onde a velocidade da reação é máxima corresponde a 450°C – a mesma temperatura do copolímero. Um segundo pico, de menor intensidade, é observado em uma temperatura próxima de 550°C.

Figura 29: TG da membrana formada pelo copolímero P(VDF-TrFE) e a cerâmica BaTiO₃ e sua respectiva derivada na faixa de temperatura de 20 ° a 1000°C.

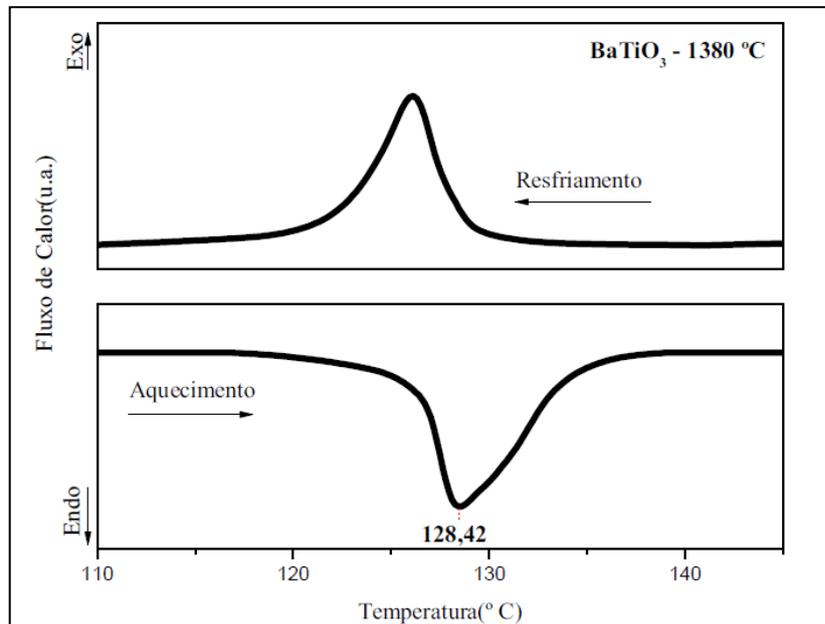


Fonte: Autor.

5.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através da curva correspondente à calorimetria exploratória diferencial (DSC) do pó de BaTiO₃ calcinado a 1380°C foi possível estudar a natureza da energia envolvida nos processos endotérmicos e exotérmicos que ocorreram durante o aumento controlado da temperatura. A Figura 30 mostra a ocorrência de um pico endotérmico em 128,43°C, a qual representa a temperatura de transição de fase do BaTiO₃ tetragonal-piezoelétrica para a fase cúbica-paraelétrica, também chamada de Temperatura de Curie (T_c). Valores de temperaturas próximas à T_c encontrada, podem ser vistos em Smith *et al.* (2008), os quais indicam uma T_c em 130°C. Já nos estudos de Shmyt'ko *et al.* (2017), observa-se uma diferença na T_c encontrada pelos autores devido às diversas temperaturas de calcinação da cerâmica utilizadas. A cerâmica calcinada à uma temperatura de 700°C apresentou T_c em valores próximos a 135°C; já o pó calcinado a 1000°C, expõe uma T_c próximo a 123°C. Baeten *et al.*, (2006) exibem valores de T_c semelhantes.

Figura 30: DSC do pó de BaTiO₃ calcinado a 1380°C no intervalo de 110°C a 140°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

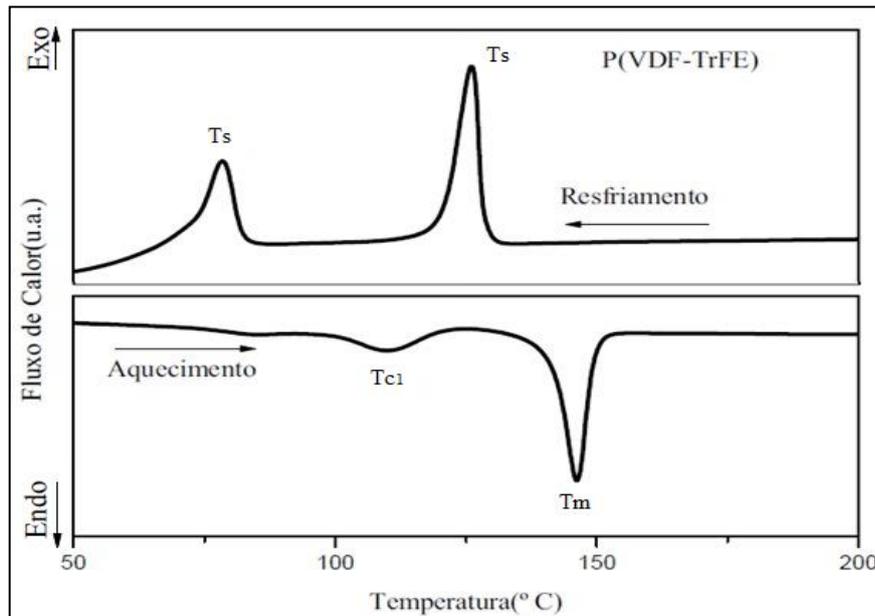


Fonte: Autor.

A análise de calorimetria exploratória diferencial do copolímero P(VDF-TrFE) pode ser observada na Figura 31. A técnica de DSC é usada no estudo do grau de cristalinidade de polímeros, evidenciando as fases cristalográficas de polímeros semicristalinos. É possível identificar a existência de dois picos endotérmicos durante o aquecimento da amostra. O

primeiro pico, chamado de T_{c1} , se encontra na temperatura de $112,5^{\circ}\text{C}$ e corresponde a Temperatura de Curie, a qual está relacionado à transição da fase ferroelétrica (β) para a fase paraelétrica do material. O segundo pico endotérmico, denominado T_m , se encontra na temperatura de $146,5^{\circ}\text{C}$ e está relacionado a temperatura de fusão do copolímero. No catálogo do produto (ARKEMA, 2018), a temperatura de fusão do mesmo é de 150°C e a temperatura de Curie é de 136°C , obtido por DSC durante a segunda curva de aquecimento. Embora o valor de T_c do catálogo seja 23°C superior a encontrada, ressalta-se que esta diferença esteja relacionada a história térmica do copolímero, a qual foi anulada procedendo dois ciclos de aquecimento-resfriamento seguidos. Os dados do catálogo indicam pequena diferença da temperatura de fusão do copolímero, em relação a T_m encontrada experimentalmente.

Figura 31: DSC do copolímero P(VDF-TrFE) no intervalo de 50°C a 200°C e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



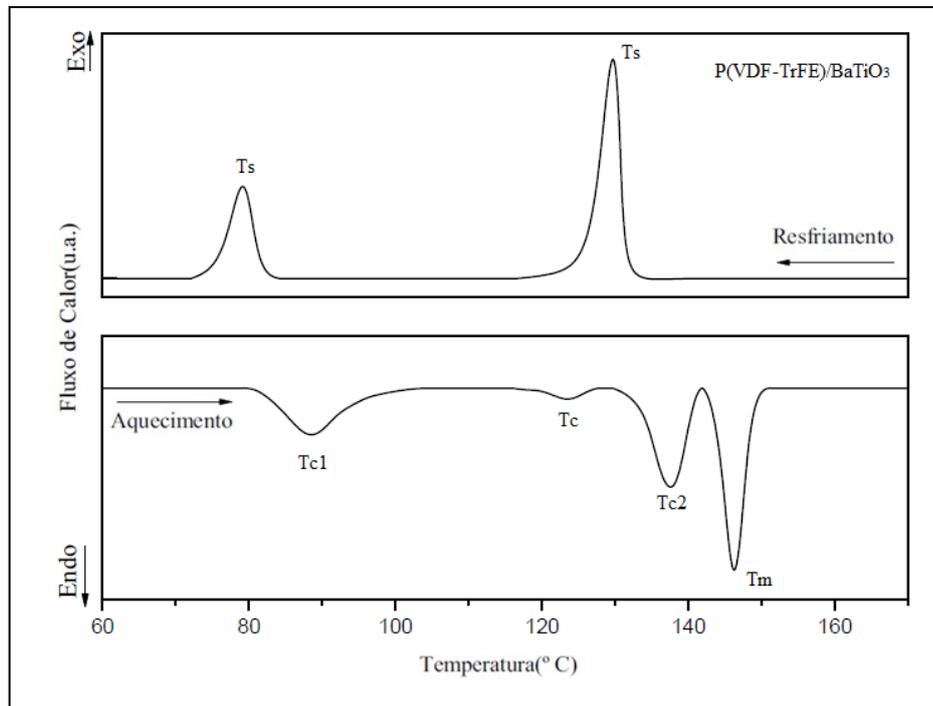
Fonte: Autor.

Na etapa de resfriamento, observa-se um primeiro pico exotérmico, na temperatura de $128,5^{\circ}\text{C}$ e um segundo pico, na temperatura de $83,3^{\circ}\text{C}$. Estes picos representam a temperatura de cristalização do copolímero, representado por T_s . A Temperatura de Curie do copolímero pode variar de 55°C a 136°C , dependendo da quantidade de TrFE presente na cadeia polimérica. A T_c encontrada experimentalmente é compatível com um conteúdo de 20 mol% de TrFE. Na fase ferroelétrica, a cristalinidade do polímero é reflexo do aumento da célula unitária e consequentemente da distância interplanar dos átomos que compõe a estrutura polimérica. Deste modo, as interações dipolo-dipolo da cadeia são reduzidas, resultando em uma T_c mais baixa (TAMAÑO-MACHIAVELLO *et al.*, 2016).

Bae *et al.* (2018) relatam em seu trabalho que a T_c encontrada para o copolímero é de 119°C e a temperatura onde ocorre a fusão do material (T_m) corresponde a 153°C . Na etapa do resfriamento, também são vistos dois picos exotérmicos, os quais são relacionados à temperatura de solidificação do copolímero, em 70°C e 135°C . Kim *et al.* (2017) mostram a temperatura de fusão próximo a 145°C . Já em relação a T_c , a temperatura encontrada é $112,5^\circ\text{C}$ – as mesmas temperaturas encontradas para os eventos de fusão e solidificação do P(VDF-TrFE) utilizado neste trabalho. Subash *et al.* (2015) também discutem os eventos endotérmicos, os quais apresentam T_c em $118,5^\circ\text{C}$ e T_m em $148,5^\circ\text{C}$. A T_s encontrada pelos autores, representada por um pico exotérmico, corresponde a 128°C . Já Tamaño-Machiavello *et al.* (2016) descrevem em seu trabalho que a T_c ocorre próximo a 117°C e a T_m , em 145°C . No entanto, Wan & Bowen (2017) encontraram em seus estudos um valor para a temperatura de transição correspondente a 64°C e, para a temperatura de fusão, 158°C . A diferença na T_c pode ser consequência da composição do copolímero utilizado no estudo, o qual corresponde a 50/50 e, como visto no catálogo do fabricante, a T_c para o copolímero utilizado corresponde a 60°C .

Para o compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, os eventos térmicos podem ser analisados na Figura 32. Observa-se um primeiro pico endotérmico em $88,46^\circ\text{C}$, o qual corresponde a Temperatura de Curie do P(VDF-TrFE) (T_{c1}). Em $137,5^\circ\text{C}$, ocorre uma segunda mudança de fase (T_{c2}), sendo esta semelhante ao catálogo do copolímero. Outros dois picos de natureza endotérmica ocorrem em $146,23^\circ\text{C}$, o qual corresponde a temperatura de fusão (T_m) do copolímero, e em $126,5^\circ\text{C}$, correspondendo a transição de fase T_c do pó BaTiO₃. Já na etapa de resfriamento, são observados dois picos de natureza exotérmica, em $132,4^\circ\text{C}$ e em $78,9^\circ\text{C}$. Estes picos são correspondentes a temperatura de cristalização do copolímero, representada por T_s . No geral, o comportamento térmico do compósito é bem similar ao comportamento térmico do copolímero representado na Figura 31. Como as temperaturas que ocorreram os eventos térmicos do copolímero foram próximos aos componentes isolados, pode-se afirmar que não ocorreram associações que conduziram a variações do comportamento térmico dos componentes do compósito.

Figura 32: DSC do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ na faixa de 60° a 170°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Autor.

Genchi *et al.* (2016) comparam os eventos endotérmicos P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ com o P(VDF-TrFE). Um pico endotérmico encontrado em 150°C está relacionado a temperatura de fusão dos cristais do P(VDF-TrFE) e outro pico, de natureza endotérmica e menor intensidade, representa a Temperatura de Curie em 105°C. Os autores também encontraram a T_c para a cerâmica BaTiO₃ em 127°C. Vacche *et al.* (2012) constataram picos endotérmicos em suas análises, os quais correspondem a T_c (126°C) e T_m (148°C). Vacche *et al.* (2014) encontraram temperaturas muito semelhantes em seus estudos. Deste modo, é possível comprovar o comportamento térmico do compósito desta pesquisa quando comparado à literatura.

Através do estudo dos eventos térmicos no material, foi possível analisar as alterações de cristalinidade do copolímero quando adicionado a cerâmica BaTiO₃, como visto na Tabela 8.

Tabela 8: Temperatura de Curie (T_c), Temperatura de Fusão (T_m), Entalpia de Cristalização (ΔH_c), Entalpia de Fusão (ΔH_m) e Cristalinidade dos Materiais (ΔX_c).

	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	ΔX_c (%)
P(VDF-TrFE)	112,5	146,5	7,59	16,32	36,26
BaTiO ₃	128,4	123,8	0,85	0,74	11,50
P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	137,5	146,2	6,48	22,07	49,04

A cristalinidade do copolímero está de acordo com a literatura, como observado em Nunes-Pereira *et al.* (2015) e Martins *et al.* (2014). Genchi *et al.* (2016) discutem sobre a entalpia de fusão do material, que teve um aumento de 22 J.g⁻¹ para 28 J.g⁻¹, elevando assim a cristalinidade do copolímero quando incorporadas partículas de Titanato de Bário. No entanto, Vacche *et al.* (2012), relatam em sua pesquisa que a adição do Titanato de Bário não alterou o grau de cristalinidade do polímero após sua recristalização. Dalle Vacche *et al.* (2014) confirmam que a um certo volume de partículas cerâmicas acrescentadas na matriz polimérica, a cristalinidade do polímero também não se altera de forma significativa. No presente estudo, pode-se observar que a adição de partículas do material cerâmico na matriz polimérica aumentou em 15% a cristalinidade do copolímero, confirmando os estudos de Genchi *et al.* (2016). Já a entalpia de fusão aumentou de 16 para 22% aproximadamente, significando que a energia absorvida na fusão do composto é maior quando relacionado a apenas a energia de fusão do copolímero.

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

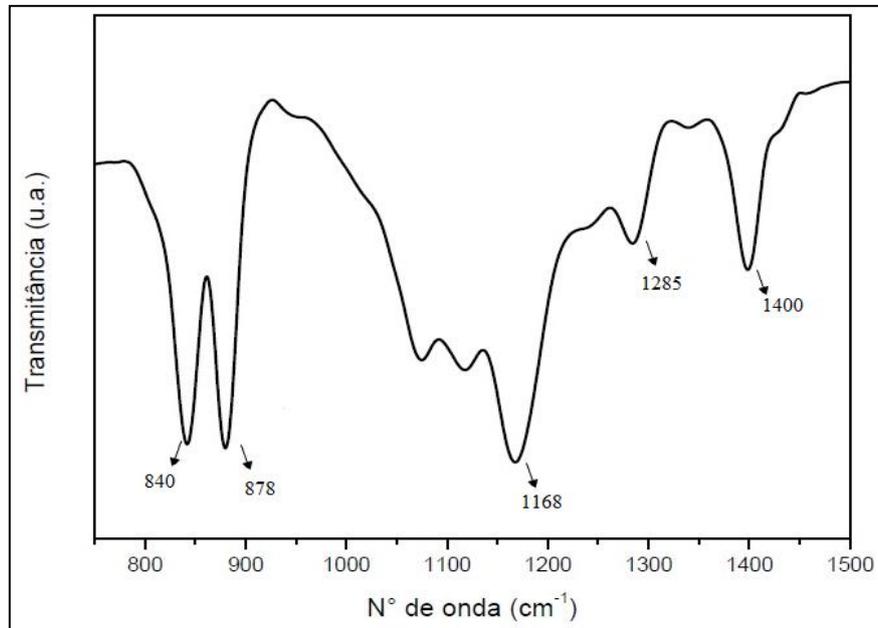
Os espectros obtidos através da técnica de FTIR foram utilizados com o intuito de avaliar as fases cristalinas do material. O compósito, assim como o copolímero e a cerâmica, possui modos de vibrações característicos para cada fase, as quais são discriminadas através das bandas de absorção das vibrações atômicas características. Deste modo, é importante avaliar as fases do copolímero puro e as fases do copolímero após a adição do BaTiO₃.

A Figura 33 mostra os espectros de FTIR do copolímero, os quais exibem suas bandas mais notáveis em 840 cm⁻¹, 1228 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹, caracterizando a fase ferroelétrica β do P(VDF-TrFE), como visto nos estudos de Martins *et al.* (2016); Ryu *et al.* (2016); Simões (2009); Simões *et al.* (2010); Tamaño-Machiavello *et al.* (2016); Zhang *et al.* (2011), Bolbasov *et al.* (2017) e Wan & Bowen (2017).

O FTIR é considerado como uma técnica de caracterização adequada para o PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) devido a absorção de energia *cis* e *trans* das suas moléculas ocorrerem em diferentes comprimentos de onda. Pode-se atribuir às bandas de absorção do copolímero alguns eventos importantes relacionados aos grupos funcionais que o compõem, como observado na Tabela 9, onde ν_s corresponde ao estiramento simétrico; ν_a ao estiramento anti-simétrico; δ a deformação angular simétrica no plano (*scissoring*); r à deformação angular

anti-simétrica no plano (*rocking*); *w* à deformação angular simétrica fora do plano (*wagging*) (SIMÕES, 2009).

Figura 33: FTIR do copolímero P(VDF-TrFE) e seus respectivos picos referentes às bandas de absorção de energia.



Fonte: Autor.

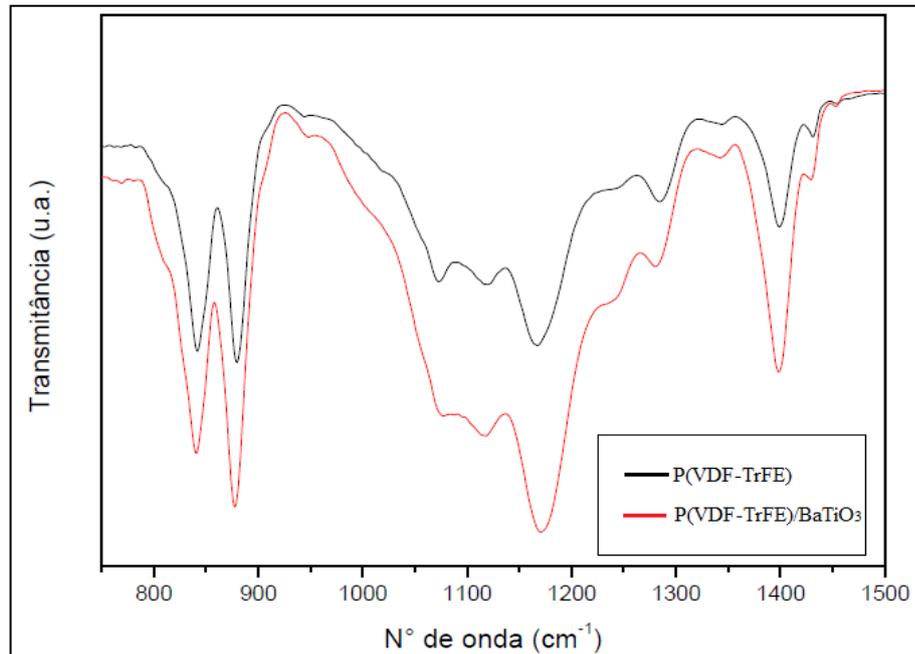
Tabela 9: Atribuições das bandas do copolímero P(VDF-TrFE).

P(VDF-TrFE)	
Banda de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
840	CF ₂ <i>v_s</i> ; CC <i>v_s</i>
878	CH ₂ <i>r</i> ; CF ₂ <i>v_a</i> ; CF ₂ <i>r</i>
1168	CF ₂ <i>v_a</i> ; CF ₂ <i>r</i> ; CH ₂ <i>r</i>
1285	CH ₂ <i>v_s</i> ; CC <i>v_s</i> ; CCC <i>δ</i>
1400	CH ₂ <i>w</i> ; CC <i>v_s</i>

Fonte: Adaptado de SIMÕES (2009).

Comparando o espectro do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ na Figura 34 com o espectro do P(VDF-TrFE) é possível verificar que o comportamento de ambas as curvas é muito semelhante, diferindo-se apenas na intensidade dos picos. Estes picos são referentes às bandas das fases ferroelétricas (fase β), os quais sofreram um acréscimo considerável após a incorporação do BaTiO₃, refletindo no aumento da piezoelectricidade do material. Esses eventos podem ser observados em Barkoula *et al.* (2008) e Singh; Gaur (2018), os quais obtiveram curvas muito semelhantes à curva apresentada na Figura 33.

Figura 34: FTIR do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ em comparação com o copolímero P(VDF-TrFE).



Fonte: Autor.

É válido ressaltar que as amostras de Ti-cp e Ti-30Ta não foram analisadas pelas técnicas de TG, DSC e FTIR devido à incompatibilidade das amostras de origem metálica em relação à estas técnicas.

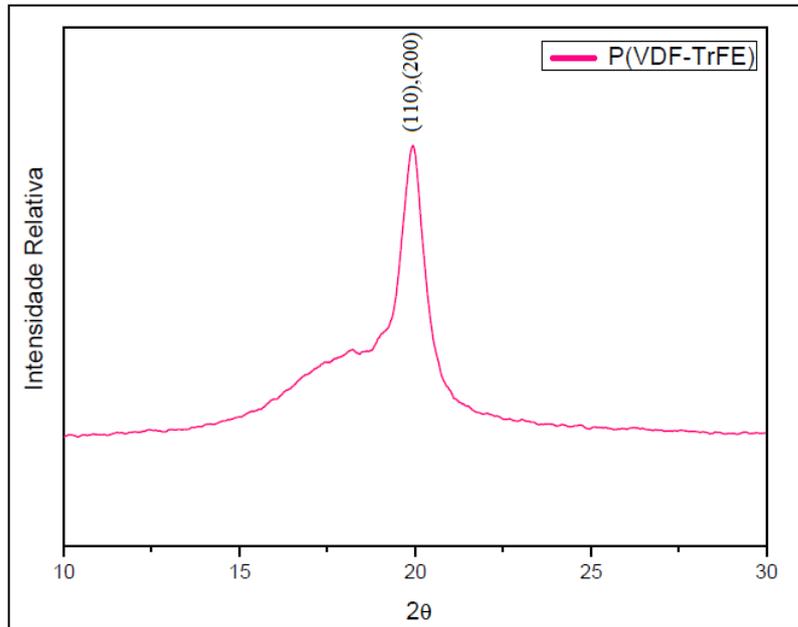
5.1.4. Difração de Raio-X

A técnica de difração de Raio-X foi utilizada para analisar as fases dos pós precursores, liga Ti-30Ta e liga Ti-30Ta recoberta.

Através do difratograma apresentado na Figura 35, observa-se que o P(VDF-TrFE) apresenta comportamento cristalino. O espectro do pó P(VDF-TrFE) mostra um pico relativamente intenso em 19,9°, o qual corresponde a reflexão dos planos cristalinos (200,110) da fase ortorrômbica do copolímero. Esta fase possui estrutura cristalina semelhante a fase β do PVDF, a qual apresenta-se como ferroelétrica, também confirmada pelas análises de FTIR. Como o espaçamento da rede é próximo a fase paraelétrica do material, foi demonstrado que o copolímero possui comportamento ferroelétrico (SINGH; GAUR, 2018). Também é observado um pequeno pico a 17,1°, correspondente a fase α do P(VDF-TrFE). Já em 18,7° é possível

perceber a fase semi-cristalina do copolímero, representada pelo ponto de inflexão no difratograma, assim como observado em Genchi *et al.* (2016).

Figura 35: Difratograma do copolímero P(VDF-TrFE).

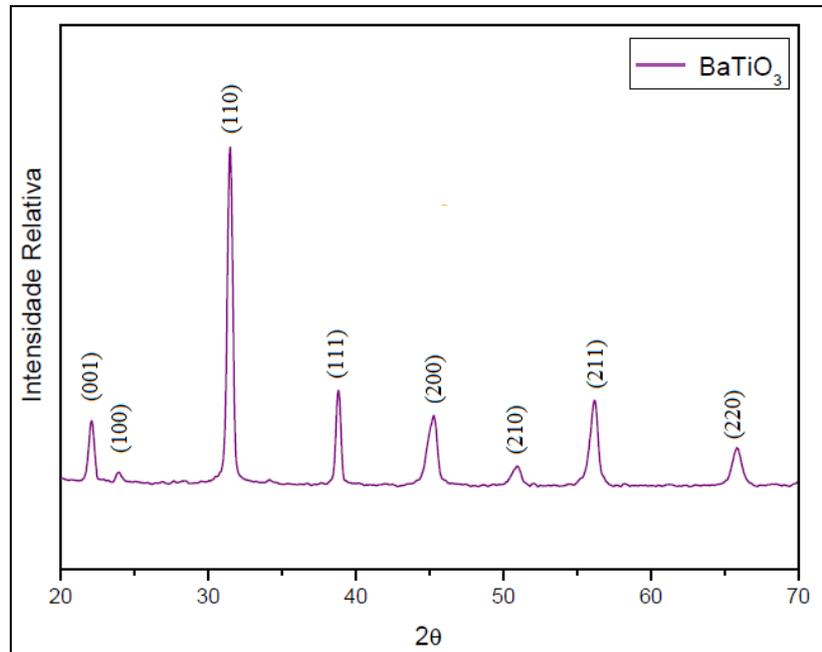


Fonte: Autor.

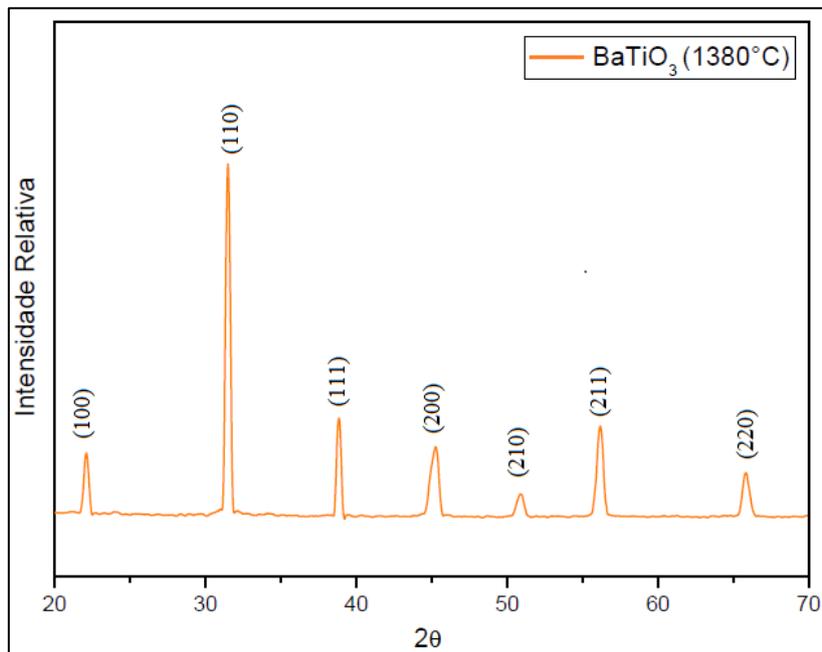
Já o espectro do BaTiO₃, observado nas Figura 36 e Figura 37, apresentam maior intensidade no pico que corresponde ao ângulo de 32°. Os dados dos parâmetros de rede obtidos na análise mostram que a célula unitária do BaTiO₃ é tetragonal, do sistema cristalino P4mm., como observado na ficha cristalográfica PDF-2 05-0626.

Comparando o pó de BaTiO₃ comercial da Figura 36 com o pó BaTiO₃ calcinado a 1380°C demonstrado na Figura 37, observa-se uma mudança na altura relativa de alguns picos, principalmente no pico (110). Além disso, o perfil do pó calcinado apresenta uma melhor definição dos mesmos. Complementando a análise, estes resultados confirmam que a impureza BaCO₃ não estão presentes no material (CERCONI; GONZÁLEZ-BORRERO, 2013; FUENTES *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2017).

(Espaço intencionalmente deixado em branco).

Figura 36: Difratoograma do pó BaTiO₃ comercial.

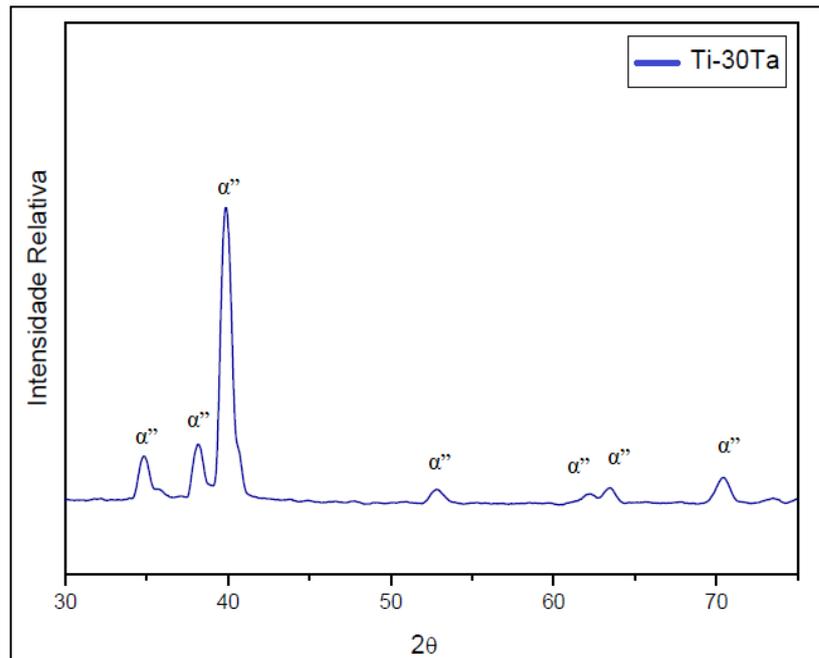
Fonte: Autor.

Figura 37: Difratoograma do pó BaTiO₃ calcinado a 1380°C.

Fonte: Autor.

Já a Figura 38, corresponde ao espectro da liga Ti-30Ta de acordo com a ficha cristalográfica PDF-2 01-089- 5009, confirmando a presença das fases com picos característicos da fase hexagonal metaestável α'' . Observa-se um pico de maior intensidade na posição $38,32^\circ$ relativo ao pico (002). Estes resultados podem ser confirmados através dos estudos de Bahrami *et al.* (2018), Konatu (2013) e Zhou; Niinomi; Akahori (2004a).

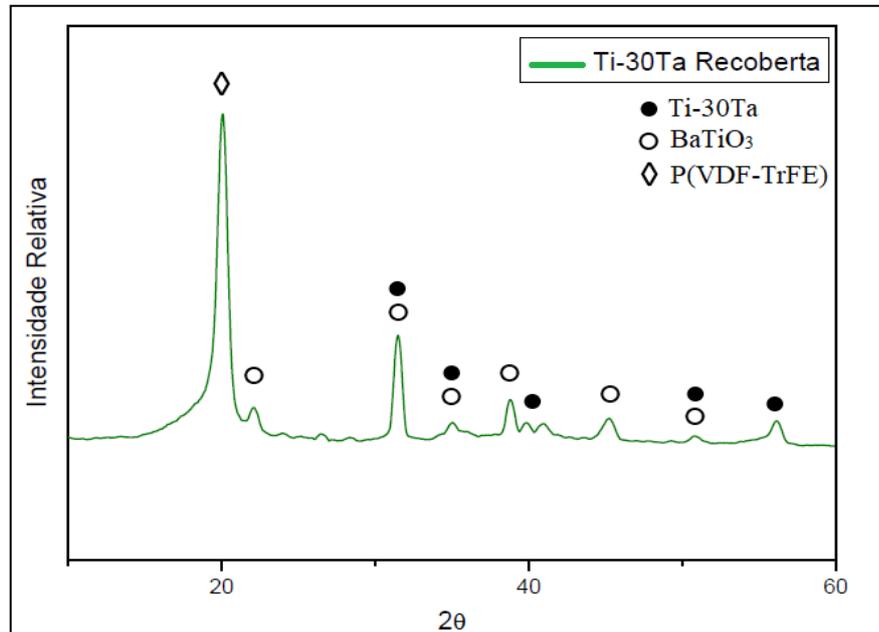
Figura 38: Difratograma da liga Ti-30Ta.



Fonte: Autor.

O espectro do compósito formado a partir do recobrimento da liga Ti-30Ta pode ser observado na Figura 39. Analisando o difratograma, observa-se picos relativos às fases de todos os materiais que compõem a estrutura do compósito. O pico difratado na região angular que corresponde a aproximadamente 20° , representa o pico do copolímero P(VDF-TrFE). Já o pico que aparece entre $30-35^\circ$ corresponde a fase tetragonal do BaTiO_3 , como visto na Figura 36. Os picos encontrados na posição angular 40° , correspondentes à fase α'' da liga, sofreram um decréscimo considerável em sua intensidade relativa a liga Ti-30Ta sem recobrimento. Esse decréscimo pode estar relacionado à cobertura de P(VDF-TrFE)/ BaTiO_3 , que interferiu na ocorrência da difração do plano correspondente.

Figura 39: Difratograma da liga Ti-30Ta recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃



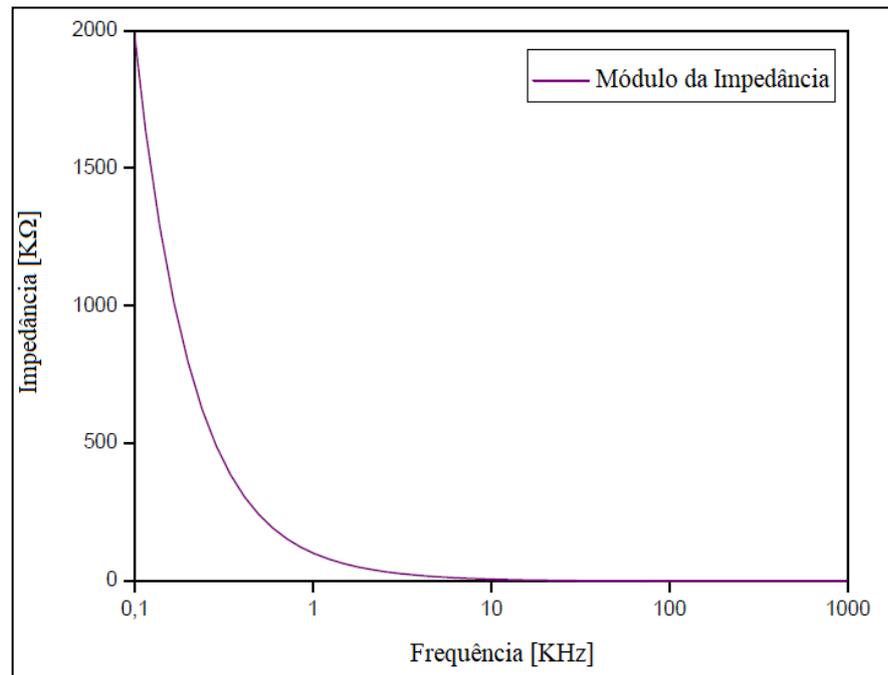
Fonte: Autor.

5.1.5. Análise da Impedância do Filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

A curva apresentada na Figura 40 está associada ao comportamento do filme quando submetido a análise da impedância AC. É possível observar que o filme possui características resistivas, onde o módulo da impedância é dependente da frequência, sendo a impedância maior em frequências mais baixas. Isso significa que o filme possui comportamento isolante a baixas frequências e condutor em frequências elevadas. Acima de 10 kHz ocorre a estabilidade da curva próximo a valores de 1 K Ω , tendo desta forma características de um material semiconductor. Segundo Nurbaya *et al.* (2015), essa estabilidade ocorre porque a polarização dielétrica correspondente à filmes finos possui muita dificuldade em se alinhar a um campo elétrico aplicado externamente.

De acordo com Corral-Flores & Bueno-Basqués (2011), a estabilidade do filme é consequente da polarização das partículas de BaTiO₃ na matriz de P(VDF-TrFE). As propriedades elétricas do copolímero são melhoradas através das partículas de cerâmicas ferroelétricas adicionadas ao copolímero, tal como o BaTiO₃.

Figura 40: Curva Impedância x Frequência do filme PVDF-TrFE/BaTiO



Fonte: Autor.

As propriedades condutivas de um biomaterial estão diretamente relacionadas à biofuncionalidade do mesmo. Materiais e dispositivos biomédicos com características sensíveis ao meio possuem diversas aplicações, tanto na área farmacêutica – como na liberação controlada de medicamentos no organismo, como na área biomédica, influenciando no comportamento de tecidos com potencial elétrico, os quais podem responder a estímulos como pH, forças iônicas e cargas mecânicas/elétricas (DIAS *et al.*, 2013).

5.1.6. Cálculo da Porosidade do Filme

A formação dos poros no revestimento pode ocorrer durante a etapa da deposição do filme. Segundo Schlaich *et al.* (2018), em uma deposição de revestimento a frio, por exemplo, uma pequena quantidade de ar pode ser encontrada no filme. Após o aquecimento do filme por indução, a taxa de escape do ar se torna mais lenta do que a solidificação do filme, fazendo com que estes fiquem presos no revestimento.

Para avaliar se houve aprisionamento de bolhas de ar durante a preparação do revestimento, a porosidade do filme foi calculada como descrito na Equação 3, empregando o princípio de

Arquimedes, e confirmado através da análise através do software *Image J*. O resultado obtido está representado na Tabela 10.

Tabela 10: Porosidade do filme P(VDF-TrFE)/BaTiO segundo o Método de Arquimedes.

Amostra	Porosidade (%)
P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	3,5%

O valor de porosidade encontrado foi baixo, podendo afetar a resposta celular. Isso pode ter ocorrido devido a dois fatores primordiais: o primeiro fator está relacionado a solidificação do filme a partir da elevada temperatura do substrato, além da evaporação imediata do solvente no momento da deposição; já o segundo corresponde à temperatura em que o substrato recoberto permitiu a completa evaporação do solvente na estufa, implicando no aumento da densidade do filme e a diminuição de vazios (poros). No entanto, para materiais ferroelétricos, é de conhecimento que materiais porosos podem reduzir o comportamento elétrico do material, sendo assim uma característica indesejada.

Valores correspondentes à porosidade encontrada neste estudo podem ser vistas em Yu & Song (2018), os quais utilizaram revestimentos a base de Ni e compararam a porosidade de acordo com duas técnicas utilizadas para recobrir o substrato. Através da técnica de deposição por arco spray, os valores de porosidade encontrados foram de 3,33% a 6,12%. Já através da técnica de plasma spray, os valores encontrados estão na faixa de 2,87% a 5,62%. A técnica utilizada para a análise da porosidade foi a utilização do software *Image J*. Já Nganga *et al.* (2013) encontraram valores de porosidade na faixa de 9% a 25% para recobrimentos de quitosana modificadas com lactose e prata (Chitlac-nAg). Em Pershin *et al.*, (2003) é possível observar que a porosidade diminui com o aumento da temperatura do substrato; abaixo 200°C, a porosidade corresponde a faixa de 15-17%. Já entre 200-600°C, a porosidade decaiu para valores entre 14-10% aproximadamente.

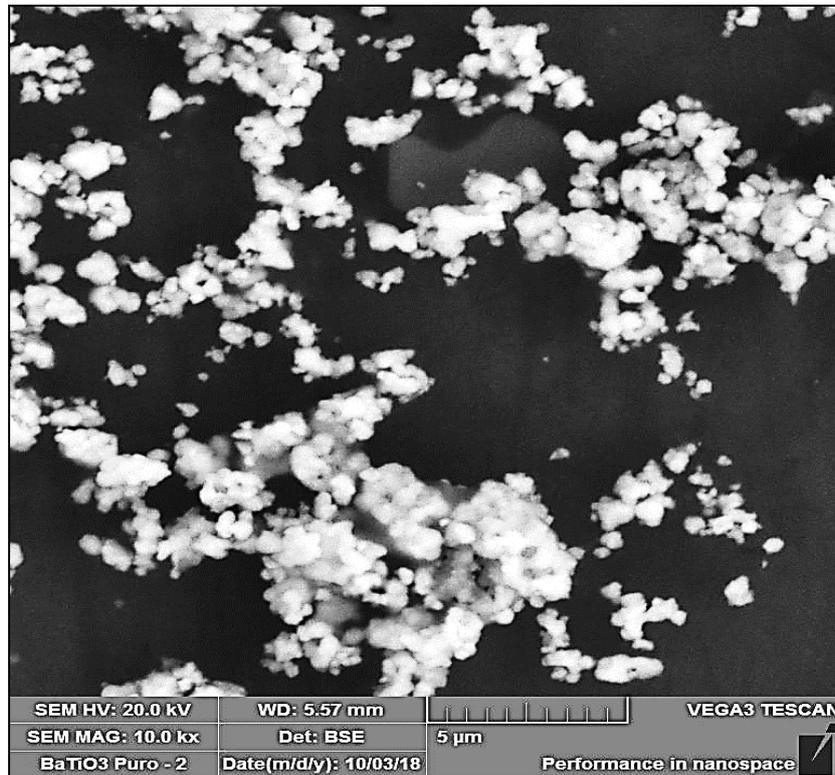
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.1.7.1. Análise do pó BaTiO₃

A obtenção das fases nas cerâmicas ferroelétricas ocorre através do tratamento térmico a temperaturas elevadas. As reações que ocorrem durante a calcinação do BaTiO₃ são responsáveis pela eliminação de H₂O, CO₂ e demais impurezas existentes no material.

Características como tamanho de partícula e a morfologia do BaTiO₃ comercialmente puro, foram analisadas a partir da imagem representada pela Figura 41. Essas características são relativamente importantes pois afetam diretamente as propriedades dielétricas do compósito.

Figura 41: Micrografia obtida por MEV do pó BaTiO₃ comercialmente puro.



Fonte: Autor.

Analisando a Figura 41, observa-se partículas esféricas aglomeradas de BaTiO₃. De acordo com a imagem, não há a presença das partículas na forma de bastonetes típicas da presença de impureza Carbonato de Bário (BaCO₃). Este dado corrobora com os dados de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho, pois empregando estas técnicas de caracterização não foi observado a presença de BaCO₃ nos pós de BaTiO₃ utilizados.

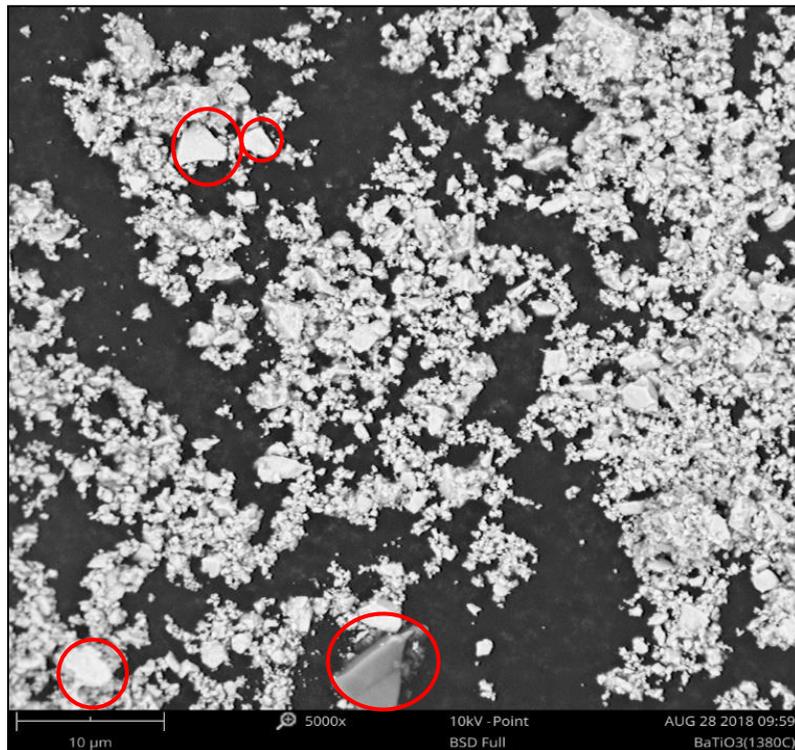
O Titanato de Bário exibe respostas dielétricas adequadas quando o tamanho de suas partículas atingem valores menores do que 1µm (FREY; PAYNE, 1996). Por este motivo, o pó de Titanato de Bário foi calcinado a temperatura de 1380°C, pois nesta temperatura ocorre aumento do tamanho de cristalito o que melhora a performance ferroelétrica do material de acordo com Lopes *et al.* (2014) e Gimenes (2005).

Visando homogeneizar os pós bem como romper aglomerados de partículas, empregou-se moagem de alta energia. As imagens obtidas do pó de BaTiO₃ comercialmente puro (sem

calcinação) foram utilizadas a título de comparação com o pó calcinado a 1380°C, com o intuito de avaliar o tamanho de partículas da cerâmica.

Através da Figura 42, a qual representa o pó calcinado a 1380 °C, é possível visualizar uma maior dispersão das partículas policristalinas de BaTiO₃. O pó calcinado a altas temperaturas possui sua forma mais homogênea e regular, com tamanhos mais uniformes. Essa análise também pode ser vista em Moghtada *et al.* (2018), Sareecha *et al.* (2017) e Gimenes *et al.* (2004).

Figura 42: Micrografia obtida por MEV do pó calcinado a 1380°C. É possível visualizar as partículas aglomeradas (circuladas em vermelho) e partículas menores do pó BaTiO₃.



Fonte: Autor.

Nota-se que a presença no pó calcinado de aglomerados coesos e irregulares de partículas com tamanho variando entre 3 a 5 µm. Esse fenômeno pode estar associado ao crescimento de aglomerados de partículas devido ao processo de difusão, ocasionada pela elevada temperatura de calcinação (BRITO, 2009). O tamanho de partículas do pó de BaTiO₃ calcinado foi comparado ao tamanho do pó comercialmente puro, como observado na Tabela 11. Este parâmetro foi calculado através do MEV com o auxílio do software *Image J*. A diminuição no tamanho de partículas está associada ao processo de moagem, que rompeu os aglomerados de partículas. Pode-se afirmar desta forma que o processo de calcinação seguido de moagem

permitiu a obtenção de partículas mais dispersas, o que é fundamental para aumentar a homogeneidade do compósito, já que as partículas serão facilmente dispersas na fase polimérica.

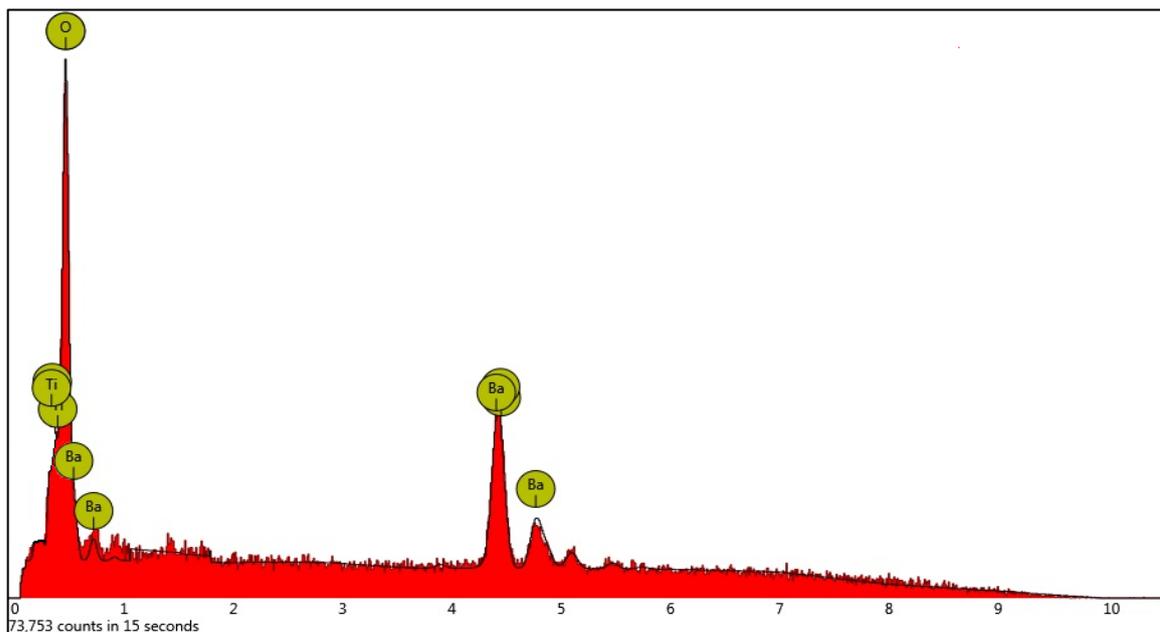
Tabela 11: Tamanho de partícula dos pós BaTiO₃ calcinado e comercialmente puro.

Amostra	Tamanho de Partícula [nm]
BaTiO ₃ comercial	576 ± 1,4
BaTiO ₃ (1380°C)	369 ± 1,3

Gimenes (2005) avaliou o tamanho de partícula do pó de BaTiO₃ com tamanho ideal entre 300 – 500nm, onde é possível verificar prevalência da fase tetragonal ferroelétrica da cerâmica piezoelétrica. Deste modo, é possível afirmar que os valores encontrados para o tamanho das partículas do pó calcinado correspondem aos valores julgados como ideais pela literatura.

Como esperado, não são observadas a presença de bastonetes de BaCO₃, autenticando a pureza do pó calcinado a 1380 °C. A ausência de carbonato também pode ser confirmada através da microanálise semi-quantitativa obtida pelo EDS, representado pela Figura 43, assim como observado na Tabela 12, na qual não foi encontrado a presença de carbono . O espectro do pó encontrado é muito semelhante ao espectro descrito por Upadhyay *et al.* (2014), assim como a proporção da distribuição dos elementos que compõem o BaTiO₃.

Figura 43: Espectro obtido através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) da cerâmica BaTiO₃.



Fonte: Autor.

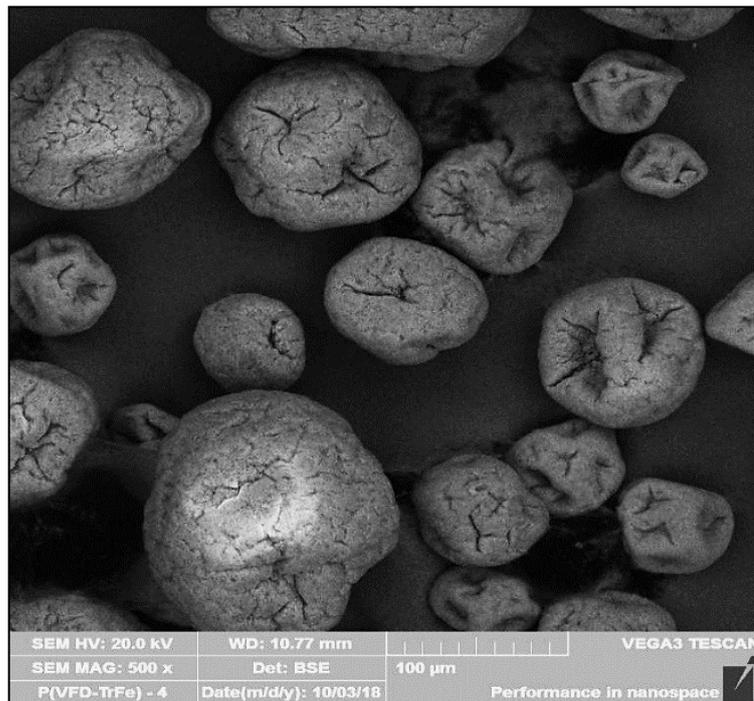
Tabela 12: Quantificação dos elementos encontrados no pó de BaTiO₃ calcinado a 1380°C.

Composição	Quantificação atômica (%)
O	79,4
Ba	10,9
Ti	9,7

5.1.7.2. Análise do copolímero P(VDF-TrFE)

A imagem da Figura 44 apresenta a micrografia de MEV dos grânulos do copolímero P(VDF-TrFE). Foi utilizada o MEV para realizar análise de EDS com o intuito de avaliar a composição química do copolímero comercial.

Figura 44: Micrografia obtida por MEV do copolímero P(VDF-TrFE).



Fonte: Autor

Na Tabela 13, estão descritas a composição (%) do copolímero obtida pela análise do espectro de energia dispersiva. Avaliando os dados de composição, não foi encontrado elementos contaminantes, sendo encontrados apenas os elementos do copolímero PVDF-TrFE, ou seja, carbono, flúor e hidrogênio, da associação do polifluoreto de vinilideno $-(H_2C-CF_2)_n-$ e trifluoretileno $-(HCF-CF_2)_n-$. Nota-se a presença do elemento oxigênio presente na amostra, o qual não está presente no copolímero, que provavelmente está associado a adsorção de CO₂ ou

umidade nos grânulos do PVDF-TrFE. Adicionalmente, os dados de EDS desse material não podem ser considerados quantitativos, já que o hidrogênio não é detectado por EDS.

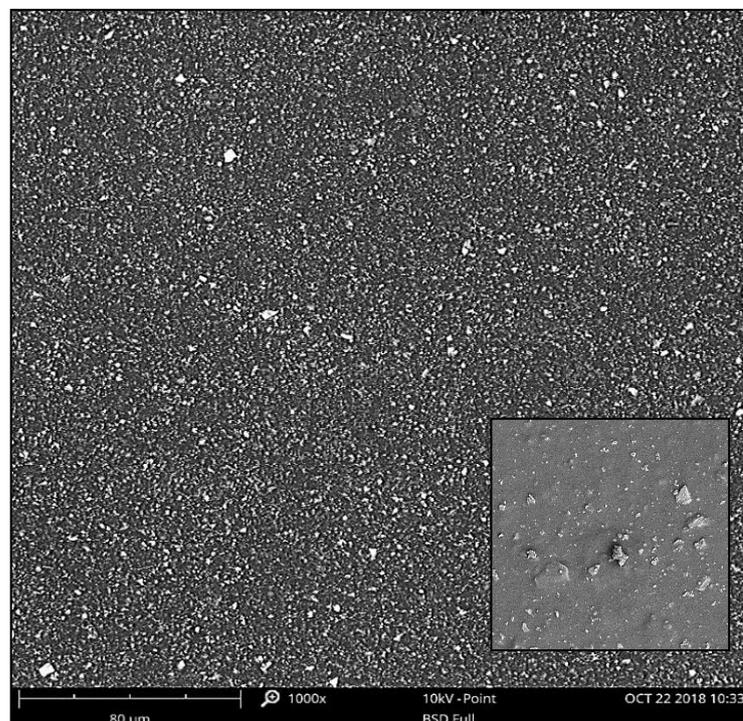
Tabela 13: Quantificação dos elementos que compõem o copolímero P(VDF-TrFE).

Composição	Quantificação Atômica (%)
Flúor	60,7
Oxigênio	17
Carbono	16,7

5.1.7.3. Análise do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

A dispersão das partículas no compósito empregado para revestimento das ligas metálicas foi analisada pela técnica de MEV com o intuito de avaliar a distribuição das partículas de BaTiO₃ na matriz polimérica, como observado na Figura 45.

Figura 45: Micrografia obtida por MEV do compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ utilizado como recobrimento de substratos metálicos. Ao lado, o filme do P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ é visualizado com um aumento de 5000x, evidenciando as partículas de material cerâmico na matriz polimérica.



Fonte: Autor.

Pela imagem, é possível analisar que as partículas de BaTiO₃, as quais são representadas pelos pontos brilhantes, estão dispersas uniformemente pela matriz de P(VDF-TrFE), representada pela área escura da micrografia. Ainda, como a dispersão da cerâmica na matriz polimérica se

mostra homogênea, é possível afirmar que o copolímero e a cerâmica possuem interfaces compatíveis, como visto em Wang *et al.* (2017), Genchi *et al.*, (2016), Vacche *et al.* (2012), Barkoula *et al.* (2008) e Gimenes *et al.* (2004).

A utilização do aerossol como técnica de deposição, força a migração do solvente para as gotículas de água, depositadas em paralelo ao compósito, ocasionando na precipitação do P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ no substrato. Deste modo, a homogeneidade do compósito é garantida, já que a saída do solvente aumenta a viscosidade do compósito, estabilizando assim as partículas da cerâmica BaTiO₃.

A distribuição quantitativa dos elementos presentes no material de recobrimento obtidas através do EDS pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14: Quantificação dos elementos presentes no P(VDF-TrFE)/BaTiO₃.

Elemento	Concentração atômica (%)
Carbono	59,0
Flúor	28,8
Oxigênio	5,9
Bário	4,6
Titânio	1,7

5.2. Estudo da Adesão do Filme no Substrato

A natureza do filme e a superfície do substrato estão diretamente relacionadas às forças adesivas que ocorrem na etapa da deposição do revestimento no substrato, assim como na cura do mesmo. A partir do momento em que dois materiais diferentes são colocados em contato íntimo, uma nova interface é formada, e a interação entre estes materiais determinarão a força de ligação entre as duas superfícies (CHOI *et al.*, 2018). A adesão de filmes finos em substratos metálicos ocorre quando a superfície destes apresentam poros, fissuras, arranhões ou vazios, permitindo assim a penetração do filme e promovendo uma fixação mecânica na interface destes materiais (KENDALL, 2004).

O fator mais crítico no tratamento de superfícies com recobrimento de filmes é a avaliação da força adesiva do revestimento no substrato. Se ocorre falha adesiva, as demais funções do recobrimento, como a biocompatibilidade e a biofuncionalidade do filme são perdidas, pois ocorre a liberação de resíduos provenientes do material de recobrimento no meio biológico

(SILVA-BERMUDEZ; RODIL, 2013). Assim, a adesão de materiais em superfícies deve resistir a arranhões, impactos, forças de tração/flexão e resistir também às condições impostas pelo meio em que este será utilizado.

São inúmeros os fatores que influenciam na qualidade da adesão do revestimento no substrato, desde a preparação da superfície do substrato, assim como sua composição e temperatura; a presença ou não de adsorventes; a temperatura e velocidade das partículas do filme no impacto com a superfície do substrato, a espessura do filme de revestimento e outras tantas características as quais estão interligadas com os fatores citados acima (MATĚJÍČEK *et al.*, 2013).

Alguns desses aspectos, considerados como os mais importantes, foram analisados e descritos a seguir.

5.2.1. Influência das Características Topográficas

5.2.1.1. Energia de Superfície

A energia de superfície das amostras de Ti e Ti-30Ta, observadas na Tabela 15, foi obtida através dos cálculos descritos no capítulo anterior, os quais dependem da medida de ângulo de contato de cada amostra.

Tabela 15: Energia de Superfície das Amostras Sem Recobrimento.

Energia de Superfície γ_s (mN/m)		
Amostras	Sem Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti-cp	55,66	32,5
Ti-30Ta	58,55	48,9

Analisando os resultados da tabela é possível observar que para as amostras de Ti-30Ta e Ti-cp tratadas superficialmente por lixamento, a energia de superfície é praticamente igual e maior do que para as amostras de Ti-30Ta e Ti-cp tratadas quimicamente pelo reagente de Kroll. A amostra de Ti-cp atacada quimicamente teve uma redução de energia significativa quando comparada à amostra de Ti-30Ta. Essa diferença pode ser atribuída devido ao ataque de ácidos realizada nas amostras do grupo 02, provocando alterações físico-químicas na superfície dos substratos, principalmente na amostra de Ti-cp. Como o Ti-cp e suas ligas reagem com o

oxigênio, ocorre a introdução do grupo hidroxila Ti-OH na superfície, caracterizando uma reatividade química muito baixa (BAGNO; DI BELLO, 2004; WEN; NOURI, 2015a).

Segundo Nascimento *et al.* (2017), a adesão de filmes em substratos metálicos pode ser relacionada a alta energia de superfície da amostra – ou seja, superfícies com alta energia promovem uma melhor interação com o filme depositado. A relação entre a energia de superfície e a adesão é dada através das forças de atração e repulsão atribuídas às interações de van der Waals, as quais possuem tanto componentes polares como dispersivas. É através da interação dessas componentes que ocorre a adesão de filmes em substratos. Particularmente, quando as componentes polares são maiores do que as dispersivas, ocorre uma maior força de adesão entre os materiais (LUGSCHEIDER; BOBZIN, 2001).

5.2.1.2. Molhabilidade da Superfície

De acordo com as medidas do ângulo de contato entre um líquido e a amostra é possível identificar as características hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) ou hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) do material em análise. A molhabilidade é uma característica que pode ser diretamente relacionada a energia de superfície do material. Quanto maior for a energia de superfície de um dado material, maior a capacidade deste interagir quimicamente com o líquido utilizado, caracterizando assim a superfície hidrofílica (WEN; NOURI, 2015a).

A molhabilidade de uma superfície pode ditar o sucesso da adesão de filmes finos em diversos substratos devido a fatores como a tensão superficial do filme no estado líquido e a energia superficial do substrato no estado sólido. A força de ligação entre as duas superfícies é determinada pela natureza interativa de ambas, que por sua vez é dependente da molhabilidade das fases polar e dispersiva. A tensão superficial do filme no estado líquido e do substrato é responsável por determinar a fixação do revestimento na superfície sólida. Estas informações são obtidas através das medidas de ângulo de contato (CHOI *et al.*, 2018).

Na Tabela 16, é possível verificar os valores de ângulo de contato obtidos em relação às amostras de Ti-cp e Ti-30Ta sem recobrimento.

Tabela 16: Medidas de ângulo de contato para as amostras lixadas e atacadas quimicamente.

Amostras	Ângulo de Contato (°)	
	Sem Recobrimento	
	Lixa	Ataque Químico
Ti-cp	60,1 ± 5,4	79,1 ± 6,5
Ti-30Ta	63,3 ± 6,7	71,2 ± 4,3

Observando a tabela, é possível verificar que as superfícies modificadas quimicamente apresentaram menor hidrofobicidade quando comparadas às amostras que tiveram sua superfície lixada. Esses valores são decorrentes à rugosidade, observadas na Tabela 17, formada na superfície das amostras que sofreram ataque químico. No entanto, ambos os substratos possuem características adsorptivas, pois o ângulo de contato formado na superfície das amostras permanece menor do que 90°.

5.2.1.3. Rugosidade da Superfície

Os dados de rugosidade da superfície das amostras de Ti-cp e Ti-30Ta estão organizadas na Tabela 17. Diversas pesquisas relacionam a rugosidade da superfície do substrato com a força de adesão do filme. Para cada tipo de aplicação de recobrimentos, existe uma faixa de valores de rugosidade considerada ótima para aumentar a aderência do filme no substrato (GHUMATKAR *et al.*, 2016). A relação entre a rugosidade da superfície e a adesão do recobrimento ao substrato refere-se ao aumento da área de superfície; ou seja, a rugosidade superficial do substrato controla a interface entre o próprio substrato e o filme depositado, melhorando assim a adesão entre ambos (CHOI *et al.*, 2018).

O valor da rugosidade foi dado por Ra, o qual representa a variação dos picos e vales em relação a uma linha imaginária do perfil da superfície, sendo caracterizada pela média dessas variações. Esses valores podem ser quantificados utilizando ferramentas de perfis bidimensionais, obtidos pelo rugosímetro, e aspectos tridimensionais, obtidos pela técnica de AFM.

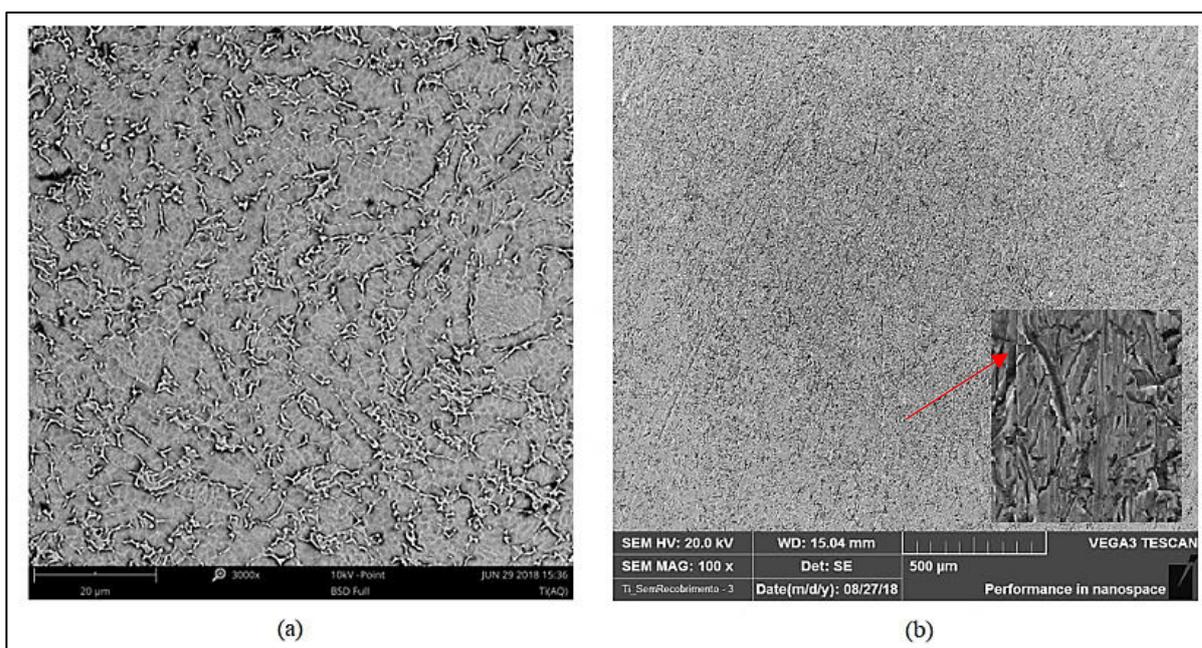
Tabela 17: Rugosidade das Amostras de Ti-cp e Ti-30Ta Sem Recobrimento.

Amostra	Rugosidade [μm]	
	Ra	
	Lixamento	Ataque Químico
Ti-cp	0,150 ± 0,05	0,260 ± 0,08
Ti-30Ta	0,158 ± 0,03	0,206 ± 0,05

Através da micrografia da Figura 46, é possível observar a superfície da amostra de Ti-cp em relação à rugosidade característica aos tratamentos de superfície submetido. Na Figura 46a, referente a amostra que foi atacada quimicamente, observa-se os contornos de grão da superfície de Ti-cp (em cinza claro), separando as regiões com diferentes orientações cristalográficas. Ainda, é possível observar a presença de rugas circundadas por toda a superfície. A distribuição dos elementos que causam aspecto rugoso na amostra pode ser considerada homogênea, apesar de haver algumas regiões com uma maior concentração de microcavidades. Este padrão de rugosidade, obtida através do ataque químico, é responsável por caracterizar a superfície como isotrópica; ou seja, sem que haja orientação preferencial dos sulcos formados.

Já na Figura 46b, a qual representa a superfície da amostra de Ti-cp lixada, é possível visualizar sulcos com orientações paralelas no sentido transversal (destacado pela seta em vermelho), caracterizando a superfície como anisotrópica. As ranhuras se apresentam de forma uniforme por toda superfície e, ao lado, é possível observar um corte da superfície com aumento de 3000x. Na imagem, fica perceptível a formação de vales e picos por toda a extensão da amostra de Ti. Neste caso, ocorre orientação preferencial da rugosidade da superfície, o que pode refletir na adesão do filme no substrato.

Figura 46: Micrografia obtida por MEV das superfícies de Ti-cp modificadas. (a) Superfície de Ti atacadas quimicamente. (b) Superfície de Ti tratada com lixa; observa-se uma orientação preferencial na diagonal da superfície.



Fonte: Autor.

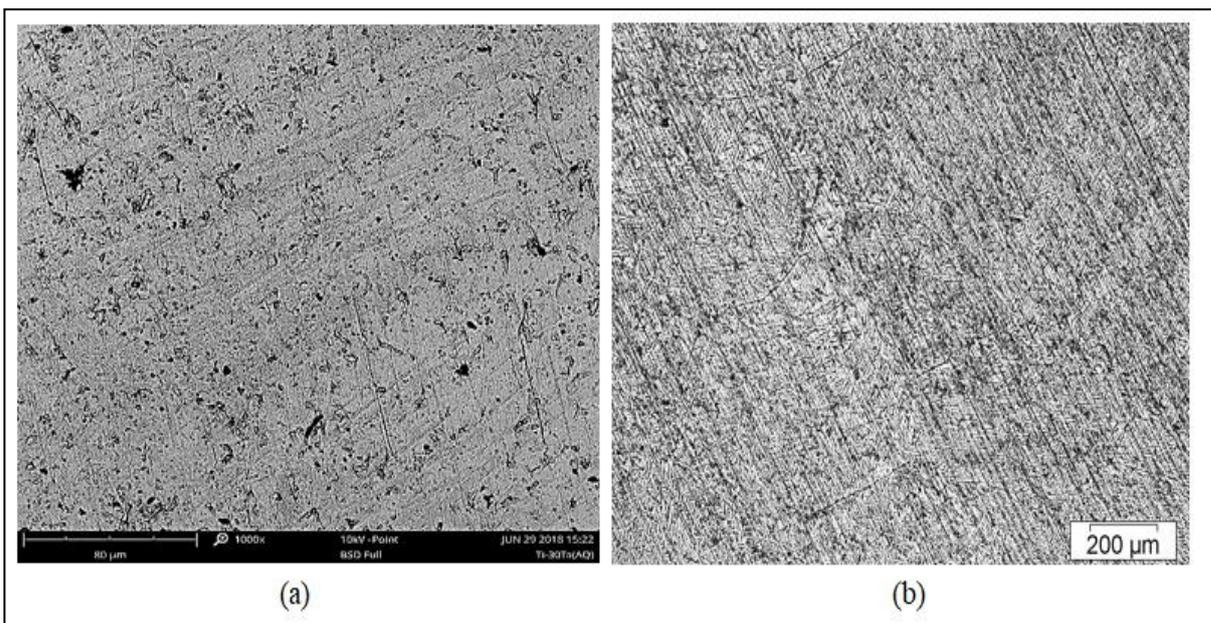
De acordo com a norma C1624-05 da ASTM (2012), os valores de rugosidade para filmes finos formados por materiais cerâmicos, com espessura $\leq 30\mu\text{m}$, devem apresentar $R_a < 0,5\mu\text{m}$. Esta

faixa de valores mantém os padrões definidos pela norma, os quais garantem a adesão do filme no substrato. Como visto na Tabela 17, os valores encontrados para a rugosidade de superfície de todas as amostras estão de acordo com a norma ASTM, já que o valor encontrado para a espessura do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ deste trabalho foi de 20µm, o qual também se enquadra na norma apresentada acima.

O estudo de rugosidade de substratos metálicos anterior ao processo de revestimento pode ser encontrado nos trabalhos de Harun *et al.* (2017), Uwais *et al.* (2017), Bartmanski *et al.* (2017) e Biasetto & Elsayed (2017), Kutilek & Miksovsky (2011) e Nebe *et al.* (2007), os quais possuem valores de Ra muito semelhantes aos valores descritos na Tabela 16 para substratos de Ti-cp, os quais favoreceram a adesão de filmes na superfície dos mesmos.

A Figura 47a, mostra a superfície da liga Ti-30Ta submetida a tratamento com ácido, onde podem ser observados sulcos distribuídos por toda a extensão da amostra com algumas ranhuras em diferentes orientações, provenientes de técnicas de microusinagem da liga. É válido ressaltar que o tratamento superficial com ataque químico pode intensificar os defeitos produzidos durante a microusinagem. Já a Figura 47b, representa uma micrografia obtida por microscópio óptico da superfície da liga Ti-30Ta lixada, com aumento de 100x. Observa-se que as ranhuras causadas pela lixa de granulometria 1200 estão alinhadas de forma paralela no sentido transversal, caracterizando uma orientação preferencial.

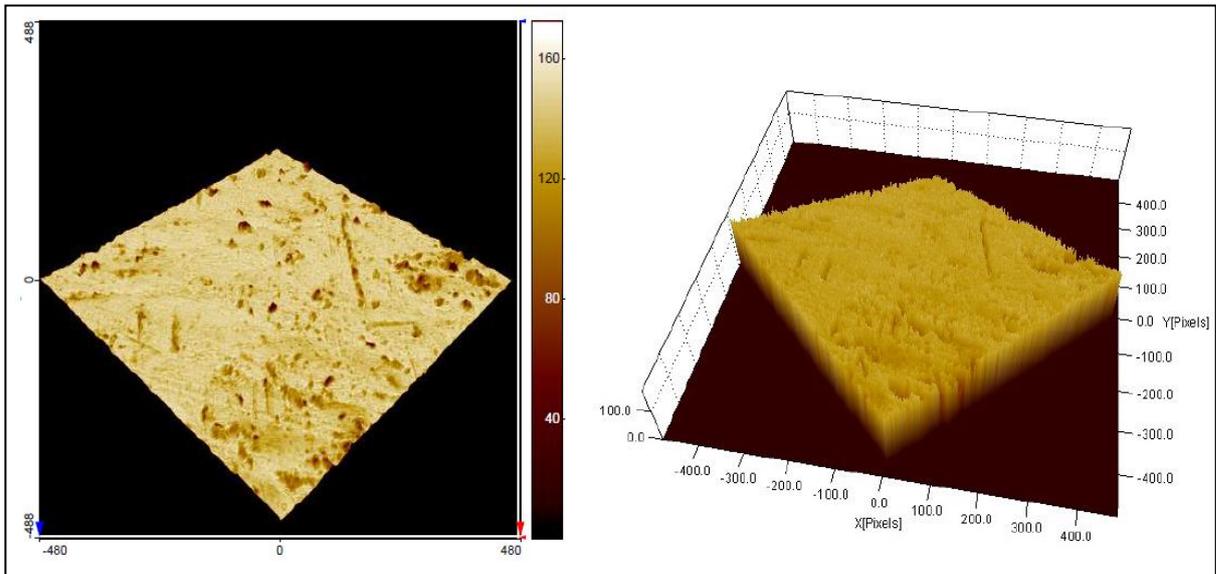
Figura 47: (a) Micrografia obtida por MEV da liga Ti-30Ta atacada quimicamente; (b) Análise topográfica por Microscopia Óptica da liga Ti-30Ta tratada superficialmente por lixa de granulometria #1200.



Fonte: Autor.

Já na Figura 48, é possível analisar a superfície da liga Ti-30Ta após ataque químico através da imagem tridimensional, na qual é possível visualizar as depressões entre os picos, caracterizando a rugosidade da superfície. Segundo Bobzin *et al.* (2018), as superfícies atacadas quimicamente sofrem a eliminação de óxidos residuais que melhoram a difusão superficial e a nucleação durante a fase de revestimento.

Figura 48: Imagem obtida por MEV com simulação AFM da rugosidade da superfície da liga Ti-30Ta após ataque químico. Observa-se a superfície bidimensional e tridimensional.



Fonte: Autor.

A vantagem dos tratamentos abrasivos na superfície das amostras está relacionada ao fato de que o filme depositado penetra nas irregularidades formadas, aumentando a força de adesão na interface do filme e substrato. No entanto, também pode ocorrer a formação de vazios entre o substrato e o filme, ocasionados pelo não preenchimento total das microcavidades da superfície, o que leva a um baixo contato entre revestimento e superfície (CHOI *et al.*, 2018). Este problema pode ser sanado a partir da aplicação de filmes de menor viscosidade, fazendo com que o fluido penetre nos vazios.

Os aspectos topográficos considerados nesse trabalho são essenciais para aumentar a adesão do filme no substrato, como visto nos estudos de Wei *et al.* (2018), Ayu *et al.* (2017), Jian *et al.* (2017), Karbowniczek *et al.* (2017), Catauro *et al.* (2017), Liu *et al.* (2017), Umeda *et al.* (2017), Ghumatkar *et al.* (2016), Biassetto *et al.* (2016), Floroian *et al.* (2015), Pilliar (2015), Jiang *et al.* (2015), Budhe *et al.* (2015). Os tratamentos superficiais realizados nas amostras padronizaram a rugosidade das superfícies para posterior comparações. Antes do tratamento de

superfície implicado nas amostras, as mesmas apresentavam apenas aspectos de usinagem. A melhor técnica de tratamento superficial obtida neste trabalho em relação a adesão do filme no substrato será discutida mais adiante.

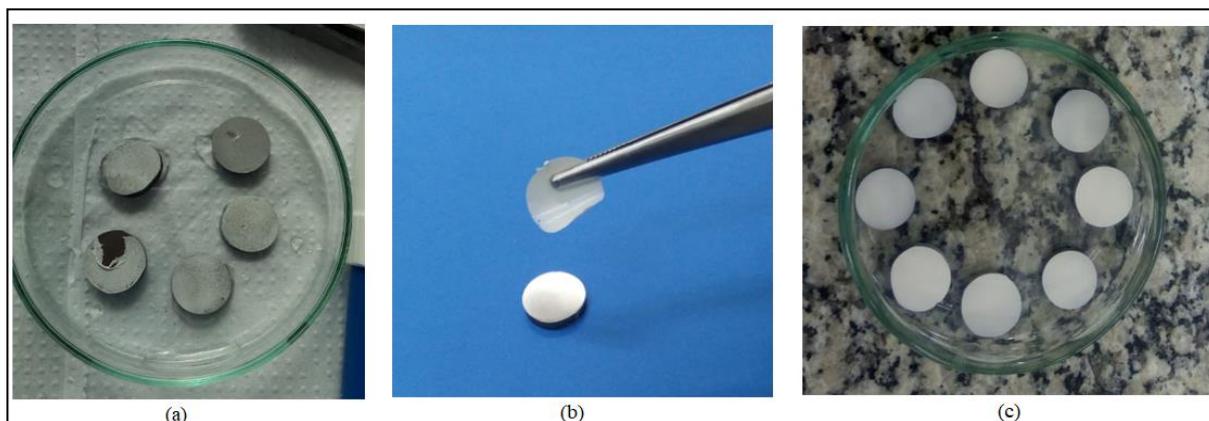
5.2.1.4. Influência da Temperatura

O revestimento sofre aumento em sua força de adesão quando as gotículas da solução penetram nas cavidades da superfície antes de sua solidificação. Por este motivo, o recobrimento de substratos depende do fluxo de fluidos e a transferência de calor durante o impacto das gotículas na superfície, a qual é afetada tanto pela rugosidade como pela temperatura do substrato (PERSHIN *et al.*, 2003). Por este motivo, além das características de topografia discutidas neste capítulo, também foi estudada a influência da temperatura na adesão do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ quando depositado nos substratos de Ti-cp e Ti-30Ta.

Para estudar o efeito da temperatura na qualidade dos recobrimentos os substratos foram submetidos a três temperaturas diferentes: T₁ – temperatura ambiente; T₂ – temperatura correspondente a 100°C ± 10°C e T₃ – temperatura correspondente a 150°C ± 10°C, mantidas durante todo o procedimento de deposição do filme. Empregando a temperatura de deposição na temperatura ambiente, verificou-se que o filme não aderiu à superfície do substrato, como observado na Figura 49a. Com o substrato à 100°C, ocorreu a aderência do filme. Porém, após um certo intervalo de tempo, o filme depositado pode ser retirado do substrato, indicando assim uma pobre aderência no substrato, como visto na Figura 49b. Com o substrato aquecido a 150°C, o filme depositado permaneceu fixado na superfície das amostras, como visto na Figura 49c.

É válido ressaltar que a estabilidade do filme é comprometida quando submetido a temperaturas acima de 150°C, já que acima desta temperatura ocorre a fusão do copolímero, e para temperaturas acima de 450 °C ocorre degradação térmica do copolímero, como observado nas análises termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial realizadas. Já o titânio passa a ser reativo a temperaturas superiores a 600°C, com mudança de fase acima de 800°C (BAUER, 2007) e a liga Ti-Ta sofre mudança de fase a partir de 450°C (ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004c). Deste modo, as características dos materiais não foram alteradas devido ao tratamento térmico empregado durante a etapa de recobrimento.

Figura 49: (a) Amostras recobertas a temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$). É possível visualizar a falha adesiva do filme no substrato. (b) Filme descolado da amostra quando o recobrimento foi realizado em $T= 100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. (c) Filme aderido na superfície das amostras, após aquecimento na temperatura $T = 150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.



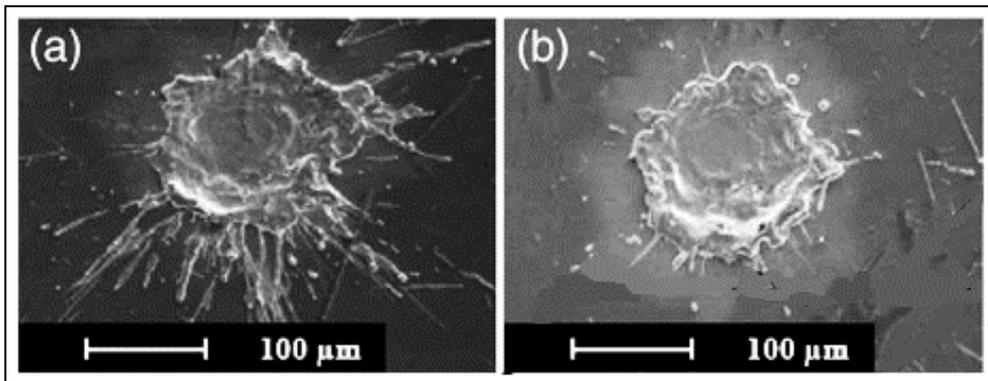
Fonte: Autor.

A primeira camada do filme depositado no substrato é fundamental para o desenvolvimento da adesão, pois representa o contato entre a superfície e o revestimento. Com a elevação da temperatura do substrato, os átomos do filme se interagem com os átomos do substrato, criando uma ligação atômica mais forte do que quando comparado com o substrato em temperatura ambiente (RAHMATI *et al.*, 2015). A temperatura do substrato também influencia na formação de gotículas do filme; quando a temperatura do substrato está abaixo de uma temperatura crítica – ou seja, temperatura que impede a dessorção do adsorvente na superfície do substrato, as gotículas tendem a espirrar e fragmentar (Figura 50a) devido ao impacto no momento da deposição. Estas gotículas fragmentadas possuem características indesejadas, como baixa adesão, aumento da oxidação da superfície e a formação de poros (TRAN *et al.*, 2011).

Com o aquecimento do substrato as gotículas tendem a ser contíguas e em forma de disco, como observado na Figura 50b. Este tipo de gotícula, por sua vez, melhora a adesão do revestimento, permitindo a obtenção de revestimentos de baixa porosidade e boas propriedades de adesão. Feng *et al.* (2003) constatou que o aquecimento do substrato de Ti aumentou a rugosidade e a energia de superfície das amostras, refletindo assim na melhora da molhabilidade das mesmas. Segundo Paredes *et al.* (2006) o aumento na molhabilidade do substrato de Ti utilizado em suas pesquisas influenciou no aumento da adesão do filme. A rugosidade do substrato após o aquecimento apresenta maior resistência térmica, aumentando a interação térmica do substrato com as gotículas, como visto nos estudos de Matějček *et al.* (2013), Sampath *et al.* (1999) e Tran *et al.* (2011).

O aumento de temperatura do substrato durante a aplicação também agiu na evaporação imediata do solvente DMF utilizado na síntese do compósito, o qual possui ponto de ebulição a uma temperatura de 153°C. Este fato também pode ser considerado como um fator de influência na adesão do filme no substrato, pois através da evaporação do DMF, ocorreu a solidificação do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃.

Figura 50: Gotículas do filme quando depositadas sobre a superfície. (a) gotículas fragmentadas (baixa temperatura) (b) gotícula em forma de disco (aquecimento do substrato).



Fonte: Adaptado de Tran *et al.* (2011).

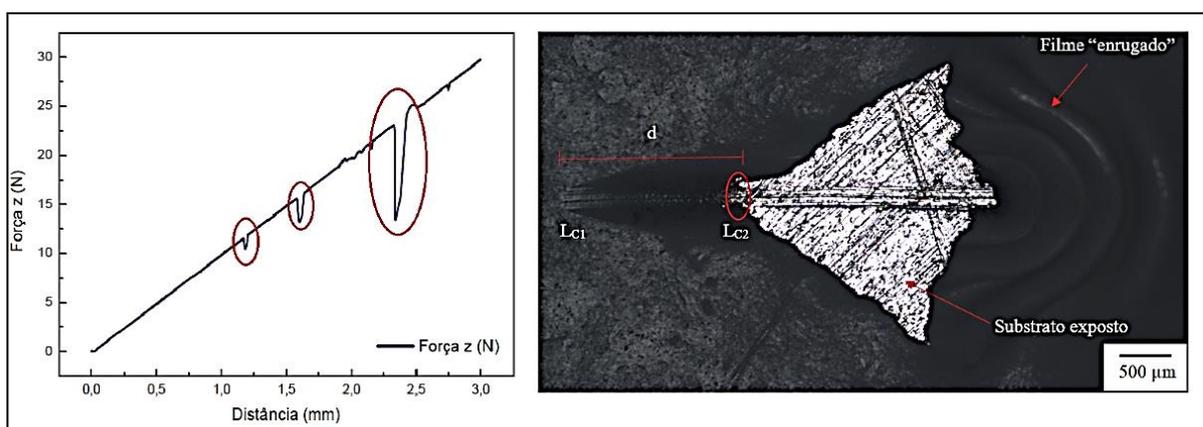
5.2.2. Adesão do Filme no Substrato – Ensaio de *Scratch Test*

O ensaio de *Scratch Test* ou ensaio de riscamento fornece informações sobre os diferentes modos de falha de revestimentos através de um penetrador, onde é aplicada uma força normal (N) sobre a superfície da amostra recoberta. A força normal sofre um aumento gradual até que ocorra a primeira falha do revestimento. A força que ocasiona essa falha é chamada de força normal crítica (L_{C2}), considerada como o principal parâmetro para avaliação da adesão do recobrimento no substrato. A posição da fissura de interesse foi observada através de um microscópio óptico, a qual foi relacionada com a curva da força normal obtida durante o ensaio, fornecendo os valores de L_{C2} (ASTM C1624-05, 2015; TELES; DE MELLO; DA SILVA, 2017).

Como observado na Figura 51b, o recobrimento sofre deformação progressiva à medida que a carga do indentador é aumentada. Por este motivo, é possível observar um sulco acompanhado por pequenas trincas entre L_{C1} e L_{C2} - representado pela distância “d”, indicando que o recobrimento suporta as cargas iniciais. A partir da carga L_{C2} , quando a carga crítica é atingida, o substrato fica exposto e o filme sofre uma fragmentação de comprimento considerável, se estendendo lateralmente até o final do risco feito pelo indentador. Neste ponto, observa-se que o filme sofreu um enrugamento, indicando que o indentador foi tensionando o recobrimento até

o término da aplicação da carga. A delaminação do recobrimento pode ser explicada devido à diferença de textura entre o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ e a superfície metálica (BULL; G-BERASETEGUI, 2006). Este tipo de falha é caracterizada como falha coesiva, a qual ocorre devido à tração imposta pelo indentador à medida que este tensiona o filme fino e frágil depositado em um substrato dúctil (QUAZI *et al.*, 2018).

Figura 51: Curva representativa da Força z (N) x Deslocamento (mm) e imagem obtida através de um microscópio óptico acoplado ao esclerômetro da amostra de Ti-cp recoberta tratada superficialmente por ataque químico.



Fonte: Autor.

Segundo Kusakabe *et al.* (2015), a falha coesiva em filmes finos ocorre por compressão, ocasionando no enrugamento da película e armazenando energia na superfície. Quando a energia liberada pelo indentador é maior do que a energia livre interfacial entre o filme e o substrato, ocorre a delaminação e falha do recobrimento. A partir do momento em que o indentador provoca a delaminação do revestimento, a carga crítica sofre mudanças abruptas, as quais podem ser vistas na curva Força (N) x Deslocamento (mm) da Figura 51a, a qual representa o comportamento do recobrimento quanto submetido a uma carga progressiva. Os picos indicam as regiões de falha do revestimento, sendo o pico de maior amplitude a etapa de exposição do substrato.

Através dos resultados obtidos pela curva Força x Deslocamento, os quais estão organizados na Tabela 18, a carga crítica para cada amostra e seu tratamento de superfície foi divergente. Observando a amostra de Ti-cp atacada quimicamente, o valor de carga crítica encontrado foi o menor em relação às demais amostras, demonstrando menor adesão do filme ao substrato se comparado com os substratos tratados por lixamento. Já para a liga Ti-30Ta lixada, o valor de L_{C2} foi significativamente mais elevado. Esse valor expressa que o filme se aderiu melhor na amostra da liga Ti-30Ta com a superfície lixada, sendo necessário a aplicação de uma carga

consideravelmente maior para retirar o filme do substrato quando comparado às outras amostras. Esse resultado já era esperado devido aos cálculos de energia de superfície e molhabilidade descritos nas Tabela 15 e Tabela 16, confirmando que quanto maior a energia de superfície e hidrofiliabilidade da amostra, maior é a adesão do filme no substrato.

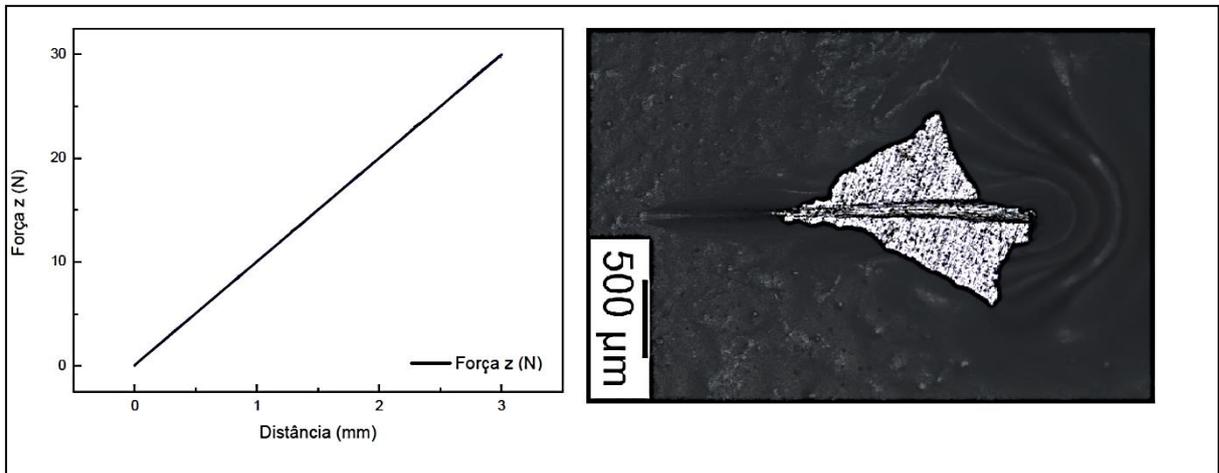
Tabela 18: Média da carga crítica L_c e coeficiente de atrito m para as amostras recobertas após o ensaio de riscamento.

Amostras	Carga Crítica L_{c2} (N)		Coeficiente de Atrito m	
	Lixamento	Ataque Químico	Lixamento	Ataque Químico
Ti	$3,57 \pm 0,9$	$2,23 \pm 0,3$	0,31	0,24
Ti-30Ta	$8,06 \pm 0,8$	$4,36 \pm 0,4$	0,36	0,33

Segundo Ramahti *et al.* (2015), a adesão do filme no substrato de Ti-30Ta pode ter sido superior às amostras de Ti-cp, como observado na Figura 52, devido à interação do tântalo com o oxigênio, resultando em uma camada de óxido de tântalo na superfície do substrato. Esta camada pode ter hidrolisado durante a preparação da amostra, permitindo o aumento de adesividade em relação as amostras de Ti-cp, as quais foram preparadas da mesma forma. Ainda, após o enrugamento do filme em ambos substratos, percebeu-se que houve o desprendimento do filme da interface metálica. Isso significa que, além da falha coesiva, também houve falha adesiva do filme depositado, a qual está relacionada a tensão residual que atua enfraquecendo as ligações entre o filme e o substrato (YANG; CHANG, 2001). A curva Força x Deslocamento se mantém linear porque apesar das falhas ocorridas no filme, o indentador não sofreu nenhuma interrupção em seu percurso devido às características superficiais.

(Espaço intencionalmente deixado em branco).

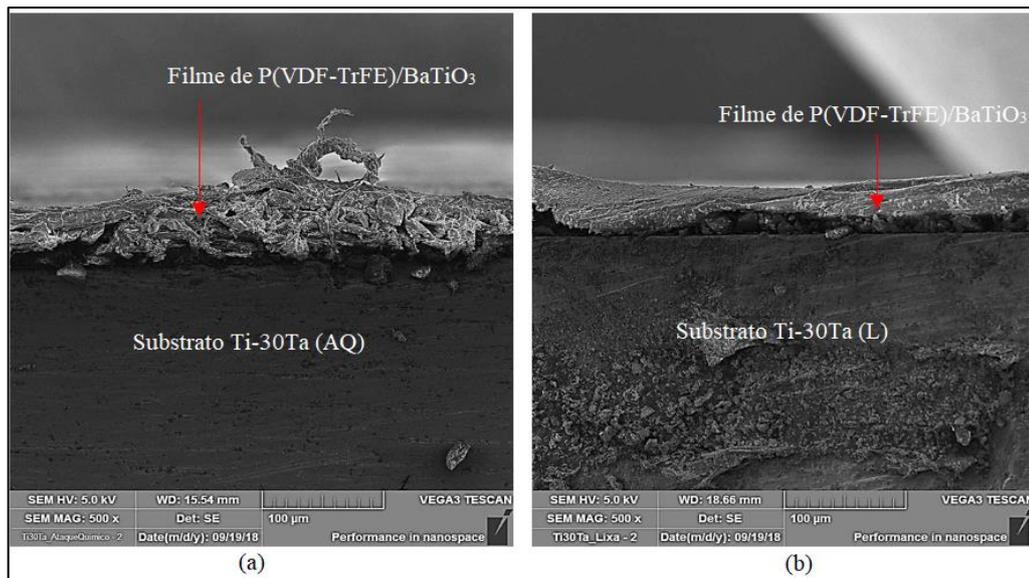
Figura 52: Ensaio de riscamento na amostra de Ti-30Ta com a superfície lixada. Observa-se que o filme teve um comportamento melhor quando comparado à curva observada na figura anterior.



Fonte: Autor.

Através das Figura 53 e Figura 54, é possível analisar a interface entre o filme de revestimento e substrato da liga Ti-30Ta com superfícies tratadas de diferentes formas. A Figura 53a, a qual corresponde ao substrato de Ti-30Ta atacado quimicamente, indica que a distribuição da camada do filme não foi tão homogênea quando comparado com a Figura 53b, na qual é possível observar que a ligação física entre o substrato lixado e o filme foi mais elevada.

Figura 53: Micrografia obtida por MEV evidenciando o recobrimento e a interface da liga Ti-30Ta. (a) representa a superfície atacada quimicamente recoberta e (b) a superfície lixada



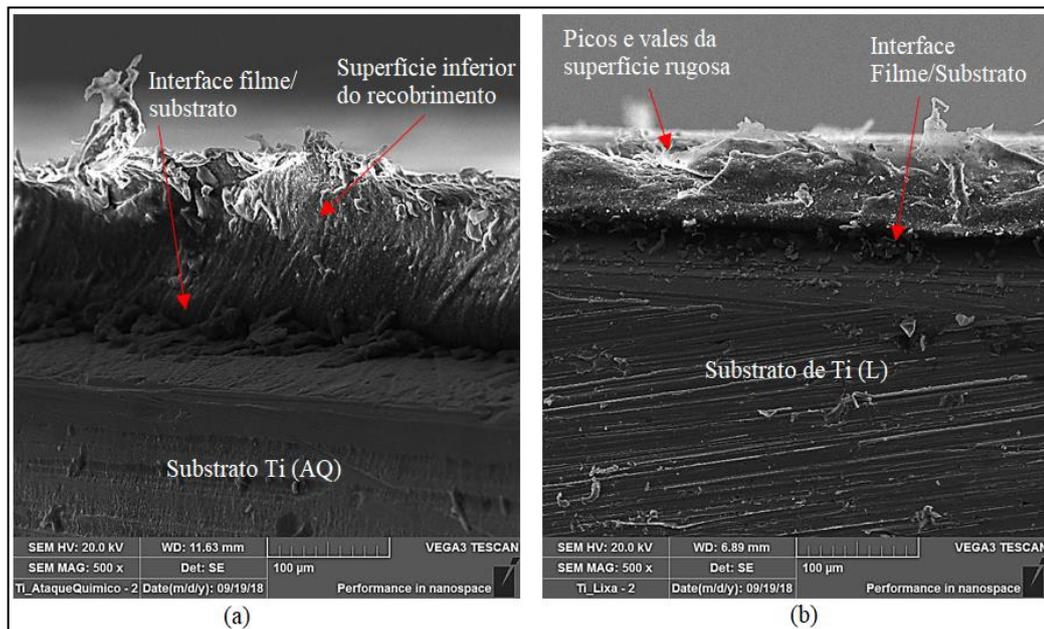
Fonte: Autor.

Já na micrografia representada pela Figura 54a, a qual representa a superfície do substrato de Ti-cp atacado quimicamente, observa-se a porção inferior do recobrimento “descolada” da

superfície da amostra. É possível analisar nesta figura o comportamento da primeira camada depositada no substrato. A Figura 54b, indica que o substrato lixado foi recoberto de forma mais uniforme, o que propiciou uma melhor aderência ao filme de recobrimento, como observado na interface do material. Também é possível visualizar os picos e vales da superfície do filme, caracterizando assim a rugosidade superficial da amostra.

Uma situação semelhante à ocorrida neste estudo foi encontrada no trabalho realizado por Avila *et al.* (2018), onde o filme composto por HAp também se soltou do substrato de Ti-cp após a carga crítica ser atingida. Bolbasov *et al.* (2017) relata a ocorrência de falha coesiva do filme de P(VDF-TeFE) em conjunto com a HAp, visto que a cerâmica influencia diminuindo a força coesiva e a elongação do filme. O mesmo ocorre em Yang & Chang (2001), porém o substrato utilizado foi a liga Ti-6Al-4V. Cheng *et al.* (2009) obteve resultados melhorados em relação a adesão após a adição de Flúor no recobrimento de HAp.

Figura 54: Micrografia obtida por MEV evidenciando o recobrimento e a interface da amostra de Ti. (a) representa a superfície atacada quimicamente recoberta e (b) a superfície lixada recoberta.



Fonte: Autor.

Apesar da falha adesiva ser encontrada nos substratos de Ti-cp e Ti-30Ta com a deposição de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, métodos para aumentar a adesão de filmes em substratos metálicos vem sendo investigadas. A aplicação de camadas de ligantes adequados, como o uso da cola epoxy 2214- NMF fabricada pela 3M Scotch-weld pode ser uma solução, como demonstra os estudos de Bolbasov *et al.* (2017). Segundo informações retiradas do guia Scotch-Weld 3M Structural

Adhesive (2017), essa cola com base em materiais poliméricos promove resistência à altas temperaturas e à forças cisalhantes.

É possível comparar o ensaio de risco às condições de uso de implantes a longo prazo e às situações de preparação dos materiais cirúrgicos na área de implantodontia. Como o revestimento suportou as cargas iniciais aplicadas pelo indentedor, subentende-se que certa quantidade de dano poderia ser tolerada em relação ao implante revestido na fase de manuseio de peças ou implantação biológica.

5.3. Caracterização de Superfície da Liga Ti-30Ta Recoberta com o Compósito P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

5.3.1. Energia de Superfície

As propriedades de superfície de um implante, como sua topografia e energia de superfície melhoram suas características de molhabilidade, refletindo diretamente na aceleração do processo de osseointegração devido às interações que ocorrem entre a superfície do implante com o meio biológico (WEN; NOURI, 2015b). Segundo Feng *et al.* (2003), as células possuem melhor comportamento biológico quando em contato com superfícies que apresentam alta energia, caracterizadas por possuírem a face áspera, com a presença de poros e textura. É válido ressaltar que a aderência das células no implante é considerada como excelente quando a energia superficial do recobrimento é considerada como maior do que a energia de superfície da célula (LAI *et al.*, 2010).

Essas alterações de superfície são essenciais para biomateriais utilizados em aplicações ortopédicas e ortodônticas, pois se assemelham a arquitetura natural do tecido ósseo. Deste modo, é possível encadear uma resposta positiva das células osteoblásticas quando em contato com a superfície do implante, como observado em Subramani *et al.* (2017).

Na Tabela 19 estão os valores calculados de energia de superfície para as amostras recobertas. Como as amostras recobertas não possuem diferenças significativas entre as medidas de ângulo de contato (como observa-se na Tabela 20), calculou-se a energia de superfície sem considerar o tratamento de superfície anterior ao processo de recobrimento.

Tabela 19: Energia de superfície das amostras de Ti e Ti-30Ta recobertas

Energia de Superfície [mN/m]	
Amostra	γ_s
Ti-30Ta + P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	41,27
Ti-cp + P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	40,13

Analisando os dados da tabela, percebe-se que a energia de superfície das amostras recobertas de Ti e Ti-30Ta são muito próximas. Isto ocorre porque o ângulo de contato foi medido em relação à superfície do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, que é o mesmo para ambas as amostras e possuem as mesmas características microestruturais e superficiais, independente do substrato. Redey *et al.* (1999) observaram a adesão de osteoclastos em relação a energia de superfície do material. Foi constatado que, para os materiais com energia de superfície correspondente a 44 mN/m e 58 mN/m houve maior aderência de células do que para a energia de superfície correspondente a 9 mN/m. Feng *et al.* (2003) observou que células osteoblásticas se aderiram a superfície do substrato de Ti devido a sua alta energia de superfície, a qual corresponde a 35 mN/m. Zhao *et al.* (2005) verificaram em seus estudos que osteoblastos cultivados em superfícies de Ti com maior energia aumentam a atividade da fosfatase alcalina e da osteocalcina, melhorando assim a mineralização óssea.

5.3.2. Molhabilidade da Superfície de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

A propriedade de molhabilidade de superfície pode ser considerada como a primeira e mais importante característica do estágio inicial da recuperação do tecido biológico em decorrência de um material implantado. Essa característica permite o controle da adsorção das proteínas do corpo, que reflete diretamente na ancoragem celular superficial ao implante. Por este motivo, a molhabilidade é considerada como um dos principais critérios que definem a biocompatibilidade de um implante (PAITAL; DAHOTRE, 2009). Deste modo, com o intuito de determinar a molhabilidade do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, foi realizado o estudo do ângulo de contato das amostras recobertas. Os resultados estão expostos na Tabela 20.

(Espaço intencionalmente deixado em branco).

Tabela 20: Ângulo de contato obtido através da deposição de gota de água séssil nas amostras de Ti e Ti-30Ta recobertas com o material compósito.

Amostras	Ângulo de Contato [θ]	
	Lixa	Ataque Químico
Ti	78,9 ± 5,8	80,3 ± 5,9
Ti-30Ta	82,9 ± 5,3	85,1 ± 4,2

Analisando os dados da tabela, observa-se que tanto as amostras de Ti-cp como as amostras da liga Ti-30Ta apresentaram ângulo θ próximos quando comparados entre si, demonstrando que o tipo de tratamento de superfície anterior ao processo de recobrimento e a diferença dos materiais utilizados como substrato não interferiu nas características hidrofílicas do recobrimento de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃. Em relação à molhabilidade do material recoberto verificou-se que a superfície do filme possui características hidrofílicas, com valores menores do que 90° - ângulo considerado limite para superfícies hidrofílicas.

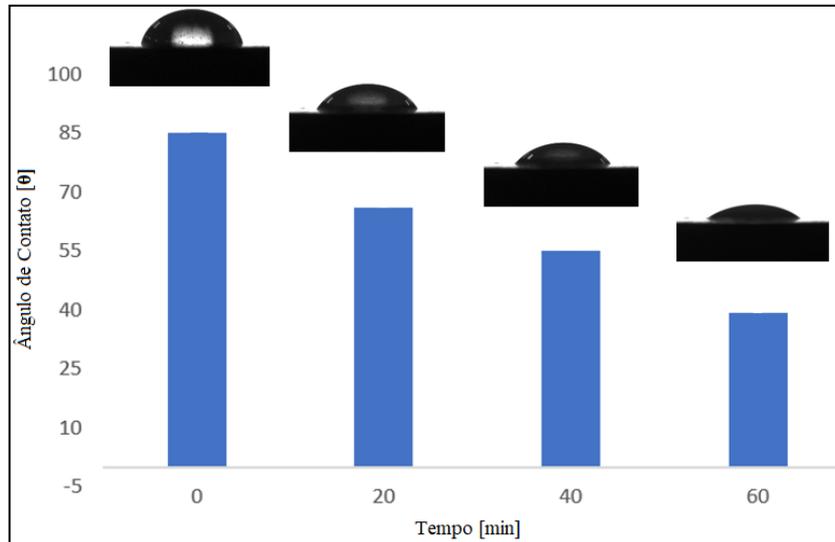
Bolbasov *et al.* (2017) encontrou em seus estudos diversos valores de ângulo de contato para cada uma das diferentes composições de P(VDF-TrFE) em seu material. No caso do copolímero puro (100%wt), o ângulo de contato encontrado foi 100°. Já para o material sintetizado com 50%wt do copolímero adicionado à hidroxiapatita (HAp), houve um decaimento do ângulo para 85°. Em relação ao copolímero P(VDF-TrFE), os valores de ângulo de contato encontrados nos estudos de Martins *et al.* (2016) e Tseng *et al.* (2013), são muito próximos aos valores obtidos do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ apresentados na tabela acima.

É importante salientar que o copolímero P(VDF-TrFE) possui natureza hidrofóbica devido a eletronegatividade dos átomos de Flúor (BOLBASOV *et al.*, 2017). Deste modo, pode-se dizer que o decréscimo do ângulo de contato obtido neste estudo foi resultado da adição da cerâmica na matriz polimérica, que reflete na melhora das características hidrofílicas da superfície, como também visto em Teixeira *et al.* (2011).

Em contrapartida, também foi possível verificar as características adsorativas do material através do comportamento da água deionizada quando em contato com a superfície recoberta num período de 60 minutos, como visto na Figura 55. Observa-se que houve um decréscimo do ângulo em média de 15° para cada intervalo de tempo medido. Essa análise também pode ser vista em Teixeira *et al.* (2011), onde o ângulo de contato da membrana de P(VDF-

TrFE)/BaTiO₃ decaiu entre 90° - 60° em um intervalo de 5 minutos, indicando que houve adsorção da água depositada na superfície.

Figura 55: Análise das características adsorativas do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ através do ângulo de contato.



Fonte: Autor.

Quando um material é implantado no organismo, a rápida adsorção de proteínas existente no sangue faz a conexão entre superfície externa com o meio biológico, fazendo uma “tradução” das propriedades superficiais do material para que as células possam se integrar ao implante. Assim, a camada adsorvida de proteínas é considerada como mediador chave para ancoragem celular. A osseointegração, ou seja, interação entre implante-tecido ósseo, depende do contato destas proteínas mediadoras para que as células possam se diferenciar e proliferar ao redor do implante. Por este motivo, as características adsorativas do composto em estudo são essenciais para aplicações de implantes ortopédicos e ortodônticos (WILSON *et al.*, 2005).

Segundo Silva-Bermudez & Rodil (2013) e Gittens *et al.* (2014), quando em contato com o sangue e fluidos biológicos, a superfície hidrofílica promove a adsorção de proteínas de modo que a adesão celular seja ampliada. Já superfícies hidrofóbicas, que possuem baixa energia superficial, atuam desnaturando as proteínas, o que provoca uma alteração em suas estruturas. Essas alterações fazem com que os sítios de ligação celular sejam inacessíveis, resultando em uma baixa adesão celular e implicando de forma negativa na biofuncionalidade do implante.

5.3.3. Rugosidade da Superfície da Liga Ti-30Ta recoberta com o composto P(VDF-TrFE)/BaTiO₃

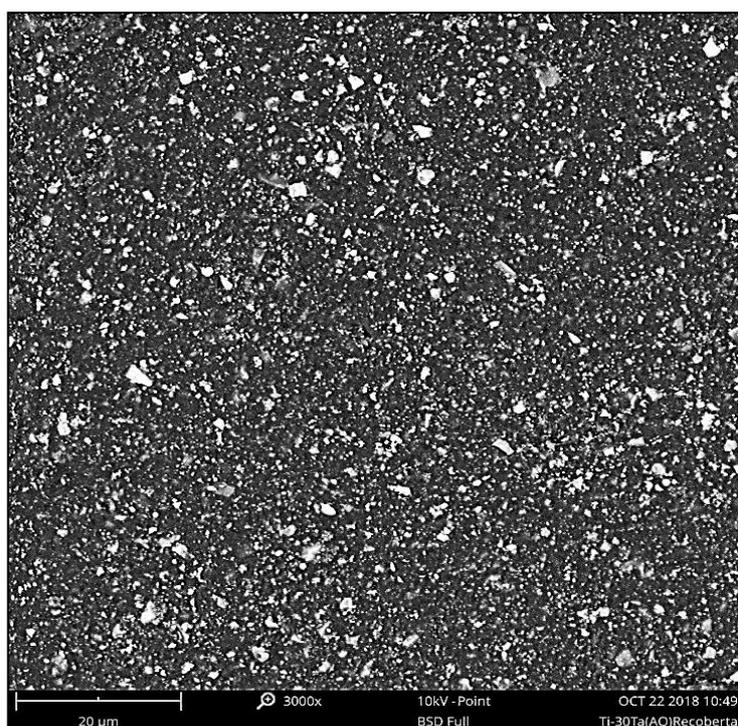
A presença da rugosidade na superfície de implantes repercute na ligação implante-osso, promovendo uma estabilização inicial para que as células ósseas possam se fixar e crescer na superfície do implante. Deste modo, o substrato com topografia característica apresenta maior área de superfície, promovendo uma maior interação com as proteínas (WEN; NOURI, 2015a).

A rugosidade do filme depositado nas superfícies de Ti-cp e Ti-30Ta está representada na Tabela 21. A Figura 56 representa a topografia do filme; já a rugosidade representada na forma tridimensional pode ser vista na Figura 57.

Tabela 21: Rugosidade do filme depositado sobre os substratos de Ti e Ti-30Ta

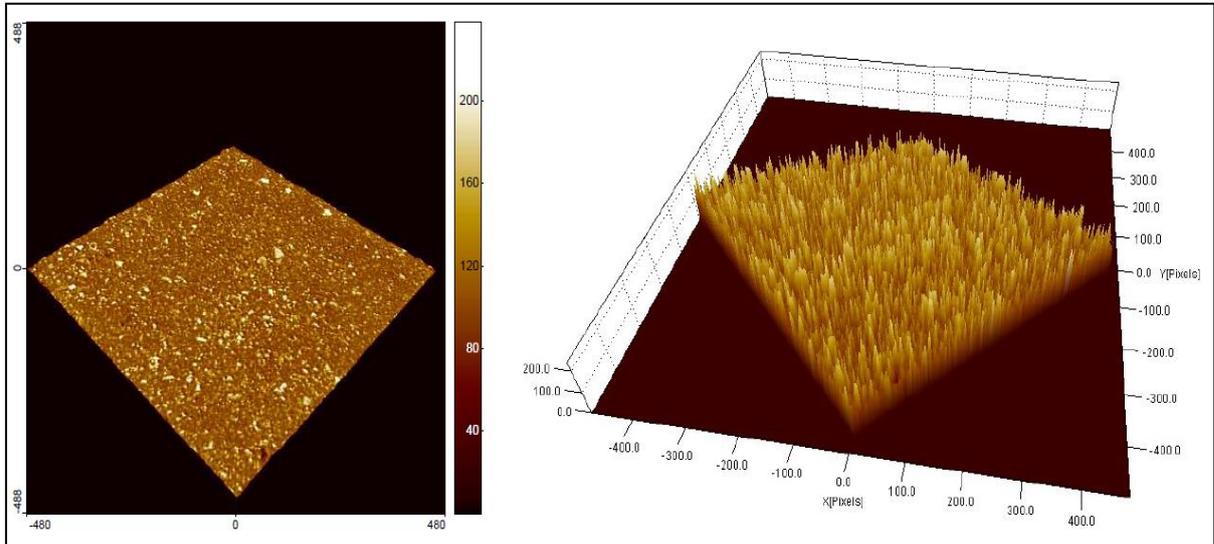
Rugosidade [μm]	
Amostra	R _a
Ti-30Ta + P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	0,254 \pm 0,3
Ti-cp + P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	0,240 \pm 0,5

Figura 56: Micrografia obtida por MEV da topografia do filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ depositado no substrato de Ti-30Ta.



Fonte: Autor.

Figura 57: Imagem obtida por MEV com simulação AFM da superfície de Ti-30Ta recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃. Observa-se uma grande quantidade de picos e vales na imagem tridimensional.



Fonte: Autor.

A rugosidade da superfície de um implante é extremamente importante para a recuperação do tecido ósseo devido a sua influência na quantidade de proteínas adsorvidas, além de induzir a conformação e orientação adotada pelas proteínas na adsorção. Além disso, a rugosidade influencia nas propriedades biomecânicas, como a estabilidade e a distribuição da tensão do implante no meio biológico (DAMIATI *et al.*, 2018).

Segundo Damiasi *et al.* (2018) e Lee *et al.* (2018), o valor da rugosidade de uma superfície para fixação celular deve ser abaixo de $0,2\mu\text{m}$. Este valor é considerado ideal porque impede a proliferação de bactérias na superfície, sendo que estas são relativamente maiores do que as células ósseas. Deste modo, além das propriedades de superfície, o recobrimento também deve ser capaz de inibir o crescimento bacteriano.

Considerando as medidas obtidas neste estudo, pode-se dizer que estas estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, sendo capazes de produzir a ancoragem celular e dificultar a adesão de bactérias na superfície do implante.

5.4. Caracterização Mecânica da Liga Ti-30Ta

5.4.1. Microdureza Vickers

Como o material implantado terá contato direto com o tecido biológico, a dureza do material utilizado deve estar entre valores aceitáveis para que não ocorra desgaste tanto do tecido em contato quanto do próprio material (KONATU, 2013).

O ensaio de Microdureza Vickers foi realizado com o intuito de verificar se o tratamento superficial anterior ao processo de recobrimento interferiu na propriedade do material. Os resultados podem ser verificados na Tabela 22.

Tabela 22: Microdureza Vickers da liga Ti-30Ta tratada superficialmente após aplicação de uma carga equivalente a 0,01 kgf .

Amostra	Microdureza Vickers [HV 0,01]		Microdureza Vickers [GPa]	
	Lixa	Ataque Químico	Lixa	Ataque Químico
Ti-30Ta	187,3	134,4	1,84	1,32

Através das medidas obtidas, percebe-se que o tipo de tratamento de superfície influenciou no ensaio de microdureza. A amostra com a superfície lixada possui um valor para microdureza consideravelmente maior do que com ataque químico.

A composição da liga com 30% de Ta faz com que a microestrutura transformada pela fase martensita β disperse a fase α na matriz β , melhorando assim as propriedades mecânicas da liga. Rocha (2002), após realizar um tratamento térmico a 400°C por 10h em uma liga de Ti-50Ta, encontrou um valor próximo ao determinado neste trabalho, correspondendo a 1,089 GPa.

Relacionando o valor da Microdureza Vickers do osso cortical, a qual possui um valor de 104 HV (1,02 GPa) segundo Dantas *et al.* (2017), com a microdureza da liga em estudo, percebe-se que o valor obtido para a amostra de Ti-30Ta com superfície atacada quimicamente é a que mais se aproxima da microdureza do tecido ósseo. Entretanto, em ambos os valores obtidos para a liga Ti-30Ta, constata-se que a dureza obtida é maior, significando que a liga possui maior resistência a aplicação de cargas do que o osso.

5.4.2. Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que define o sucesso de um material implantado, considerando o efeito de *stress shielding*. Os resultados obtidos para as amostras Ti-30Ta recobertas e Ti-30Ta sem recobrimento estão representadas na Tabela 23.

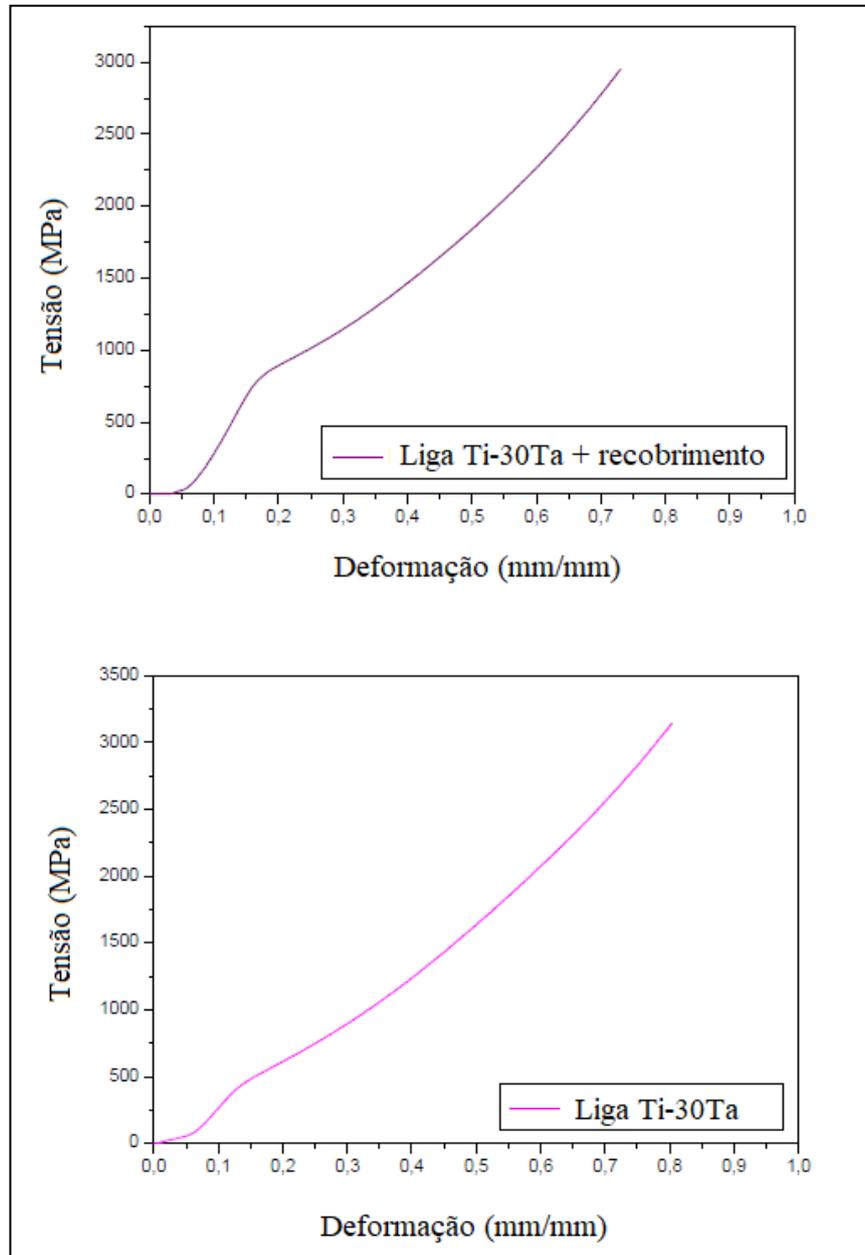
Tabela 23: Módulo de Elasticidade da Liga Ti-30Ta Recobertas e Não Recobertas

Módulo de Elasticidade E [GPa]	
Material	\bar{E}
Ti-30Ta + P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃	55,52
Ti-30Ta	73,29

Analisando os dados da tabela, percebe-se que houve uma diminuição do módulo de elasticidade em relação a amostra com recobrimento. O comportamento da curva, representada pela Figura 58, indica a existência de um platô de estresse, que pode ser atribuído à transformação da fase martensita α'' , fazendo com que haja uma reorientação desta fase em uma tensão específica, diminuindo o módulo de elasticidade da amostra recoberta. Esse comportamento também foi visto em Guo *et al.* (2015), em uma liga binária de Ti-Nb; em Ramezannejad *et al.* (2018), que estudaram a liga Ni-Ti e em Xiong *et al.* (2016), através dos estudos da liga Ti-20Zr-10Nb-4Ta. O platô exibido no comportamento da liga Ti-30Ta indica que a mesma possui baixa resistência ao escoamento, influenciando de forma negativa no uso da liga como substituto de tecidos duros. Por este motivo, indica-se o uso desta liga como aplicação de implantes em áreas que recebem menores tensões mecânicas/cargas cíclicas em relação à implantes ortopédicos, como implantes dentários e implantes faciais, por exemplo.

Relacionando os valores obtidos para o módulo de elasticidade com o módulo do osso cortical, o qual possui uma faixa de valores entre 10 – 30 GPa ((ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004a), observa-se que tanto a liga de Ti-30Ta sem recobrimento assim como a liga Ti-30Ta recoberta, apesar de possuírem seu módulo elevado quando comparado ao osso, apresentam valores mais compatíveis do que as demais ligas de titânio existentes no mercado. Ainda, a liga recoberta com o compósito apresentou um módulo de elasticidade menor do que a liga sem recobrimento, melhorando assim a transferência de tensão entre um implante formado pela liga Ti-30Ta recoberta, o que favorece o processo de osseointegração.

Figura 58: Curvas Tensão x Deformação das Amostras Ti-30Ta sem recobrimento e Ti-30Ta recoberta.



Fonte: Autor.

5.5. Ensaios de Biocompatibilidade

5.5.1. Análise de Crescimento de Biofilmes

A presença de micro-organismos patógenos e o desenvolvimento de biofilmes ao redor do implante são os principais fatores que desencadeiam respostas pelo organismo, como infecções e inflamação do tecido em recuperação (BESINIS *et al.*, 2017). Quando o material é implantado, o corpo humano estimula uma série de eventos biológicos, incluindo a disputa de bactérias e células hospedeiras que pretendem colonizar a superfície do implante. Como a estrutura celular bacteriana possui grupos funcionais em sua superfície, como fosforil, carboxil e amino, por exemplo, a bactéria é capaz de interagir físico-quimicamente com os íons existentes na superfície do material implantado e ocasionar inflamações na região do implante através da destruição das células sadias do tecido. Consequentemente, é necessário um longo período de tratamento com antibiótico, além de realizar de diversos procedimentos cirúrgicos, sendo o mais grave dos casos a remoção do implante do organismo (BESINIS *et al.*, 2017; DE AVILA *et al.*, 2015; PÉREZ-TANOIRA *et al.*, 2017).

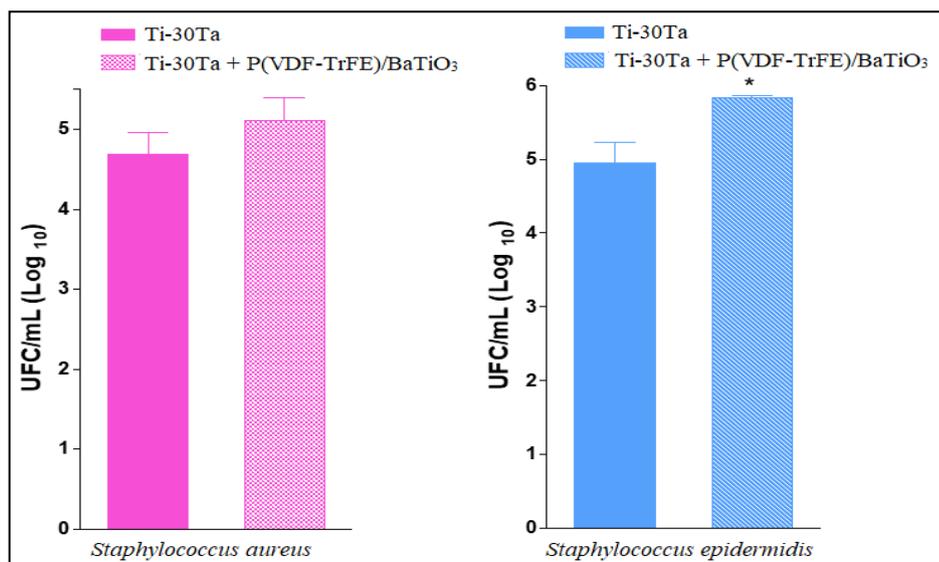
Geralmente, a infecção bacteriana é resultado da contaminação do sítio cirúrgico ou da área que circunda o implante (CUNHA *et al.*, 2016). A formação de biofilmes ocorre quando o meio biológico oferece condições favoráveis para que as bactérias se multipliquem no envolto do material implantado. Em particular, as cepas bacterianas que circundam o implante possuem alta resistência a antibióticos, como no caso das gram-positivas *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus epidermidis* (DE BREIJ *et al.*, 2016; NUNE *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2016).

Por este motivo, buscou-se analisar o crescimento bacteriano na superfície da liga Ti-30Ta recoberta com P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ utilizando cepas de *Staphylococcus aureus* e *Staphylococcus epidermidis*, sendo que estes tipos de bactérias possuem maior incidência quando relacionado às infecções associadas à dispositivos médicos implantáveis.

O histograma ilustrado na Figura 59 representa a comparação entre os dois tipos de bactérias e o comportamento adesivo de ambas, avaliadas tanto na superfície com recobrimento e sem recobrimento. Estatisticamente, os valores de UFC (Unidades Formadoras de Colônias) para a bactéria do tipo *Staphylococcus aureus* não apresentou diferenças significativas. Isto significa que tanto para a superfície recoberta com o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, como para a superfície de Ti-30Ta sem recobrimento, o crescimento de colônias foi praticamente o mesmo.

Deste modo, o filme não teve papel significativo em relação à redução de formação de biofilmes por bactérias. Já em relação à *Staphylococcus epidermidis*, as amostras recobertas apresentaram uma formação de colônias maior quando comparado a *S. aureus*, indicando que neste caso, o filme pode ter proporcionado o crescimento de bactérias na superfície da amostra.

Figura 59: Histograma comparativo das unidades formadoras de colônia (UFC) para as bactérias *S. aureus* e *S. epidermidis* obtido através do teste T de Student ($p < 0,05$).



Fonte: Autor.

Correlacionando a rugosidade com o crescimento de biofilmes, foi relatado por Braem *et al.* (2014) o comportamento das bactérias *S. aureus* e *S. epidermidis* quando em contato com superfícies de Ti rugosas e porosas. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os biofilmes eram mais intensos nas superfícies com rugosidade Ra na faixa de 5-8 μ m do que em superfícies com rugosidade entre 0,3-0,5 μ m. Cunha *et al.* (2016) demonstraram que o crescimento bacteriano foi reduzido em superfícies com Ra em torno de 0,3 μ m, limitando assim a formação de biofilmes. A rugosidade obtida neste trabalho corresponde a $\leq 0,2 \mu\text{m} \pm 0,05$. Portanto, pode-se concluir que a rugosidade da liga Ti-30Ta recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ está dentro de um valor aceitável, reduzindo assim a probabilidade das bactérias aderirem e proliferarem na superfície do material.

Alguns polímeros possuem características de repulsão de proteínas, afetando diretamente nas propriedades anti-incrustantes. Essa característica impede a adesão de certos tipos de bactérias, como a *Staphylococcus aureus* e a *Pseudomonas aeruginosa*. No entanto, a bactéria do tipo *Staphylococcus epidermidis*, a qual é considerada oportunista, utiliza adesinas não-proteicas, como os polissacarídeos e DNA extracelular, as quais não podem ser repelidas pelo filme

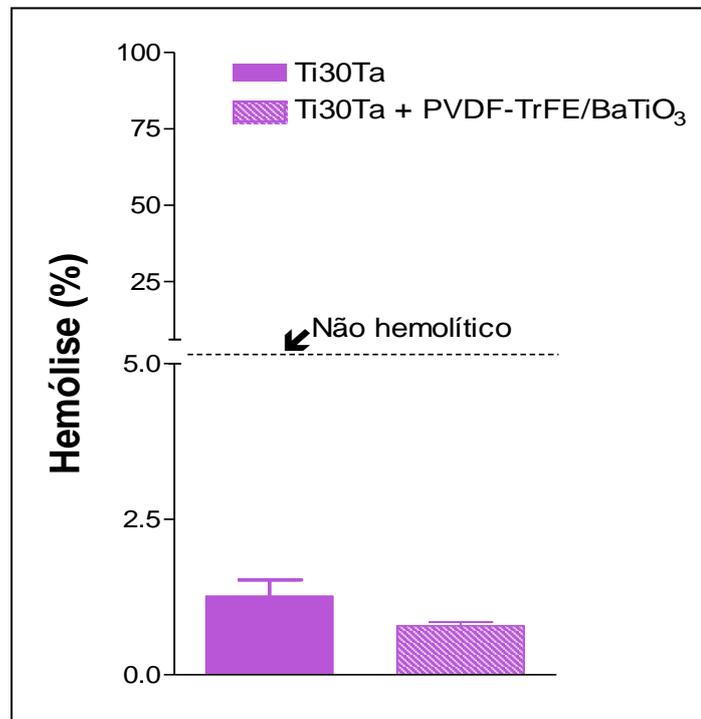
polimérico. Assim, a *S. epidermidis* possui maior capacidade para promover sua aderência superficial mesmo em materiais recobertos (SKOVDAL *et al.*, 2018; ZENG; OGAKI; MEYER, 2015).

Outro fator importante a ser considerado está associado à natureza hidrofílica do revestimento. Como a maioria das espécies de *Staphylococcus* possuem parede celular hidrofóbica, a adesão dessas bactérias pode ser reduzida de acordo com a molhabilidade da superfície, aumentando as características hidrofílicas do material. Embora a superfície da liga Ti-30Ta revestida com o filme de P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ seja de natureza hidrofílica, esta propriedade ainda pode ser melhorada, diminuindo assim a probabilidade de formação de biofilmes na superfície.

5.5.2. Análise de Hemocompatibilidade (Hemólise)

A taxa de hemólise das amostras da liga Ti-30Ta e Ti-30Ta recobertas está demonstrada na Figura 60. A atividade hemolítica é uma propriedade crítica, a qual determina a biocompatibilidade do material quando em contato com o sangue.

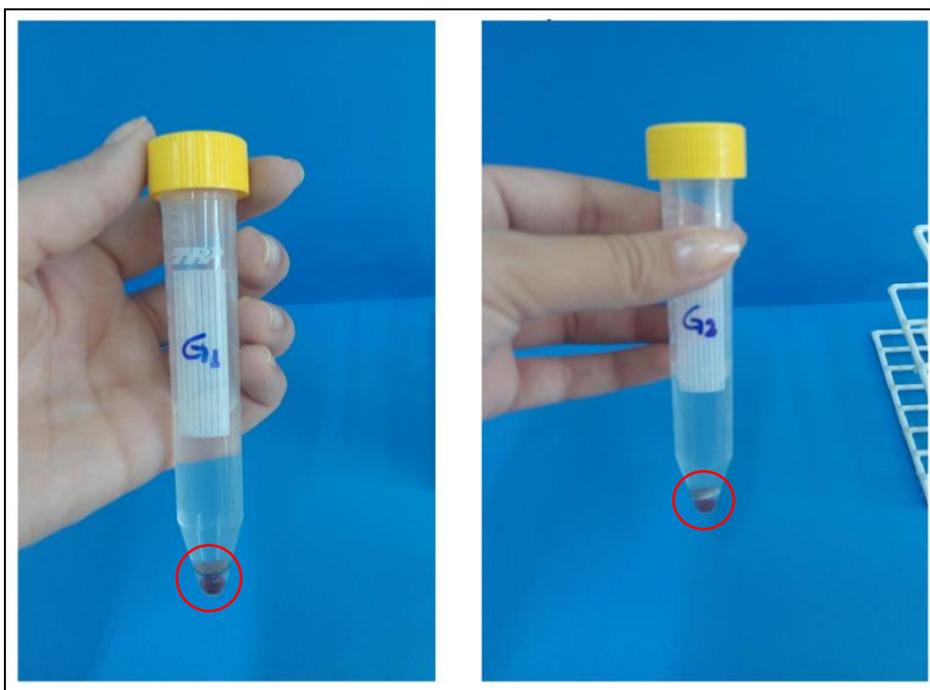
Figura 60: Taxa de hemólise da liga Ti-30Ta sem revestimento e Ti-30Ta com revestimento analisado estatisticamente através do Teste T de *Student*, com $p < 0,05$.



Fonte: Autor.

Os resultados encontrados para ambas as amostras estão abaixo dos índices tabelados, como descritos na Tabela 7. Os valores foram avaliados estatisticamente, considerando $p < 0,05$, não havendo diferenças significativas entre as amostras. Deste modo, foi possível observar que tanto a liga de Ti-30Ta como a liga recoberta com o filme P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ não apresentaram atividade hemolítica. Os materiais, quando em contato com o sangue *in vitro*, não causaram a destruição das células sanguíneas, como observado na Figura 61.

Figura 61: Amostras da liga Ti-30Ta sem recobrimento (G1) e com recobrimento (G2) em contato com o sangue. A gotícula de sangue encontrada decantada no fundo do tubo de ensaio se encontra em perfeitas condições.



Fonte: Autor.

Esse ensaio foi realizado com o intuito de avaliar o comportamento da liga recoberta quando em contato com o sangue, já que tanto o P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ e a liga Ti-30Ta são materiais biocompatíveis, como visto em Augustine *et al.* (2017), Scalize *et al.* (2016), Rezende *et al.* (2016) e Capellato *et al.* (2013).

Como a superfície recoberta é hemocompatível, é válido estudar outras aplicações para o P(VDF-TrFE)/BaTiO₃, como no caso de *scaffolds* para crescimento de estruturas biológicas. No entanto, somente o ensaio de hemocompatibilidade não atesta a segurança biológica do material. Por este motivo, outros ensaios biológicos deverão ser realizados.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados até aqui é possível obter as seguintes conclusões:

- A liga recoberta possui potencial quando relacionada às propriedades osteoindutivas e osteocondutivas devido a comprovação das fases piezoelétricas realizadas neste estudo;
- As propriedades de superfície como rugosidade, molhabilidade e energia de superfície da liga recoberta indicam potencial para o uso em aplicações biomedicas;
- A deposição do filme no substrato foi realizada com êxito e se mostrou eficaz, com uma distribuição homogênea das partículas na superfície;
- A adesão do filme no substrato foi máxima nas amostras da liga Ti-30Ta recobertas após o tratamento mecânico através do lixamento, apresentando uma carga crítica para ocasionar falha no recobrimento superior a 8MPa;
- Os ensaios de hemocompatibilidade e crescimento de biofilmes confirmam que a liga recoberta possui grande aplicabilidade na área de implantes dentários e faciais.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, alguns tópicos devem ser abordados, como:

- Propor uma adaptação da metodologia associado à adesão do substrato através do uso de dispositivos que promovam maior aderência do filme na superfície;
- Sinterizar o material recoberto apenas com vácuo, com o intuito de melhorar a porosidade do filme de recobrimento, porém sem prejudicar suas propriedades ferroelétricas;
- Realizar ensaios biológicos *in vitro* da liga Ti-30Ta recoberta com P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ a fim de analisar o comportamento das células osteoblásticas em contato com o material;
- Realizar ensaios *in vivo* da liga Ti-30Ta recoberta com P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ com o intuito de avaliar o reparo do tecido ósseo associado ao tempo de recuperação, comprovando assim que a piezoelectricidade do material seja capaz de acelerar o processo de osseointegração.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, R.; GARCÍA, A. J. Surface Modification of Biomaterials. In: ATALA, A. et al. (Eds.). . **Principles of Regenerative Medicine**. 3. ed. [s.l.] Academic Press, 2018. p. 651–660.
- AGUIAR, A. A. Avaliação do recobrimento biomimético em compósitos de alumina-zircônia texturizadas superficialmente com laser de femtossegundo. p. 139, 2013.
- ALHALAWANI, A. M. et al. A novel tantalum-containing bioglass. Part II. Development of a bioadhesive for sternal fixation and repair. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 401–411, 2017.
- ALLAIN, J. P.; ECHEVERRY-RENDÓN, M. Surface treatment of metallic biomaterials in contact with blood to enhance hemocompatibility. In: SIEDLECKI, C. (Ed.). . **Hemocompatibility of Biomaterials for Clinical Applications**. 1. ed. Champaign, IL: Elsevier Ltd., 2018. p. 279–326.
- ALMADHOUN, M. **Process Optimization of P(VDF-TrFE)-BaTiO₃ Nanocomposites for Storage Capacitor Applications**. [s.l.] King Abdullah University of Science and Technology, 2011.
- ANSELME, K.; PONCHE, A.; BIGERELLE, M. Relative influence of surface topography and surface chemistry on cell response to bone implant materials. Part 2: Biological aspects. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, v. 224, n. 12, p. 1487–1507, 2010.
- ARINZEH, T. L.; COLLINS, G.; LEE, Y. **System And Method For A Piezoelectric Scaffold Fortissue Growth And Repair**USA, 2013.
- ARKEMA, P. BY. **TDS Piezotech ® FC**. Pierre-Benite, FR: [s.n.].
- ASRI, R. I. M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 1261–1274, 2017a.
- ASRI, R. I. M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, n. September, p. 1261–1274, 2017b.
- ASTM INTERNATIONAL: E09-89A. ASTM E09. **Standard Test Methods of Compression**

Testing of Metallic Materials at Room Temperature, n. Reapproved, 2000.

ASTM INTERNATIONAL: F756-08. **Standard Practice for Assessment of Hemolytic Properties of Materials 1Practice**, 2013.

ASTM STANDARD. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of. **ASTM international**, v. C1624-05, n. Reapproved 2010, p. 1–29, 2012.

ATAKAN, V. et al. Quantification of hydroxyl content in ceramic oxides: A prompt γ activation analysis study of BaTiO₃. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 17, p. 6626–6632, 2008.

AUGUSTINE, R. et al. Electrospun poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/zinc oxide nanocomposite tissue engineering scaffolds with enhanced cell adhesion and blood vessel formation. **Nano Research**, v. 10, n. 10, p. 3358–3376, 2017.

AVILA, I. et al. Adhesion and mechanical properties of nanocrystalline hydroxyapatite coating obtained by conversion of atomic layer-deposited calcium carbonate on titanium substrate. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 29, n. 8, 2018.

AYU, H. M. et al. Surface Modification on CoCrMo Alloy to Improve the Adhesion Strength of Hydroxyapatite Coating. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 399–408, 2017.

AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 416–425, 2015.

BAE, J. H.; HAN, M. G.; CHANG, S. H. Shear-deformed fabric sensor made of P(VDF-TrFE) for damage detection of draped composite structures: A feasibility study. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 113, n. July, p. 242–253, 2018.

BAGNO, A.; DI BELLO, C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 9, p. 935–949, 2004.

BAHRAMI, A. et al. Compositional and Tribo-Mechanical Characterization of Ti-Ta Coatings Prepared by Confocal Dual Magnetron Co-Sputtering. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 3, p. 1–11, 2018.

BANDEIRA, R. M. et al. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on

corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215–224, 2017.

BARKOULA, N. M. et al. Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.

BARTMANSKI, M. et al. Electrophoretic deposition (EPD) of nanohydroxyapatite - nanosilver coatings on Ti13Zr13Nb alloy. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11820–11829, 2017.

BAUER, J. R. D. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

BERGMANN, C. P.; STUMPF, A. Dental ceramics: Microstructure, properties and degradation. **Dental Ceramics: Microstructure, Properties and Degradation**, p. 1–84, 2013.

BERNARDIN, G. A.; DAVIES, N. A.; FINLAYSON, C. E. Spray-coating deposition techniques for polymeric semiconductor blends. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, n. May, p. 174–180, 2017.

BESINIS, A. et al. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings. **Nanotoxicology**, v. 11, n. 3, p. 327–338, 2017.

BIASETTO, L. et al. Polymer-derived sphene biocoating on cp-Ti substrates for orthopedic and dental implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 301, p. 140–147, 2016.

BOBZIN, K.; BRÖGELMANN, T.; KRUPPE, N. C. Enhanced PVD process control by online substrate temperature measurement. **Surface and Coatings Technology**, v. 354, p. 383–389, 2018.

BOCCACCINI, A. R. et al. Electrophoretic deposition of biomaterials. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 7, n. Suppl_5, p. S581–S613, 2010.

BOLBASOV, E. N. et al. Osteoinductive composite coatings for flexible intramedullary nails. **Materials Science and Engineering C**, v. 75, n. October, p. 207–220, 2017.

BOSE, S.; BANERJEE, D.; BANDYOPADHYAY, A. Introduction to Biomaterials and Devices for Bone Disorders. In: BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. (Eds.). . **Materials and**

Devices for Bone Disorders. 1. ed. Pullman, WA: Elsevier Inc., 2017. p. 1–27.

BRAEM, A. et al. Staphylococcal biofilm growth on smooth and porous titanium coatings for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 102, n. 1, p. 215–224, 2014.

BRÅNEMARK, P. I. et al. Osseointegrated titanium implants - a new approach in orthodontic treatment. **The European Journal of Orthodontics**, v. 10, n. 1, p. 98–105, 1988.

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 2009.

BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. pelo método dos precursores poliméricos (Obtention of carbonate-free BaTiO₃ by the polymeric precursor method). v. 57, p. 338–347, 2011.

BUDHE, S. et al. Effect of surface roughness using different adherend materials on the adhesive bond strength. **Applied Adhesion Science**, v. 3, n. 1, p. 0–9, 2015.

BULL, S. J.; G.-BERASETEGUI, E. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. **Tribology and Interface Engineering Series**, v. 51, p. 136–165, 2006.

C1624-05, A. I. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. v. 05, n. Reapproved 2015, p. 1–29, 2015.

C20-00, A. I. ASTM C20-00. **Astm**, n. April 1993, p. 1–6, 2015.

CAILLETAUD, J. et al. Towards a spray-coating method for the detection of low-dose compounds in pharmaceutical tablets using surface-enhanced Raman chemical imaging (SERCI). **Talanta**, v. 188, n. June, p. 584–592, 2018.

CAPELLATO, P. et al. Surface Modification on Ti-30Ta Alloy for Biomedical Application. **Engineering**, v. 5, n. September, p. 707–713, 2013.

CAPELLATO, P. et al. Interaction between mesenchymal stem cells and Ti-30Ta alloy after surface treatment. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 102, n. 7, p. 2147–

2156, 2014.

CASAGRANDE, R. B. et al. Pretreatment effect of the pure titanium surface on hybrid coating adhesion based on tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 5, p. 1089–1106, 2018.

CATAURO, M. et al. Modification of Ti6Al4V implant surfaces by biocompatible TiO₂ / PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating: Structural characterization, mechanical and corrosion behavior. **Materials Science & Engineering C**, v. 74, p. 501–507, 2017.

CERCONI, C.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. P. Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini. **Revista Materia**, v. 18, n. 4, p. 1510–1524, 2013.

CHAMPAGNE, V. K. **The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2007.

CHANG, H.-I.; WANG, Y. Cell Responses to Surface and Architecture of Tissue Engineering Scaffolds. **Regenerative Medicine and Tissue Engineering - Cells and Biomaterials**, 2011.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015.

CHEN, W. et al. Multilayered coating of titanium implants promotes coupled osteogenesis and angiogenesis in vitro and in vivo. **Acta Biomaterialia**, v. 74, p. 489–504, 2018.

CHENG, K. et al. Bonding strength of fluoridated hydroxyapatite coatings: A comparative study on pull-out and scratch analysis. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 5361–5364, 2009.

CHING, H. A. et al. Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 1, 2014.

CHOI, A. H. et al. **Nanobioceramic thin films: Surface modifications and cellular responses on titanium implants**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

CORRAL-FLORES, V.; BUENO-BASQUÉS, D. Flexible Ferroelectric BaTiO₃ – PVDF Nanocomposites. In: LALLART, M. (Ed.). **Ferroelectrics - Materials Aspects**. [s.l.] IntechOpen, 2011.

COSTA, C. M. et al. Composition-dependent physical properties of poly[(vinylidene fluoride)-co-trifluoroethylene]-poly(ethylene oxide) blends. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 9, p. 3494–3504, 2013.

CUNHA, A. et al. Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of *Staphylococcus aureus* and biofilm formation. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 485–493, 2016.

DAMIATI, L. et al. Impact of surface topography and coating on osteogenesis and bacterial attachment on titanium implants. **Journal of Tissue Engineering**, v. 9, p. 204173141879069, 2018.

DANTAS, T. A. et al. Bioactive materials driven primary stability on titanium biocomposites. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 1104–1110, 2017.

DAVIES, J. E. Bone bonding at natural and biomaterial surfaces. **Biomaterials**, v. 28, n. 34, p. 5058–5067, 2007.

DE AVILA, E. D. et al. Effect of UV-photofunctionalization on oral bacterial attachment and biofilm formation to titanium implant material. **Biomaterials**, v. 67, p. 84–92, 2015.

DE BREIJ, A. et al. Prevention of *Staphylococcus aureus* biomaterial-associated infections using a polymer-lipid coating containing the antimicrobial peptide OP-145. **Journal of Controlled Release**, v. 222, p. 1–8, 2016.

DESHMUKH, R. R.; BHAT, N. V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. **Materials Research Innovations**, v. 7, n. 5, p. 283–290, 2003.

DHYANI, V.; SINGH, N. Controlling the cell adhesion property of silk films by graft polymerization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5005–5011, 2014.

DIAS, A. M. A. et al. Development of greener multi-responsive chitosan biomaterials doped with biocompatible ammonium ionic liquids. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 11, p. 1480–1492, 2013.

DING, H. H. et al. Influence of diamond-like carbon coatings and roughness on fretting behaviors of Ti–6Al–4V for neck adapter–femoral stem contact. **Wear**, v. 406–407, p. 53–67, 2018.

DOHAN EHRENFEST, D. M. et al. Classification of osseointegrated implant surfaces: Materials, chemistry and topography. **Trends in Biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 198–206, 2010.

DUFILS, J. et al. Evaluation of a variety of a-C:H coatings on PEEK for biomedical implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 96–106, 2017.

FENG, B. et al. Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4663–4670, 2003.

FLOROIAN, L. et al. Stainless steel surface biofunctionalization with PMMA-bioglass coatings: compositional, electrochemical corrosion studies and microbiological assay. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, n. 6, p. 1–14, 2015.

FREY, M.; PAYNE, D. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **Physical Review B**, v. 54, n. 5, p. 3158–3168, 1996.

FUENTES, S. et al. Synthesis and characterization of BaTiO₃nanoparticles in oxygen atmosphere. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 568–572, 2010.

GARDNER, D. J. Theories and Mechanisms of Adhesion. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Eds.). . **Handbook of Adhesive Technology**. 3. ed. [s.l.] CRC Press, 2017.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GENCHI, G. G. et al. P(VDF-TrFE)/BaTiO₃Nanoparticle Composite Films Mediate Piezoelectric Stimulation and Promote Differentiation of SH-SY5Y Neuroblastoma Cells. **Advanced Healthcare Materials**, v. 5, n. 14, p. 1808–1820, 2016.

GETZENBERG, R. H.; PIENTA, K. J.; COFFEY, D. S. The tissue matrix: Cell dynamics and hormone action. **Endocrine Reviews**, v. 11, n. 3, p. 399–417, 1990.

GHUMATKAR, A. et al. Influence of adherend surface roughness on the adhesive bond strength. **Latin American Journal of Solids and Structures**, v. 13, n. 13, p. 2356–2370, 2016.

GIBON, E. et al. The biological response to orthopaedic implants for joint replacement: Part I: Metals. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 105, n. 7, p. 2162–2173, 2017.

GIMENES, R. et al. Composites PVDF-TrFE/BT used as bioactive membranes for enhancing bone regeneration. n. July 2004, p. 539, 2004.

GIMENES, R. Síntese e Caracterização de Compósitos Poli (fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/ Titanato de Bário para uso em Regeneração Tecidual Guiada . p. 206, 2005.

GITTENS, R. A. et al. Electrical implications of corrosion for osseointegration of titanium implants. **Journal of Dental Research**, v. 90, n. 12, p. 1389–1397, 2011.

GITTENS, R. A. et al. Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: Lessons for spine implants. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 8, p. 3363–3371, 2014a.

GITTENS, R. A. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2907–2918, 2014b.

GITTENS, R. A. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2907–2918, 2014c.

GONGADZE, E. et al. Adhesion of osteoblasts to a nanorough titanium implant surface. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 1801–1816, 2011.

GUO, C. Y.; MATINLINNA, J. P.; TANG, A. T. H. Effects of surface charges on dental implants: Past, present, and future. **International Journal of Biomaterials**, v. 2012, 2012.

GUO, S. et al. A metastable β -type Ti – Nb binary alloy with low modulus and high strength. **Journal of Alloys and Compounds journal**, v. 644, p. 411–415, 2015.

HABIBOVIC, P. et al. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants Pamela. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 85, n. 3, p. 578–582, 2002.

HARRISON, P. L. et al. Does tantalum exhibit any intrinsic antimicrobial or antibiofilm properties? **Bone and Joint Journal**, v. 99B, n. 9, p. 1153–1156, 2017.

HARUN, W. S. W. et al. A Comprehensive Review of Hydroxyapatite-based Coatings Adhesion on Metallic Biomaterials. **Ceramics International**, 2017.

HATTON, B. D. **Antimicrobial coatings for metallic biomaterials**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015.

HEIMANN, R. B. The challenge and promise of low-temperature bioceramic coatings: An editorial. **Surface and Coatings Technology**, v. 301, p. 1–5, 2016.

HEIMANN, R. B.; LEHMANN, H. D. **Bioceramic Coatings for Medical**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2015. v. 1

HING, K. A. Bone repair in the twenty-first century: Biology, chemistry or engineering? **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1825, p. 2821–2850, 2004.

HOTCHKISS, K. M. et al. Dental implant surface chemistry and energy alter macrophage activation in vitro. **Clinical Oral Implants Research**, v. 28, n. 4, p. 414–423, 2017.

HUANG, Y. et al. Fabrication of silver- and strontium-doped hydroxyapatite / TiO₂ nanotube bilayer coatings for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity. **Ceramics International**, n. October, p. 1–16, 2016.

IBRAHIM, M. K. et al. Effect of Sn additions on the microstructure, mechanical properties, corrosion and bioactivity behaviour of biomedical Ti–Ta shape memory alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 2, p. 1165–1175, 2018.

IBRAHIM, M. Z. et al. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 636–667, 2017.

JACOB, J. et al. Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering. **Inflammation and Regeneration**, v. 38, n. 1, p. 2, 2018.

JAYARAJ, K.; PIUS, A. Biocompatible coatings for metallic biomaterials. In: THOMAS, S.; BALAKRISHNAN, P.; SREEKALA, M. S. (Eds.). **Fundamental Biomaterials: Metals**. 1. ed. Dindigul, Tamil Nadu: Woodhead Publishing, 2018. p. 287–343.

JIAN, X. et al. Effect of Fibronectin-Coated Micro-Grooved Titanium Surface on Alignment, Adhesion, and Proliferation of Human Gingival Fibroblasts. **Medical Science Monitor**, v. 23, p. 4749–4759, 2017.

JIANG, J. Y. et al. Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO₂ coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys. **Applied Surface Science**, v.

347, p. 591–595, 2015.

KADAM, A. G.; PAWAR, S. A.; ABHANG, S. A. A Review on Finite Element Analysis of Different Biomaterials used in Orthopedic Implantation. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 4, n. 4, p. 2192–2195, 2017.

KARBOWNICZEK, J. et al. Electrophoretic deposition of organic/inorganic composite coatings containing ZnO nanoparticles exhibiting antibacterial properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 780–789, 2017.

KENDALL, K. **Molecular adhesion and its applications: the sticky universe**. 1. ed. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2004.

KIM, J. et al. High-Performance Piezoelectric, Pyroelectric, and Triboelectric Nanogenerators Based on P(VDF-TrFE) with Controlled Crystallinity and Dipole Alignment. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 22, p. 1–8, 2017.

KONATU, R. . **Análise da rota de processamento liga Ti-30Ta visando aplicações biomédicas**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista UNESP, 2013.

KUSAKABE, S.; RALPH RAWLS, H.; HOTTA, M. Relationship between thin-film bond strength as measured by a scratch test, and indentation hardness for bonding agents. **Dental Materials**, v. 15, n. 1, p. 103–104, 2015.

LAI, H. C. et al. The influence of surface energy on early adherent events of osteoblast on titanium substrates. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 93, n. 1, p. 289–296, 2010.

LANDUCI, M. C. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2016.

LAYROLLE, P.; DACULSI, G. **Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2009. v. 49

LEE, B. S. et al. Surface property alterations and osteoblast attachment to contaminated titanium surfaces after different surface treatments: An in vitro study. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 20, n. 4, p. 583–591, 2018.

LEE, S. J. et al. Response of MG63 osteoblast-like cells onto polycarbonate membrane surfaces with different micropore sizes. **Biomaterials**, v. 25, n. 19, p. 4699–4707, 2004.

LEVINE, B. R. et al. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. **Biomaterials**, v. 27, n. 27, p. 4671–4681, 2006.

LIN, M. et al. Using spray-coating method to form PVA coronary artery stents : structure and property evaluations. 2018.

LIU, B. et al. Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 47, p. 97–104, 2015.

LIU, B. et al. In-situ preparation of scholzite conversion coatings on titanium and Ti-6Al-4V for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 153, p. 291–299, 2017.

LIU, D. M.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: Process development. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1721–1730, 2001.

LIU, H. et al. Improving hemocompatibility and accelerating endothelialization of vascular stents by a copper-titanium film. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 1175–1182, 2016.

LOPES, H. B. et al. Gene Expression Analysis of Bone Tissue Grown on P(VDF-TrFE)/BT Membrane Implanted in Rat Calvarial Defects. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 71, n. 9, Supplement 1, p. e88–e89, 2013.

LOPES, H. B. et al. Poly(vinylidene-trifluoroethylene)/barium titanate composite for in vivo support of bone formation. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 29, n. 1, p. 104–112, 2014a.

LOPES, H. B. et al. Poly(vinylidene-trifluoroethylene)/barium titanate composite for in vivo support of bone formation. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 29, n. 1, p. 104–112, 2014b.

LOPES, H. B. et al. Participation of MicroRNA-34a and RANKL on bone repair induced by poly(vinylidene-trifluoroethylene)/barium titanate membrane. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 27, n. 13, p. 1369–1379, 2016.

LUGSCHEIDER, E.; BOBZIN, K. The influence on surface free energy of PVD-coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 755–760, 2001.

MACÊDO, H. R. A. Tratamento Térmico do Titânio e suas Consequências sobre as Propriedades Físico-químicas e de Biocompatibilidade. 2012.

MADHAN KUMAR, A. et al. Influence of surface treatment on PEDOT coatings: Surface and electrochemical corrosion aspects of newly developed Ti alloy. **RSC Advances**, v. 8, n. 34, p. 19181–19195, 2018.

MAHADIK, S. A. et al. Biocompatible superhydrophobic coating material for biomedical applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 3, p. 791–796, 2017.

MAI, M. et al. Ferroelectric Polymer Thin Films for Organic Electronics. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 40–54, 2010.

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Progress in Polymer Science Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination , processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014.

MARTINS, P. M. et al. Comparative efficiency of TiO₂nanoparticles in suspension vs. immobilization into P(VDF-TrFE) porous membranes. **RSC Advances**, v. 6, n. 15, p. 12708–12716, 2016.

MATEJČEK, J. et al. The Influence of Interface Characteristics on the Adhesion/Cohesion of Plasma Sprayed Tungsten Coatings. **Coatings**, v. 3, n. 2, p. 108–125, 2013.

MIARA, B. et al. Piezomaterials for bone regeneration design - Homogenization approach. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 53, n. 11, p. 2529–2556, 2005.

MIYAZAKI, T. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 827–832, 2002.

MOGHTADA, A.; HEIDARY MOGHADAM, A.; ASHIRI, R. Tetragonality enhancement in

BaTiO₃ by mechanical activation of the starting BaCO₃ and TiO₂ powders: Characterization of the contribution of the mechanical activation and postmilling calcination phenomena. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, p. 0–3, 2018.

MOHSENI, E. et al. Ti / TiN / HA coating on Ti – 6Al – 4V for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14447–14457, 2015.

MOORE, B.; ASADI, E.; LEWIS, G. Deposition methods for Microstructured and Nanostructured coatings on metallic bone implants: A review. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, 2017.

MORADI, S. et al. Effect of Extreme Wettability on Platelet Adhesion on Metallic Implants: From Superhydrophilicity to Superhydrophobicity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17631–17641, 2016.

MULARI, M. T. K. et al. Osteoblast-like cells complete osteoclastic bone resorption and form new mineralized bone matrix in vitro. **Calcified Tissue International**, v. 75, n. 3, p. 253–261, 2004.

NARAYANAN, R. et al. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 85, n. 1, p. 279–299, 2008.

NASCIMENTO, R. M. DO et al. Effects of negatively and positively charged Ti metal surfaces on ceramic coating adhesion and cell response. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 28, n. 2, 2017.

NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J. A. Biomaterials in orthopaedics. **Advanced Structured Materials**, v. 58, n. July, p. 161–181, 2016.

NEIVA, L. S. et al. Síntese de Materiais Cerâmicos com Estrutura Perovskita (BaTiO₃) e Análise das suas Características Estruturais e Constantes Dielétricas. v. 2, p. 96–104, 2017.

NEUENDORF, R. E. et al. Adhesion between biodegradable polymers and hydroxyapatite: Relevance to synthetic bone-like materials and tissue engineering scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 5, p. 1288–1296, 2008.

NGANGA, S. et al. In vitro antimicrobial properties of silver-polysaccharide coatings on

porous fiber-reinforced composites for bone implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 24, n. 12, p. 2775–2785, 2013.

NI, S.; CHANG, J.; CHOU, L. A novel bioactive porous CaSiO₃ scaffold for bone tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 76, n. 1, p. 196–205, 2006.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.

NOURI; ALIREZA; HODGSON, P. D.; WEN, C. Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications Alireza. In: MUKHERJEE, A. (Ed.). **Biomimetics**. 1. ed. [s.l.] IntechOpen, 2010.

NOURI, A.; WEN, C. Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials. In: **Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015. p. 3–60.

NUNE, K. C. et al. Cellular response of Staphylococcus aureus to nanostructured metallic biomedical devices: surface binding and mechanism of disruption of colonization. **Materials Technology**, v. 32, n. 1, p. 22–31, 2017.

NUNES-PEREIRA, J. et al. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications. **Polymer Testing**, v. 44, p. 234–241, 2015.

NURBAYA, Z. et al. Impedance and Structural Property of Bilayer Films PbTiO₃ / PVDF-TrFE for Capacitor Applications. p. 418–421, 2015.

OLIVARES-NAVARRETE, R. et al. Direct and indirect effects of microstructured titanium substrates on the induction of mesenchymal stem cell differentiation towards the osteoblast lineage. **Biomaterials**, v. 31, n. 10, p. 2728–2735, 2010.

PAITAL, S. R.; DAHOTRE, N. B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 66, n. 1–3, p. 1–70, 2009.

PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal

spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.

PATEL, N. R.; GOHIL, P. P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 4, p. 91–101, 2012.

PATEL, S. S. et al. A comparison of Staphylococcus aureus biofilm formation on cobalt-chrome and titanium-alloy spinal implants. **Journal of Clinical Neuroscience**, v. 31, p. 219–223, 2016.

PATIL, R.; ASHWIN, A.; RADHAKRISHNAN, S. Novel polyaniline / PVDF / BaTiO₃ hybrid composites with high piezo-sensitivity. v. 138, p. 361–365, 2007.

PÉREZ-TANOIRA, R. et al. Competitive colonization of prosthetic surfaces by staphylococcus aureus and human cells. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 105, n. 1, p. 62–72, 2017.

PERSHIN, V. et al. Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 12, n. 3, p. 370–376, 2003.

PILLIAR, R. M. **Sol-gel surface modification of biomaterials**. [s.l: s.n.].

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomaterials: Types, Applications, and Market. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

QU, J. et al. Stiffness, strength and adhesion characterization of electrochemically deposited conjugated polymer films. **Acta Biomaterialia**, v. 31, p. 114–121, 2016.

QUAZI, M. M. et al. Scratch adhesion and wear failure characteristics of PVD multilayer CrTi/CrTiN thin film ceramic coating deposited on AA7075-T6 aerospace alloy. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 625–641, 2018.

RAHMATI, B. et al. Enhancing the adhesion strength of tantalum oxide ceramic thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy by thermal surface treatment. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13055–13063, 2015.

RAMEZANNEJAD, A.; XU, W.; QIAN, M. Ni-free superelastic titanium alloys for medical and dental applications 6.4. In: FRANCIS, H.; MA, Q. (Eds.). . **Titanium in Medical and**

Dental Applications. 1. ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018.

REDEY, S. A. et al. Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 45, n. 2, p. 140–147, 1999.

REZENDE, M. C. R. et al. Osseointegration of Ti-30Ta Implants without Primary Stability: Effect of Tranexamic Acid. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 918–923, 2016.

ROCHA, S. S. **Efeito de Tratamentos Térmicos na Resistência à Tração e na Dureza Vickers do Ti c-p e da liga Ti-6Al-4V Obtidos por Fundição Odontológica**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2002.

RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, 2013.

RUPP, F. et al. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 7, p. 2894–2906, 2014.

RYU, J. et al. Synthesis and Application of Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride-co-Trifluoroethylene) Films using Electrophoretic Deposition. **Scientific Reports**, v. 6, n. November, p. 1–7, 2016.

SAGOMONYANTS, K. B. et al. Porous tantalum stimulates the proliferation and osteogenesis of osteoblasts from elderly female patients. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 29, n. 4, p. 609–616, 2011.

SALEH, M. M. et al. Biodegradable/biocompatible coated metal implants for orthopedic applications. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 27, n. 1, p. 87–99, 2016.

SAMPATH, S. et al. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering A**, v. 272, n. 1, p. 181–188, 1999.

SANTOS, L. S. Obtenção e caracterização morfológica, estrutural, mecânica para aplicação em biomateriais. **Universidade Federal do Paraná**, 2014.

SAREECHA, N. et al. Electrical investigations of BaTiO₃ ceramics with Ba / Ti contents under

influence of temperature. v. 303, p. 16–23, 2017.

SCALIZE, P. H. et al. Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluorethylene)/barium titanate membrane promotes de novo bone formation and may modulate gene expression in osteoporotic rat model. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 27, n. 12, 2016.

SCHLAICH, C. et al. Mussel-Inspired Polymer-Based Universal Spray Coating for Surface Modification: Fast Fabrication of Antibacterial and Superhydrophobic Surface Coatings. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1–8, 2018.

SCHOTCH-WELD 3M STRUCTURAL ADHESIVE. **Product Selection Guide Adhesive**. [s.l.: s.n.].

SIDAMBE, A. T. Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review. **Materials**, v. 7, n. 12, p. 8168–8188, 2014.

SILVA-BERMUDEZ, P.; RODIL, S. E. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 147–158, 2013.

SIMOES, R. D. et al. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 621–629, 2010.

SIMÕES, R. D. **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES DE MATERIAIS POLIMÉRICOS VISANDO A APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS BIOMATERIAIS ” Presidente Prudente**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2009.

SIMÕES, R. D. et al. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 621–629, 2010.

SINGH, P. K.; GAUR, M. S. Enhancement of β -phase of P(VDF-TrFE)60/40 by BaTiO₃ nanofiller. **Ferroelectrics**, v. 524, n. 1, 2018.

SKOVDAL, S. M. et al. Ultra-dense polymer brush coating reduces Staphylococcus epidermidis biofilms on medical implants and improves antibiotic treatment outcome. **Acta**

Biomaterialia, v. 76, p. 46–55, 2018.

SLOKAR, L.; PRANJIĆ, J.; CAREK, A. Metallic Materials for Use in Dentistry. **The Holistic Approach to Environment 7**, v. 1, p. 39–58, 2017.

SMEETS, R. et al. A new biphasic osteoinductive calcium composite material with a negative Zeta potential for bone augmentation. **Head and Face Medicine**, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2009.

SMITH, M. B. et al. Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 22, p. 6955–6963, 2008.

SU, Y. et al. Bioinspired surface functionalization of metallic biomaterials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 77, n. September 2017, p. 90–105, 2018.

SUBASH, C. K. et al. Device level optimization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)-zinc oxide polymer nanocomposite thin films for ferroelectric applications. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 20, 2015.

SUBRAMANI, K.; MATHEW, R. T.; PACHAURI, P. **Titanium surface modification techniques for dental implants-From microscale to nanoscale**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.

TAMAÑO-MACHIAVELLO, M. N. et al. Hydrophobic/hydrophilic P(VDF-TrFE)/PHEA polymer blend membranes. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 6, p. 672–679, 2016.

TANDON, B.; BLAKER, J. J.; CARTMELL, S. H. Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair. **Acta Biomaterialia**, v. 73, p. 1–20, 2018.

TEIXEIRA, L. N. et al. In vitro biocompatibility of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/barium titanate composite using cultures of human periodontal ligament fibroblasts and keratinocytes. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 3, p. 979–989, 2010.

TEIXEIRA, L. N. et al. Response of human alveolar bone-derived cells to a novel poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/barium titanate membrane. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 1, p. 151–158, 2011.

TELES, V. C. Desgaste abrasivo de revestimento CrAlSiN multicamada/gradiente. p. 88, 2014.

TELES, V. C.; DE MELLO, J. D. B.; DA SILVA, W. M. Abrasive wear of multilayered/gradient CrAlSiN PVD coatings: Effect of interface roughness and of superficial flaws. **Wear**, v. 376–377, p. 1691–1701, 2017.

THULL, R. Metals for Biomedical Devices. In: NIINOMI, M. (Ed.). . **Metals for Biomedical Devices**. 1. ed. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2010. p. 251-.

THURNER, P. J. et al. Localization of phosphorylated serine, osteopontin, and bone sialoprotein on bone fracture surfaces. **Journal of Adhesion**, v. 85, n. 8, p. 526–545, 2009.

TOKARSKI, A. T.; NOVACK, T. A.; PARVIZI, J. Is tantalum protective against infection in revision total hip arthroplasty? **Bone and Joint Journal**, v. 97, n. 45, 2015.

TRAN, A. T. T. et al. Influence of substrate surface conditions on the deposition and spreading of molten droplets. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 8, p. 2445–2456, 2011.

TSENG, H.-J.; TIAN, W.-C.; WU, W.-J. P(VDF-TrFE) Polymer-Based Thin Films Deposited on Stainless Steel Substrates Treated Using Water Dissociation for Flexible Tactile Sensor Development. **Sensors**, v. 13, n. 11, p. 14777–14796, 2013.

UMEDA, H. et al. Appearance of cell-adhesion factor in osteoblast proliferation and differentiation of apatite coating titanium by blast coating method. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 28, n. 8, p. 112, 2017.

UPADHYAY, R. H.; ARGEKAR, A. P.; DESHMUKH, R. R. Characterization , dielectric and electrical behaviour of BaTiO₃ nanoparticles prepared via Titanium (IV) triethanolaminato isopropoxide and hydrated Barium hydroxide. **Bull. Mater. Sci.**, v. 37, n. Iv, p. 1–20, 2014.

UWAIS, Z. A. et al. Surface Modification of Metallic Biomaterials for Better Tribological Properties: A Review. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 42, n. 11, p. 4493–4512, 2017.

VACCHE, S. D. et al. The effect of processing conditions on the morphology, thermomechanical, dielectric, and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 11, p. 4763–4774, 2012.

VACCHE, S. D. et al. Effect of silane coupling agent on the morphology, structure, and properties of poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene)/BaTiO₃ composites. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4552–4564, 2014.

VITALE-BROVARONE, C. et al. Development of glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering: Characterisation, proliferation of human osteoblasts and nodule formation. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 2, p. 199–208, 2007.

VOGLER, E. A. Surface Modification for Biocompatibility. In: **Engineered Biomimicry**. [s.l.] Elsevier Inc., 2013. p. 189–220.

WAN, C.; BOWEN, C. R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 3091–3128, 2017.

WANG, D. et al. Coatings for osseointegration of metallic biomaterials. **Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials**, n. 1985, p. 345–358, 2015.

WANG, E.; ZHAO, M. Regulation of tissue repair and regeneration by electric fields. **Chinese Journal of Traumatology English Edition**, v. 13, n. 1, p. 55–61, 2010.

WANG, S. et al. Hydrothermal synthesis of dendritic BaTiO₃ ceramic powders and its application in BaTiO₃/P(VDF-TrFE) composites. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 14, n. 5, p. 969–975, 2017.

WANG, Z.; YAN, Y.; QIAO, L. Protein adsorption on implant metals with various deformed surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 156, p. 62–70, 2017.

WEI, D. et al. Structures, bonding strength and in vitro bioactivity and cytotoxicity of electrochemically deposited bioactive nano-brushite coating/TiO₂nanotubes composited films on titanium. **Surface and Coatings Technology**, v. 340, n. 2, p. 93–102, 2018.

WEN, C.; NOURI, A. **Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015a.

WEN, C.; NOURI, A. **Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015b.

WILSON, C. J. et al. Mediation of Biomaterial–Cell Interactions by Adsorbed Proteins: A Review. **Tissue Engineering**, v. 11, n. 1–2, p. 1–18, 2005.

WILSON, J. **Metallic biomaterials: State of the art and new challenges**. 1. ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018.

XIA, Y. et al. Novel Method for Making Biomedical Segregation-Free Ti-30Ta Alloy Spherical Powder for Additive Manufacturing. **Jom**, v. 70, n. 3, p. 364–369, 2018.

XIONG, C. et al. Strain induced martensite stabilization and shape memory effect of ti-20Zr-10Nb-4Ta alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 658, p. 28–32, 2016.

YADAV, S.; GANGWAR, S. An Overview on Recent progresses and future perspective of biomaterials. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 404, n. 1, p. 012013, 2018.

YANG, Y. C.; CHANG, E. Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1827–1836, 2001.

YU, J.; SONG, B. Effects of heating time on the microstructure and properties of an induction cladding coating. **Results in Physics**, v. 11, n. September, p. 212–218, 2018.

ZENG, G.; OGAKI, R.; MEYER, R. L. Non-proteinaceous bacterial adhesins challenge the antifouling properties of polymer brush coatings. **Acta Biomaterialia**, v. 24, p. 64–73, 2015.

ŻENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, n. 1, p. 137–145, 2007.

ZHANG, X. et al. **Structural and ferroelectric behaviours in blends of vinylidene fluoride oligomer and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer thin film** **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2011.

ZHAO, G. et al. High surface energy enhances cell response to titanium substrate microstructure. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 74, n. 1, p. 49–58, 2005.

ZHENG, Y. et al. Antimicrobial and osteogenic effect of Ag-implanted titanium with a

nanostructured surface. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 875–884, 2012.

ZHOU, H. et al. Biomimetic coating of bisphosphonate incorporated CDHA on Ti6Al4V. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 23, n. 2, p. 365–374, 2012.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 3, p. 1061–1065, 2009.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Dynamic Young ' s Modulus and Mechanical Properties of Ti – Hf Alloys. v. 45, n. 5, p. 1549–1554, 2004a.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, n. 1–2, p. 283–290, 2004b.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, n. 1–2, p. 92–101, 2004c.