



Compósitos piezoelétricos à base de EVA para aplicações biomédicas

Frederico Alves Brandão Ribeiro

DISSERTAÇÃO DE Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade
do Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Professora Doutora Maria Ascensão Ferreira Silva Lopes
(FEUP – Universidade do Porto)

Coorientador: Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho
(DEMaC – Universidade de Aveiro)

Porto, junho de 2018

<i>CANDIDATO</i>	Frederico Alves Brandão Ribeiro	<i>Código</i>	201304165
<i>TÍTULO</i>	Compósitos piezoelétricos à base de EVA para aplicações biomédicas		
<i>DATA</i>	23 de julho de 2018		
<i>LOCAL</i>	FEUP - DEMM - F106 - 14h00		
<i>JÚRI</i>	Presidente	Professor Doutor Fernando Jorge Mendes Monteiro	DEMM - FEUP
	Arguente	Professor Doutor José Ramiro Afonso Fernandes	DF - UTAD
	Orientador	Professora Doutora Maria Ascensão Ferreira Silva Lopes	DEMM - FEUP

*"Success consists of going from failure to failure
without loss of enthusiasm"*

Winston Churchill

Resumo

A recessão gengival é uma doença que se caracteriza por uma diminuição ou retração da porção gengival que cobre o dente e que tem como principais consequências o sangramento e sensibilidade gengival, sendo uma patologia associada também a distúrbios estéticos. Atualmente, e em casos mais graves, são comumente realizados enxertos gengivais.

Com o intuito de oferecer uma solução para o tratamento da recessão gengival, no presente trabalho é proposta a elaboração de um compósito com propriedades piezoelétricas que possa ser aplicado na forma de uma goteira e promova a regeneração do tecido gengival através do movimento de mordedura dos próprios pacientes. Desta forma, preparou-se e caracterizou-se um compósito de matriz polimérica, com o copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)] (EVA) e com partículas de titanato de bário (BaTiO_3) - que possuem propriedades piezoelétricas. Os compósitos foram polarizados por descarga por Corona e o respectivo comportamento piezoelétrico foi avaliado medindo-se o coeficiente piezoelétrico (d_{33}). Para além desta propriedade, avaliaram-se propriedades químicas e mecânicas relevantes, tendo em vista a finalidade clínica pretendida.

O compósito com melhor resposta piezoelétrica corresponde à composição com 40 % em volume de BaTiO_3 , verificando-se também neste mesmo compósito a maior resposta a nível de campo elétrico gerado quando sujeito a esforço mecânico - propriedades estas fundamentais para que o material da goteira terapêutica seja capaz de contribuir para regenerar o tecido gengival.

Palavras-chave: recessão gengival; piezoeletricidade; goteira; compósitos piezoelétricos; regeneração de tecidos; poli[(etileno-co-(acetato de vinilo)] (EVA); titanato de bário.

Abstract

Gingival recession is a disease that is characterized by a decrease or retraction of the gingival portion that covers the tooth and that has, as main consequences, bleeding and gingival sensitivity, being a pathology associated with aesthetic disorders. Currently, and in more severe cases, gingival grafts are commonly performed.

In order to offer a solution for the treatment of gingival recession, the present work proposes the elaboration of a composite with piezoelectric properties that can be applied in the form of a mouthguard and promote the regeneration of gingival tissue through the bite movement of the patients. In this way, a polymer matrix composite, with poly[(ethylene)-co-(vinyl acetate)] copolymer (EVA) and with barium titanate particles (BaTiO_3) having piezoelectric properties must take effect. The composites were polarized by Corona and their piezoelectric behavior was evaluated by measuring the piezoelectric coefficient (d_{33}). Besides this property, relevant chemical and mechanical properties were evaluated, considering the intended clinical purpose.

The composite with the best piezoelectric behavior corresponds to the composition with 40 % by volume of BaTiO_3 , also in this same composite the greatest response in the electric field generated when subjected to mechanical stress were verified - these properties are fundamental so that the material of the therapeutic mouthguard is able to contribute to regenerate the gingival tissue.

Keywords: gingival recession; piezoelectricity; mouthguard; piezoelectric composites; tissue regeneration; poly[(ethylene-co-(vinyl acetate)] (EVA); barium titanate.

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à minha família, principalmente aos meus pais, irmã e avós, por todo o apoio dado durante estes cinco anos - sem eles não seria possível.

Queria também agradecer à minha professora orientadora, Maria Ascensão Lopes por todo o apoio e orientação prestados ao longo de toda a dissertação, assim como à coorientadora deste projeto, professora Paula Vilarinho, por me tão bem ter recebido no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) da Universidade de Aveiro, CICECO - Aveiro *Materials Institute*, e por todo o conhecimento transmitido.

Um agradecimento muito especial à minha namorada, Bruna Costa, por toda a dedicação, apoio e motivação dados ao longo de todos estes anos e principalmente nos últimos meses, um muito obrigado por toda a paciência.

Não poderia de deixar de agradecer às minhas amigas e companheiras, Diana Teixeira e Patrícia Lima, por todo este percurso vivido lado a lado ao longo dos últimos cinco anos.

Quero também deixar uma palavra de agradecimento a todas as pessoas do DEMaC, por toda a ajuda e apoio no decorrer dos trabalhos laboratoriais, principalmente à Andreia Leal, à Adriana Magueta, ao Rui Pinho e às engenheiras Célia Miranda, Marta Ferro, Ana Caço e Celeste Azevedo.

Muito obrigado a todos.

Frederico Ribeiro

Índice

1. Enquadramento do projeto	1
1.1 Recessão gengival.....	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Introdução	2
2. Revisão bibliográfica	5
2.1 Piezoelectricidade	5
2.1.1 Materiais piezoelétricos.....	7
2.1.1.1 Ferroelectricidade.....	8
2.1.1.2 Titanato de bário (BaTiO_3).....	9
2.1.2 Processo de polarização (<i>poling</i>).....	10
2.1.3 A piezoelectricidade aplicada à engenharia de tecidos	13
2.1.3.1 Piezoelectricidade no corpo humano	14
2.1.3.2 Materiais eletricamente ativos para engenharia de tecidos	15
2.1.4 Compósitos piezoelétricos e conectividade	16
2.2 Goteiras	19
2.2.1 Tipos de goteiras existentes	19
2.2.1.1 Goteiras oclusais	19
2.2.1.2 Goteiras de branqueamento	20
2.2.1.3 Goteiras de proteção	20
2.2.1.4 Goteiras de contenção.....	21
2.2.2 Materiais utilizados em goteiras: propriedades e requisitos	21
2.2.2.1 Polímero EVA	23
3. Metodologia - materiais e procedimento experimental.....	26
3.1 Materiais.....	26
3.2 Titanato de bário.....	26
3.2.1 Modificação do BaTiO_3 com surfatante	26
3.2.2 Caracterização do BaTiO_3 e do BaTiO_3 modificado	27
3.2.2.1 Difração de raios-X (DRX).....	27
3.2.2.2 Distribuição granulométrica.....	27
3.2.2.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)	28
3.2.2.4 Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.3 Polímero EVA.....	29
3.3.1 Caracterização do polímero EVA	29

3.3.1.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	29
3.3.1.2	Análise Termogravimétrica (ATG)	29
3.3.1.3	Difração de raios-X	30
3.4	Preparação de amostras dos materiais base	30
3.4.1	Preparação das amostras de BaTiO ₃	30
3.4.2	Preparação das amostras do polímero EVA	30
3.5	Preparação dos compósitos	30
3.6	Polarização das amostras	32
3.7	Caracterização dos compósitos	33
3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varrimento	33
3.7.2	Difração de raios-X	33
3.7.3	Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier	33
3.7.4	Coeficiente piezoelétrico d ₃₃	33
3.7.5	Ensaio de molhabilidade (ângulos de contacto)	34
3.7.6	Massa volúmica das amostras	34
3.7.7	Ensaio de absorção de água	35
3.7.8	Campo elétrico gerado (resposta piezoelétrica)	35
3.8	Análise estatística	36
4.	Apresentação e discussão dos resultados	38
4.1	Titanato de bário	38
4.1.1	Difração de raios-X	38
4.1.2	Distribuição granulométrica	40
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varrimento	41
4.1.4	Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier	42
4.2	Polímero EVA	43
4.2.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento	43
4.2.2	Análise Termogravimétrica	44
4.2.3	Difração de raios-X	45
4.3	Compósito EVA-BaTiO ₃	47
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varrimento	47
4.3.2	Difração de raios-X	48
4.3.3	Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier	50
4.3.4	Coeficiente piezoelétrico d ₃₃	51
4.3.5	Ensaio de molhabilidade (ângulos de contacto)	53
4.3.6	Massa volúmica das amostras	55
4.3.7	Ensaio de absorção de água	56

4.3.8 Campo elétrico gerado (resposta piezoelétrica)	58
5. Conclusões.....	62
5.1 Trabalhos futuros	63
Referências bibliográficas.....	65

Lista de Figuras

1.1 - Imagem da boca de um paciente que sofre de recessão gengival (adaptado) [1].....	1
2.1 - Reação de um material com comportamento piezoelétrico. Efeito direto: aplicação de uma força a) de compressão ou b) de tração. Efeito indireto: diferença de potencial aplicada com polaridade c) oposta ou d) igual à polaridade do material (adaptado) [18].....	6
2.2 - Coeficientes piezoelétricos a) d_{33} e b) d_{31} (adaptado) [19].....	7
2.3 - Ilustração da célula unitária da perovskite de BaTiO_3 : a) acima da temperatura de <i>Curie</i> (estrutura cúbica e simétrica) e b) abaixo da temperatura de <i>Curie</i> (deslocamento do íon de titânio, resultando na formação de um dipolo - estrutura assimétrica) (adaptado) [15].....	10
2.4 - Polarização por aplicação de campo elétrico (orientação dos dipolos elétricos) (adaptado) [21].....	12
2.5 - Processo de polarização: a) dipolos orientados aleatoriamente antes da polarização; b) aplicação de campo elétrico forte para polarização dos dipolos; c) dipolos orientados (e bloqueados) depois de removido o campo elétrico (adaptado) [18].....	12
2.6 - Padrões de conectividade de um compósito bifásico (adaptado) [40].....	18
2.7 - Fotografia (exemplificativa) de uma goteira.....	19
2.8 - Estrutura química do copolímero EVA (adaptado) [65].....	23
3.1 - Esquema do procedimento experimental realizado.....	31
3.2 - Equipamento de polarização Corona (gaiola de Faraday)	32
3.3 - a) equipamento utilizado e b) montagem da amostra com eletrodos.....	36

4.1 - a) Difratoograma de raios-X do BaTiO ₃ a 25 e a 50 °C e b) ampliação para o intervalo de $2\theta = 44 - 46^\circ$	39
4.2 - Distribuições granulométricas do BaTiO ₃ e do BaTiO ₃ modificado.....	41
4.3 - Micrografias MEV do BaTiO ₃ (a e b) e do BaTiO ₃ modificado (c e d).....	41
4.4 - Espectros FTIR do BaTiO ₃ e do BaTiO ₃ modificado.....	42
4.5 - Curva DSC do polímero EVA.....	43
4.6 - Curva ATG do polímero EVA.....	45
4.7 - Difratoograma de raios-X do polímero EVA.....	46
4.8 - Difratoograma de raios-X do polímero EVA antes e após polarização por descarga elétrica por Corona.....	46
4.9 - Micrografia MEV do compósito EVA 40.....	47
4.10 - Micrografias MEV dos compósitos a) EVA 50 e b) EVA 60.....	48
4.11 - Difratoogramas raios-X do BaTiO ₃ , do polímero EVA e do compósito EVA 10.....	48
4.12 - Difratoogramas raios-X dos compósitos.....	49
4.13 - Espectros FTIR do compósito EVA 40 antes e após polarização por descarga por Corona a diferentes voltagens.....	50
4.14 - Espectros FTIR do BaTiO ₃ , do polímero EVA e do compósito EVA 40.....	51
4.15 - Variação do coeficiente d_{33} dos compósitos em função da voltagem aplicada na polarização por descarga por Corona.....	52
4.16 - Ângulos de contacto da amostra polimérica e dos compósitos EVA-BaTiO ₃ antes e após polarização por Corona.....	54

4.17 - Curvas dos campos elétricos obtidos para os compósitos EVA 30, 40 e 50.....	59
--	----

Lista de Tabelas

2.1 - Valores do coeficiente piezoelétrico de materiais naturais (adaptado) [8].....	15
3.1 - Composição e designação dos compósitos	31
4.1 - Massa volúmica dos compósitos EVA-BaTiO ₃ preparados neste trabalho.....	55
4.2 - Resultados da absorção de água do cerâmico BaTiO ₃ , do polímero EVA e dos compósitos EVA-BaTiO ₃	57

Abreviaturas e Símbolos

Abreviatura	Descrição
EVA	Copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)]
BaTiO ₃	Titanato de Bário
d ₃₃	Coeficiente piezoelétrico longitudinal
ϵ'	Permitividade relativa
PZT	Titanato zirconato de chumbo
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
PC	Poli(carbonato)
PEHD	Poli(etileno) de alta densidade
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
SAI	<i>Standards Australia International</i>
PET	Poli(tereftalato de etileno)
T _g	Temperatura de transição vítrea
VA	Acetato de vinilo
LDPE	Poli(etileno) de baixa densidade
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
DRX	Difração de Raios-X
StA	Ácido esteárico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
ATG	Análise Termogravimétrica

Capítulo 1

Enquadramento do projeto, Objetivo e Introdução

1. Enquadramento do projeto

1.1 Recessão gengival

A recessão gengival caracteriza-se por um deslocamento da margem gengival - como se pode ver assinalado na figura 1.1 - havendo uma diminuição da porção da gengiva que recobre o dente (perda de tecido gengival), estando frequentemente associada a hipersensibilidade dentária, aparecimento de cáries e queixas estéticas. A recessão gengival pode ser localizada, no caso de afetar apenas um dente, ou generalizada, afetando mais do que um dente [1-4].



Figura 1.1: Imagem da boca de um paciente que sofre de recessão gengival (adaptado) [1].

A literatura [5] revela que cerca de 88 % da população com mais de 65 anos de idade e 50 % da população com idades compreendidas entre os 18 e os 64 anos sofrem de recessão gengival, sendo que a presença e extensão da doença tende a aumentar com o avançar da idade.

Existem várias causas para a recessão gengival, com por exemplo, inflamações da gengiva induzidas por placa bacteriana, uso indevido do fio dentário, escovagem diária dos dentes inadequada ou agressiva, traumas dentários e tabagismo. Esta patologia oral tem como consequências o sangramento e a hipersensibilidade gengival, retenção de placa bacteriana, ou a formação de cáries, afetando também a estética dos dentes e da boca do paciente [6, 7].

Atualmente, existem na literatura técnicas descritas para o tratamento da recessão gengival, como por exemplo o reposicionamento gengival (através de tratamento ortodôntico) ou a regeneração tecidual guiada onde se utilizam membranas que podem ser ou não bioabsorvíveis [5]. Estas técnicas possuem diferentes graus de complexidade e resultados variáveis, dependendo do tipo e gravidade do dano do tecido gengival. Na maior parte dos casos e em casos mais graves, a solução passa por técnicas cirúrgicas onde é necessário efetuar um enxerto gengival no paciente, procedimento este bastante doloroso, desconfortável e que requer cuidados especiais depois de efetuada a cirurgia [1-4].

1.2 Objetivo

Dada a incidência da recessão gengival e uma vez que as soluções existentes não são inteiramente satisfatórias, propõe-se neste trabalho uma estratégia alternativa. Desenvolver um compósito polímero-cerâmico, com propriedades piezoelétricas, que possa ser usado como material para o fabrico de goteiras terapêuticas para a regeneração gengival. Deste modo, a goteira quando sujeita às forças bucais (mordedura), desenvolverá um estímulo elétrico (cargas elétricas) que levarão à regeneração gengival.

1.3 Introdução

O ramo da engenharia de tecidos surgiu como uma alternativa aos métodos convencionais para a reparação e regeneração de tecidos moles. De uma forma genérica, consiste na combinação de estímulos físicos e bioquímicos que dão origem ao ambiente adequado para a regeneração do tecido. No âmbito da engenharia biomédica surgem os materiais piezoelétricos, uma vez que estes são capazes de reproduzir estímulos elétricos capazes de promover a regeneração de tecidos sem precisarem de uma fonte externa de energia [8].

Assim sendo, e uma vez que se pretende a regeneração do tecido gengival utilizando uma goteira terapêutica, neste trabalho propõe-se o desenvolvimento de um material compósito com propriedades piezoelétricas,

esperando que, no contexto da regeneração tecidual, o comportamento piezoelétrico do material possa estimular o crescimento e a proliferação de fibroblastos, contribuindo assim para o tratamento da recessão gengival.

Desta forma, nesta dissertação discute-se a viabilidade de um compósito piezoelétrico à base do copolímero poli[(etileno)-co(acetato de vinilo)] (EVA) com titanato de bário (BaTiO_3). A bibliografia reporta que as partículas de BaTiO_3 para além de piezoelétricas, permitem uma boa adesão ao copolímero EVA, proporcionando a sua boa dispersão, existindo, portanto, uma boa compatibilidade entre os dois materiais [9, 10]. Espera-se assim obter um compósito com propriedades piezoelétricas capazes de ajudar na regeneração do tecido gengival.

O trabalho desenvolvido foi realizado em colaboração com o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) da Universidade de Aveiro e o Laboratório Associado, CICECO - Aveiro *Materials Institute*.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica da piezoeletricidade, da piezoeletricidade aplicada ao corpo humano e à regeneração de tecidos, dos compósitos com propriedades piezoelétricas, assim como, se descreverão goteiras (materiais utilizados, propriedades e requisitos) para efeitos de medicina dentária.

2.1 Piezoeletricidade

O fenómeno da piezoeletricidade refere-se à habilidade de certos materiais cristalinos desenvolverem uma carga elétrica proporcional a um esforço mecânico aplicado. Quando certos materiais são sujeitos a uma pressão (esforço mecânico), ficam polarizados e desenvolvem um campo elétrico ou uma voltagem proporcional à pressão aplicada. Estes materiais produzem cargas elétricas nas suas superfícies como consequência da aplicação de uma força mecânica. As cargas induzidas são proporcionais ao esforço mecânico que foi aplicado, sendo que este fenómeno é chamado de efeito piezoelétrico direto e foi descoberto em cristais de quartzo (SiO_2) por Pierre e Jacques Curie em 1880. Os materiais que apresentam este fenómeno, também sofrem uma alteração da sua forma (deformação geométrica) proporcional a um campo elétrico aplicado. Este é o efeito piezoelétrico indireto, descoberto por Gabriel Lippmann em 1881. De referir que os efeitos piezoelétricos direto e inverso são reversíveis [11-13].

O fenómeno piezoelétrico em materiais cristalinos está diretamente relacionado com a estrutura cristalográfica e com a disposição dos iões na estrutura cristalina do material em causa. Se a estrutura cristalográfica permitir a distribuição assimétrica dos iões, há a formação de um dipolo elétrico. Quando o material é sujeito a um esforço mecânico e se deforma, os dipolos existentes no material reorientam-se, o que gera alterações na polarização do material. Da mesma forma, quando se aplica um campo elétrico

ao material, os dipolos reorientam-se para se adaptarem ao campo elétrico aplicado, obrigando assim o material a deformar-se geometricamente [14-16] .

A piezoeletricidade é definida basicamente como uma interação eletromecânica num material que não tem centro de simetria. O efeito piezoelétrico direto pode ser descrito pela equação 2.1:

$$D = \epsilon. E + d. X \quad (2.1)$$

onde D é o deslocamento elétrico induzido (C/m^2), E o campo elétrico (V/m) aplicado e X a força mecânica (Pa) aplicada ao material. A constante dielétrica ϵ (F/m) e o coeficiente dielétrico d (pC/N) são propriedades do material [17].

As propriedades de um cerâmico piezoelétrico polarizado podem ser explicadas com base na série de imagens da figura 2.1. Se um esforço mecânico de compressão ou tração for aplicado ao material, este muda o seu momento dipolar, o que gera uma diferença de potencial, como se pode ver na figura 2.1 (a e b). O mesmo se verifica quando se aplica uma diferença de potencial ao material, figura 2.1 (c e d). O material irá alongar aumentando o seu comprimento e diminuindo o seu diâmetro, ou então irá retrair (tornando-se mais pequeno e largo), dependendo da polaridade da diferença de potencial aplicada [16, 18].

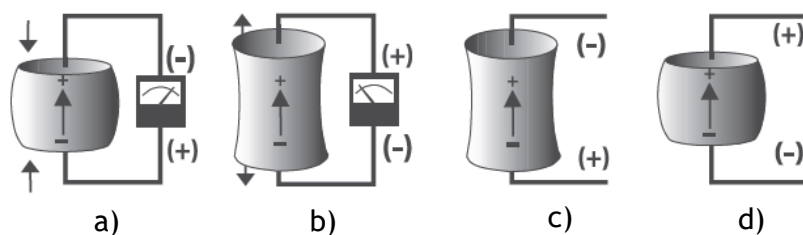


Figura 2.1: Reação de um material com comportamento piezoelétrico. Efeito direto: aplicação de uma força a) de compressão ou b) de tração. Efeito indireto: diferença de potencial aplicada com polaridade c) oposta ou d) igual à polaridade do material (adaptado) [18].

O coeficiente piezoelétrico d_{ij} define a polarização que se gerou por unidade de tensão aplicada ou a deformação que o material sofreu por unidade de campo elétrico aplicado. O primeiro índice i representa a direção do campo elétrico ou a direção da polarização que se criou. O segundo índice j representa a deformação sofrida ou a direção da tensão aplicada [18, 19].

Os coeficientes piezoelétricos mais comuns são o d_{31} e o d_{33} . O d_{31} é o coeficiente transversal e onde a polarização do material é perpendicular à direção da tensão aplicada. Já o coeficiente d_{33} é chamado de coeficiente longitudinal, pois a polarização do material dá-se na mesma direção da tensão aplicada. É possível ver na figura 2.2 uma representação esquemática dos dois coeficientes piezoelétricos. Este coeficiente pode ser descrito em metros/Volt (m/V), mas é habitualmente expresso em unidades de Coulomb por Newton (C/N) [18, 19].

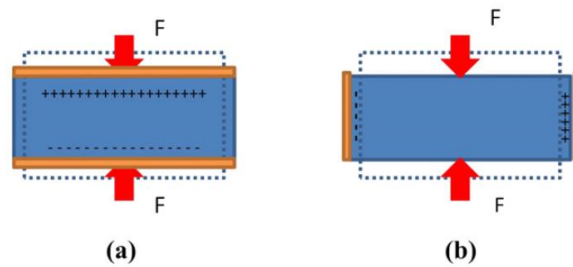


Figura 2.2: Coeficientes piezoelétricos a) d_{33} e b) d_{31} (adaptado) [19].

O coeficiente piezoelétrico g_{ij} representa o campo elétrico gerado por unidade de pressão aplicada, ou, a deformação sofrida pelo material por unidade de campo elétrico aplicado. Neste coeficiente, o primeiro índice representa a direção do campo elétrico gerado ou a direção do campo elétrico aplicado. O segundo índice indica a direção da pressão aplicada, ou, a direção da deformação sofrida [18].

Este coeficiente é calculado a partir da permitividade relativa (ϵ') e do coeficiente d_{ij} do respetivo material, sendo a sua unidade o metro Volt por Newton (m.V/N) [18] e pode ser definido pela equação 2.2:

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{\epsilon'} \quad (2.2)$$

2.1.1 Materiais piezoelétricos

Como já se referiu anteriormente, um material piezoelétrico não possui centro de simetria. Como tal, e em relação às trinta e duas classes cristalográficas existentes, estas podem ser divididas em onze que possuem

centro de simetria e são não polares (sendo designadas de centrossimétricas), e vinte e uma que não possuem centro de simetria, sendo designadas de não centrossimétricas. Das vinte e uma classes não centrossimétricas, vinte apresentam propriedades piezoelétricas. Dez dessas classes são polares, isto é, possuem uma polarização espontânea sem aplicação de uma deformação mecânica, pois a célula unitária possui um momento dipolar associado. As outras dez classes são denominadas apolares, isto é, a polarização só acontece após a aplicação de uma deformação ou de um esforço mecânico. Num material piezoelétrico, a relação entre a deformação aplicada e a polarização induzida é linear e reversível [20-22].

Os materiais piezoelétricos são utilizados nas mais diversas áreas, principalmente na área eletrônica como em microfones, geradores de ultrassons, medidores de tensões, detetores de sonar, mas também em bioengenharia e aplicações biomédicas para estímulo e regeneração de tecidos, como se irá ver mais à frente. Como exemplos de materiais piezoelétricos, tem-se os cristais de quartzo, o titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) conhecido pela sigla PZT, assim como outros titanatos e óxidos que podem conter ou não chumbo. No entanto, o titanato de bário continua a ser um dos cerâmicos piezoelétricos mais conhecido [11, 13].

2.1.1.1 Ferroeletricidade

A ferroeletricidade define-se como sendo um subgrupo da piezoeletricidade e caracteriza-se pela presença de uma polarização espontânea, ou seja, é a presença de um momento elétrico espontâneo num cristal. A ferroeletricidade pode ser equiparada com o fenómeno do ferromagnetismo, considerando, no entanto, que a polarização é elétrica e não magnética [20, 23].

Nos materiais ferroelétricos, a direção da polarização espontânea pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico externo. A ferroeletricidade pode então ser definida como a mudança da direção dos dipolos elétricos de um cristal polar através de um campo elétrico [20, 23].

Todos os materiais ferroelétricos possuem uma temperatura de transição chamada temperatura de *Curie*. Acima desta temperatura, o cristal não exibe ferroeletricidade, enquanto que, abaixo da mesma temperatura ele é ferroelétrico. O que acontece é que abaixo da temperatura de Curie, existe uma polarização espontânea que pode ser alterada com a aplicação de um campo elétrico, já acima dessa temperatura, os cristais não apresentam polarização espontânea, podendo-se dizer que estes estão na forma paraelétrica [15, 21, 22, 24]. A ferroeletricidade corresponde a certas estruturas cristalinas como por exemplo a estrutura do tipo perovskite [15, 22].

2.1.1.2 Titanato de bário (BaTiO_3)

O titanato de bário é um composto inorgânico que cristaliza com a estrutura tipo perovskite, com a fórmula química BaTiO_3 , descoberto por volta de 1940, tendo desde logo despertado o interesse devido às suas propriedades dielétricas, piezoelétricas e ferroelétricas [25].

O BaTiO_3 possui uma estrutura do tipo perovskite ABO_3 onde “A” pode ser Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Rb^+ e “B” pode ser Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ru^{4+} , ou outro íon de metal de transição [15, 22].

Considerando a estrutura do BaTiO_3 , acima da temperatura de *Curie* ($\approx 130^\circ\text{C}$) tem uma estrutura cúbica simples e não possui polarização espontânea. Já abaixo da temperatura de *Curie*, a estrutura é tetragonal ou romboédrica e desenvolve uma polarização espontânea. Portanto, as propriedades piezoelétricas podem ser encontradas abaixo da temperatura de *Curie*. Podendo-se ver também de outra forma, acima da temperatura de *Curie*, o BaTiO_3 apresenta uma estrutura cúbica, centrossimétrica, e não piezoelétrica (não há formação de dipolo elétrico pois não há deformação da estrutura), enquanto que, abaixo da temperatura de *Curie*, a estrutura torna-se ligeiramente alongada formando uma estrutura ferroelétrica tetragonal ou romboédrica. Na figura 2.3 é possível ver a estrutura do BaTiO_3 acima e abaixo da temperatura de *Curie*. A distorção da estrutura pode ser causada pelo movimento do catião central, sendo que esta deslocação é a responsável pela

formação do dipolo elétrico, só se verificando uma polarização espontânea abaixo da temperatura de *Curie* [15, 21].

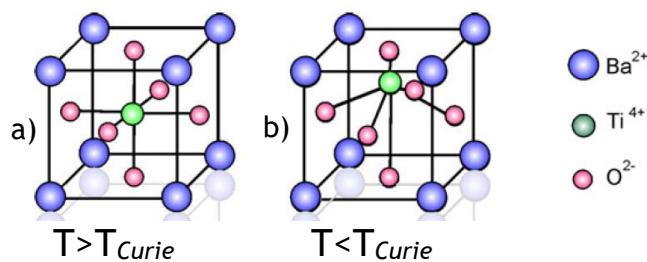


Figura 2.3: Ilustração da célula unitária perovskite de BaTiO₃: a) acima da temperatura de Curie (estrutura cúbica e simétrica) e b) abaixo da temperatura de Curie (deslocamento do íon de titânio, resultando na formação de um dipolo – estrutura assimétrica) (adaptado) [15].

O BaTiO₃ apresenta diferentes estruturas cristalográficas que apresentam distintas propriedades dielétricas. Desta maneira o BaTiO₃ exibe três fases ferroelétricas distintas no intervalo de temperaturas entre -90 a 130 °C. Três transições de fase ocorrem no BaTiO₃, de acordo com temperatura: romboédrica para ortorrômbica (transição que ocorre por volta dos -90 °C); de ortorrômbica para tetragonal (transição de fase que ocorre em torno dos 5 °C); e de tetragonal para cúbica (em temperaturas em torno dos 130 °C - temperatura de *Curie*) [22, 25].

Este cerâmico possui uma temperatura de fusão de cerca de 1620 °C [26] e excelentes propriedades dielétricas e piezoelétricas (exibe uma constante dielétrica relativa elevada, $\epsilon' = 3600$ a 25 °C e 105 Hz, e um $d_{33} \approx 190$ pC/N) [22, 25]. No que diz respeito à compatibilidade ambiental e biológica, o titanato de bário é um cerâmico piezoelétrico que não contém chumbo, apresentando assim uma boa biocompatibilidade, para além de possuir estabilidade química e térmica [27, 28].

2.1.2 Processo de polarização (*poling*)

Os cristais ferroelétricos possuem regiões com polarização uniforme denominados domínios ferroelétricos. Dentro de um domínio, todos os dipolos elétricos estão alinhados na mesma direção [22]. Um domínio é, portanto, uma região homogênea do material na qual todos os momentos dipolares têm a mesma orientação. Em cerâmicos ferroelétricos com granulometria fina (< 1

μm), cada grão é um único domínio sendo a fronteira de grão a própria parede do domínio. Se o tamanho de grão for superior a $1\ \mu\text{m}$, então poderão haver vários domínios num único grão [22].

Quando um cerâmico ferroelétrico é arrefecido após a sinterização, este não apresenta qualquer piezoeletricidade, pois os domínios ferroelétricos estão orientados aleatoriamente, sendo que apesar de o material possuir os dipolos elétricos, como estes se anulam mutuamente, a polarização do material permanece zero [18, 19, 21, 29]. Assim sendo, o comportamento piezoelétrico pode ser induzido através de um processo de polarização, denominado *poling* [22]. O processo de polarização consiste na aplicação de um campo elétrico forte juntamente com uma alta temperatura (não ultrapassando a temperatura de *Curie*). Este processo é análogo à magnetização de um íman permanente [22, 30, 31].

Como já foi referido, para que o material se torne piezoelétrico é preciso orientar/alinhar os vários domínios, elevando-se a temperatura (para facilitar a movimentação dos mesmos) e aplicando-se um campo elétrico forte, obrigando desta forma os domínios a alinharem-se paralelamente à direção do campo elétrico aplicado (com o lado positivo dos dipolos elétricos voltados para o eletrodo negativo e o lado negativo voltado para o eletrodo positivo), como é possível observar na figura 2.4 [18, 19, 21, 29].



Figura 2.4: Polarização por aplicação de campo elétrico (orientação dos dipolos elétricos) (adaptado) [21].

De seguida, o material é arrefecido até à temperatura ambiente enquanto o campo elétrico continua a ser aplicado. No fim, é removido o campo elétrico, ficando os dipolos “bloqueados” naquela configuração, obtendo-se assim um cerâmico ferroelétrico polarizado [18, 19, 21, 29]. Na figura 2.5 é possível ver o processo anteriormente descrito em que no final os dipolos permanecem devidamente alinhados.

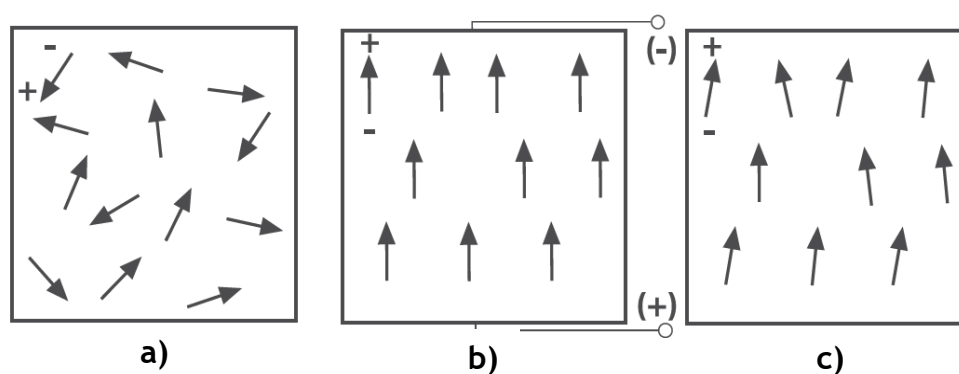


Figura 2.5: Processo de polarização: a) dipolos orientados aleatoriamente antes da polarização; b) aplicação de campo elétrico forte para polarização dos dipolos; c) dipolos orientados (e bloqueados) depois de removido o campo elétrico (adaptado) [18].

Neste processo existem três parâmetros fundamentais: o tempo, a temperatura e a intensidade de campo elétrico aplicados. A polarização a temperaturas elevadas juntamente com a aplicação do campo elétrico garante a movimentação dos domínios do material até estes estarem maioritariamente alinhados segundo a direção do campo elétrico. Nos materiais cerâmicos, devido ao seu estado policristalino, existência de grãos e fronteiras de grão, a polarização total do cerâmico é nula, o que justifica a necessidade de uma etapa de polarização. No final deste processo, é de esperar que o material cerâmico responda com um comportamento piezoelétrico à aplicação quer de um esforço mecânico, quer de um campo elétrico [32, 33].

2.1.3 A piezoeletricidade aplicada à engenharia de tecidos

Os avanços crescentes quer na ciência quer na engenharia de materiais estão a permitir a melhoria contínua e a otimização dos chamados *smart materials*. Os *smart materials* são materiais que produzem uma resposta quando são sujeitos a um estímulo externo, sendo tipicamente classificados de acordo com a sua resposta. Nesta classe, incluem-se os materiais piezoelétricos, os materiais com memória de forma (nos quais uma grande deformação pode ser induzida e recuperada posteriormente com variações de temperatura), polímeros sensíveis à temperatura ou materiais sensíveis ao pH [8].

Nas últimas décadas, uma ampla gama de materiais naturais e sintéticos surgiram como sendo potenciais biomateriais para a engenharia biomédica e de tecidos. Embora se tenha conseguido construir uma lista de materiais que podem ser aplicados nas áreas de engenharia e regeneração de tecidos, estes apenas atuam de forma passiva, como suporte para as células e os tecidos. No entanto, verificou-se que, para algumas células e tecidos específicos, o comportamento ativo do material utilizado como *scaffold* poderia ser aproveitado como uma vantagem, proporcionando até mesmo os estímulos necessários à regeneração adequada dos tecidos. Foi a partir destas observações que se iniciou todo um desenvolvimento de novos materiais para aplicações em engenharia de tecidos [8, 13].

2.1.3.1 Piezoeletricidade no corpo humano

Muitas das principais funções em células e órgãos do corpo humano são controladas através de sinais elétricos [8]. No século XVIII, foi descrito o uso de carga eletrostática para o tratamento de lesões na pele e em 1983 foram medidos potenciais elétricos variando entre os 10 e os 60 mV em algumas partes do corpo humano. Diferenças de potencial e campos elétricos conseguem induzir efeitos distintos nas células, sendo que pequenos campos elétricos aplicados podem “guiar” uma variedade de diferentes tipos de células para estas se moverem e migrarem de forma direta, levando a uma melhoria da cicatrização dos tecidos [8].

Os avanços na compreensão das propriedades elétricas dos tecidos e células estão a atrair cada vez mais a atenção para esta área de pesquisa. As células vivas têm vindo a mostrar muitas propriedades pertencentes aos sistemas elétricos, tais como o facto de gerarem uma força eletromotriz, regularem a diferença de potencial sempre que necessário, controlarem e corrigirem o fluxo de corrente e armazenarem carga [8].

Atualmente, têm vindo a ser estudadas propriedades piezoelétricas do osso e de outros materiais biológicos, que desempenham um papel importante no fenómeno fisiológico. A piezoeletricidade pode assim ser encontrada em diferentes partes do corpo humano tais como: ossos, tendões, ligamentos, cartilagem, pele, colagénio ou ADN [8, 15]. Na tabela 2.1 é possível ver alguns dos valores referentes à piezoeletricidade encontrada no corpo humano assim como em materiais naturais.

Tabela 2.1: Valores do coeficiente piezoelétrico de materiais naturais (adaptado) [8].

Amostra	Coeficiente piezoelétrico (pC/N)
Osso	0,20
Tendão	2,00
Pele	0,20
Dentina	0,028
Lã	0,10

2.1.3.2 Materiais eletricamente ativos para engenharia de tecidos

Uma problemática comum aos materiais eletricamente estimuláveis utilizados na área de engenharia de tecidos é a necessidade de uma fonte de alimentação externa para induzir sinais elétricos e, assim, promover o estímulo elétrico necessário para as células. Isto é uma desvantagem no que se refere a aplicações *in vivo* e, por isso, é importante que se consiga desenvolver uma geração de biomateriais, que incluam várias combinações de estimulações biológicas, químicas, mecânicas e elétricas, sem a necessidade de fios ou fontes externas de energia [8].

Neste âmbito, os materiais piezoelétricos surgem como uma possibilidade para a aplicação de sinais elétricos a células, proteínas, etc. como descrito atrás, os materiais piezoelétricos geram uma diferença de potencial quando são aplicadas solicitações mecânicas, não sendo desta forma necessário qualquer tipo de elétrodos ou fonte de energia adicionais [8].

Um exemplo descrito na literatura é o polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) que tem vindo a ser utilizado em ensaios *in vivo* em aplicações ortopédicas, tendo-se verificado que após um mês de implantação, o efeito piezoelétrico pode ser usado para estimular o crescimento do osso na interface do implante ósseo [8, 12, 15].

Como já foi mencionado anteriormente, é possível encontrar alguma atividade elétrica e até mesmo piezoeletricidade em muitas partes do corpo

humano. Por estas razões, é vantajoso fazer uso de biomateriais com propriedades piezoelétricas para aplicar na regeneração de tecidos [8, 15].

2.1.4 Compósitos piezoelétricos e conectividade

Os materiais compósitos são materiais que combinam as diferentes propriedades dos materiais constituintes, possuindo pelo menos dois componentes ou duas fases. Assim sendo, os compósitos podem apresentar propriedades características de cada fase, assim como, propriedades advindas da interação entre as fases [34-36].

Há um potencial promissor ao se combinarem dois materiais com propriedades muito distintas (como por exemplo, um material cerâmico e um material polimérico) num compósito para beneficiar das propriedades de ambos. As melhores propriedades de cada fase individual, quando combinadas de forma adequada podem somar-se, resultando assim num compósito com propriedades desejadas e com propriedades que não seriam encontradas em cada um dos componentes isolados [37]. No caso de o compósito ter duas fases, uma das fases é a fase matriz e outra a fase dispersa, sendo que a primeira fase envolve a segunda [28].

Como mencionado, as propriedades de um compósito dependem das propriedades dos seus componentes, mas também, e importantemente, do modo como estes se ligam para formar o compósito (conectividade), da distribuição das fases e da estrutura final do mesmo, sendo a fração (em volume ou peso) das fases um dos parâmetros mais importantes [38].

O termo nanocompósitos utiliza-se quando pelo menos um dos componentes desse mesmo compósito tem dimensões nanométricas (normalmente a fase dispersa) como por exemplo nanopartículas cerâmicas dispersas numa matriz polimérica. Neste caso, a obtenção de compósitos pode ocorrer através da dispersão da componente cerâmica na matriz, durante o processo de fusão, de polimerização ou da dissolução do polímero [39].

Quando se trata de cerâmicos com propriedades piezoelétricas, podem ser observadas grandes respostas piezoelétricas em alguns cerâmicos que passaram pelo processo de polarização, mas os cerâmicos são duros e frágeis

(não apresentam flexibilidade). Muitos dos polímeros existentes não apresentam propriedades piezoelétricas, ou a sua resposta piezoelétrica é insignificante; neste caso a preparação de um material compósito poderá permitir combinar da melhor maneira as propriedades de cada um dos materiais e maximizar a resposta piezoelétrica de um dado polímero [39].

A classificação dos materiais compósitos foi desenvolvida por *Newnham et al.* em 1978 [28, 36], e foi introduzido o conceito de conectividade que define a forma como as diferentes fases constituintes do compósito se interligam ou se distribuem. Segundo o conceito de conectividade de um compósito, cada fase constituinte desse mesmo compósito pode estar espacialmente conectada ou distribuída em uma, duas ou três dimensões (x, y ou z), definindo-se assim um padrão de conectividade [28, 36].

No caso dos compósitos bifásicos existem dez possíveis combinações diferentes de distribuição das fases, que são representadas por dois números, o primeiro número refere-se ao material disperso e o segundo número à matriz. Na figura 2.6 é possível ver representadas as dez conectividades distintas: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 2-1, 2-2, 2-3, 1-3, 3-3 [36].

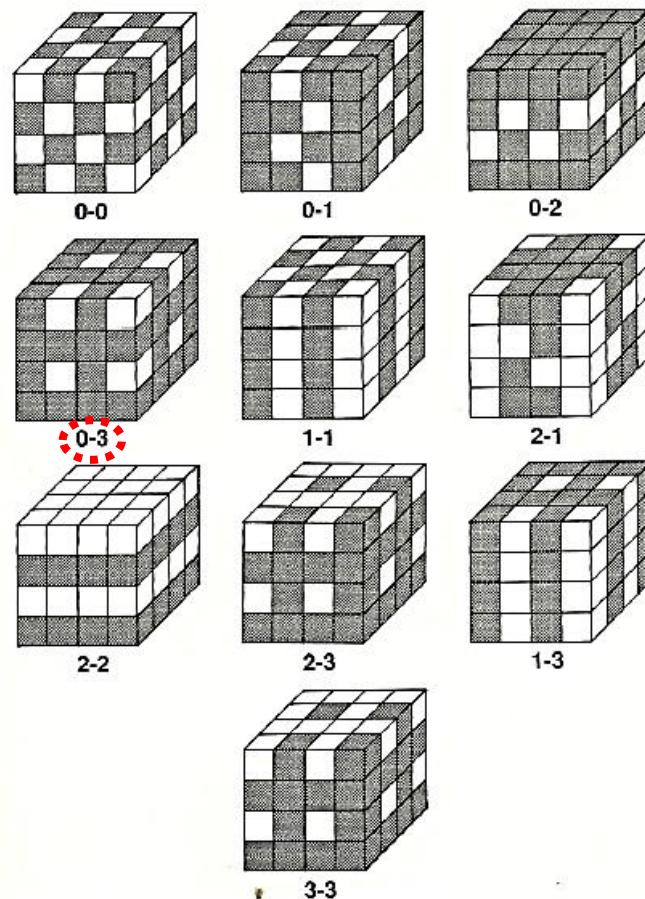


Figura 2.6: Padrões de conectividade de um compósito bifásico (adaptado) [40].

De todas as possíveis configurações, os compósitos com conectividade 0-3 (assinalado na figura 2.6) são os mais simples, devido à sua facilidade de produção. Quando se dispersam partículas cerâmicas numa matriz de polímero, a conectividade do compósito é 0-3, pois a matriz polimérica envolve as partículas, tendo conectividade nas três dimensões espaciais (formando uma rede tridimensional), ou seja, a matriz polimérica está auto-conectada nas 3 dimensões. No caso das partículas cerâmicas, estas são como centros pontuais (não têm dimensões mensuráveis) tendo portanto dimensão zero [35, 36, 39, 41-43]. Este tipo de compósito pode ser obtido pela dissolução do polímero num solvente adequado, seguida da adição do pó cerâmico, sendo que após a mistura dos componentes, o solvente é evaporado [43]. Durante a mistura, deve-se garantir uma boa homogeneização das partículas cerâmicas, para se obter assim uma microestrutura homogênea sem aglomeração das partículas cerâmicas [41].

2.2 Goteiras

Uma goteira é um dispositivo intraoral removível com o formato das arcadas superior e/ou inferior de cada paciente, como se pode ver um exemplo na figura 2.7.



Figura 2.7: Fotografia (exemplificativa) de uma goteira.

Neste tópico pretende-se abordar as goteiras, quais os tipos de goteiras existentes, assim como os materiais mais utilizados, não esquecendo os seus requisitos e propriedades.

2.2.1 Tipos de goteiras existentes

É importante referir que são vários os tipos de goteiras existentes e que estas têm diferentes finalidades e características.

2.2.1.1 Goteiras oclusais

Estas goteiras têm como fim um tratamento terapêutico direcionado para pacientes com problemas de bruxismo (cuja consequência é o desgaste excessivo dos dentes) ou com algum tipo de transtorno temporomandibular (disfunção da articulação que liga o maxilar ao crânio). As goteiras utilizadas nestes casos são as chamadas goteiras oclusais, sendo a força oclusal o resultado da força muscular aplicada aos dentes oponentes. A goteira contribui igualmente para uma estabilização oclusal, uma vez que estas pretendem um contacto regular dos dentes e tentam assegurar a posição mandibular correta. São por norma fabricadas num material mais rígido como por exemplo o poli(metilmetacrilato) (PMMA), o poli(cloreto de vinilo) (PVC) ou o poli(carbonato) (PC) [44-48].

2.2.1.2 Goteiras de branqueamento

As goteiras de branqueamento são goteiras que têm um fim estético e destinam-se a pacientes que queiram branquear os seus dentes. Este tipo de goteira, por norma, é fabricado num material mais fino e maleável, como o silicone, poli(etileno) de alta densidade (PEHD) ou EVA. Estas goteiras são utilizadas, normalmente, durante um curto espaço de tempo (quinze dias a um mês) [44-46, 49-51].

2.2.1.3 Goteiras de proteção

Quanto às goteiras de proteção ou protetores bucais, estes são utilizados num âmbito desportivo, por atletas em desportos mais agressivos ou violentos (*rugby* ou boxe), que apresentem alto risco de trauma dentário. As possíveis lesões podem então ser atenuadas ou evitadas com o uso de protetores bucais devidamente ajustados. Este tipo de goteira destina-se a proteger os dentes e toda a integridade oral do atleta, evitando que os dentes sejam partidos, gengivas feridas ou outro tipo de injúria maxilofacial que possa ocorrer durante o desporto praticado. Qualquer que seja o material usado, este deve apresentar capacidade de absorver, atenuar e dissipar energia, reduzindo desta forma as forças transmitidas em caso de impacto. A *American National Standards Institute* (ANSI) e a *Standards Australia International* (SAI) estabeleceram um conjunto de requisitos mínimos que incluem propriedades gerais como, dureza, baixa absorção de água, e resistência ao impacto. Ainda assim, o desempenho mecânico dos protetores bucais, ou seja, a sua capacidade de absorção de choque, depende do material utilizado e da sua espessura. Como tal, quanto maior for a espessura final do protetor, maior será a sua capacidade de dissipar forças resultantes de potenciais impactos desportivos, no entanto, menos confortável será o protetor. Estes tipos de goteiras podem ser fabricados em vários materiais, no entanto, os mais utilizados são o silicone ou o copolímero EVA [44-46, 52, 53].

2.2.1.4 Goteiras de contenção

As goteiras que se usam após tratamento ortodôntico (aparelho dentário) chamam-se de contenção, pois estas têm a função de manter ou conter o posicionamento dos dentes. Estas são capazes de “bloquear” o deslocamento dos dentes. Normalmente são feitas num material um pouco mais flexível (comparativamente às goteiras oclusais), como por exemplo o poli(tereftalato de etileno) (PET) [44-48].

Todo e qualquer tipo de material destinado à fabricação de goteiras rígidas, maleáveis ou de desporto devem permanecer inalteráveis em presença de saliva, sem odor, sem sabor, não devem apresentar toxicidade para os pacientes e devem possuir as propriedades adequadas de acordo com a finalidade a que se destinam. As goteiras podem ser fabricadas em consultórios dentários ou em laboratórios protésicos, sendo feitas à medida de cada paciente.

2.2.2 Materiais utilizados em goteiras: propriedades e requisitos

Os polímeros despertaram um vasto e crescente interesse pela medicina dentária devido à sua excelente biocompatibilidade, flexibilidade, propriedades mecânicas satisfatórias e capacidade de processamento. Como tal, os polímeros têm um grande potencial para a fabricação de goteiras havendo a possibilidade de combinar diferentes tipos de polímeros abrindo assim inúmeras possibilidades de aplicações, para além de serem facilmente conformados a relativas baixas temperaturas [54, 55].

Assim sendo, as goteiras podem ser fabricadas a partir de uma variedade de materiais, tais como, PMMA, EVA, PVC, silicone, entre outros, dependendo da funcionalidade da goteira.

O interesse na *performance* de goteiras iniciou-se nos anos 70 quando investigadores fizeram as primeiras tentativas para caracterizar as suas propriedades físicas e mecânicas. Ao longo da última década, a revisão da literatura demonstra que há um renovado interesse por parte da área de

medicina dentária em algumas questões importantes como as propriedades dos materiais utilizados nas goteiras [55-57].

Diferentes autores sugerem que os materiais das goteiras deveriam ter elasticidade e características de absorção de energia altas (mínimo de 70 %), assim como, absorção de água baixa. Segundo a ANSI e a SAI, os materiais que são utilizados em goteiras devem ter no máximo - durante o ensaio de absorção de água - um aumento de 0,5 % do seu peso (goteiras com elevado poder de absorção são suscetíveis a maior retenção de saliva e bactérias) [56]. Qualquer que seja o material usado, este deve respeitar as características anteriores, assim como, ser de fácil manufatura e apresentar durabilidade a longo prazo. Ainda assim, o desempenho das goteiras é afetado por outros fatores tais como, a geometria, processo de fabrico e espessura, sendo este último um dos parâmetros mais importantes. A espessura da goteira é um fator de grande importância, uma vez que, em goteiras de proteção, a capacidade de absorção de choque ou a capacidade de absorção de energia está diretamente dependente desse mesmo parâmetro. Vários estudos sugerem que a espessura mínima de uma goteira de proteção fabricada com o copolímero EVA deve ser entre 3 e 4 mm. Se a espessura for maior, o atleta sentirá um maior desconforto inerente ao seu uso, assim como uma maior dificuldade na respiração e na fala [52, 54, 55, 57-63]. No entanto, a espessura da goteira é um fator dependente da sua aplicação, sendo que no caso de goteiras de contenção ou de branqueamento, por exemplo, a espessura pode estar compreendida entre 1 e 2 mm.

Fundamentalmente, as goteiras devem ser testadas a uma temperatura aproximada da temperatura intraoral, cerca de 37 °C. No entanto, devido às influências convencionais da respiração e da temperatura ambiente, à ingestão de alimentos ou bebidas quentes e frias, assim como o uso de água morna ou quente na limpeza da goteira, as goteiras não se manterão à temperatura constante de 37 °C, sendo o material sujeito a diferentes temperaturas de serviço. Sujeitar o material a certas temperaturas pode fazer com que este fique mais perto da sua temperatura de transição vítrea (T_g), o que pode resultar numa rápida e irreversível deformação. Como tal, é importante que a temperatura da goteira nunca se aproxime da temperatura de transição vítrea.

Os polímeros usados para fabricar goteiras devem então ter uma temperatura de serviço adequada para evitar o amolecimento ou distorção durante o uso. Desta forma, um material utilizado numa goteira deve ter uma *performance* consistente numa vasta gama de possíveis temperaturas de serviço (de -20 a 40 °C). Para além disso é suposto terem uma boa estabilidade dimensional para prevenir que a forma da goteira mude ao longo do tempo e um dos fatores que também contribui para isso é a absorção de água, uma vez que é um indicador da estabilidade do material num ambiente aquoso (boca) [56].

Um dos materiais mais utilizado em goteiras é o copolímero EVA que é um material que preenche a maioria destes requisitos, para além de exibir propriedades desejadas para o uso de goteiras, como não toxicidade, absorção mínima de humidade, elasticidade e facilidade de fabricação. O uso generalizado deste material deve-se também à sua abundante disponibilidade a nível comercial, à sua capacidade de ser facilmente processado e de possuir as propriedades mecânicas adequadas. Este termoplástico provou ser um material adequado para a fabricação de protetores bucais e goteiras devido às suas propriedades e características [52, 54-56, 60, 62, 64].

2.2.2.1 Polímero EVA

O material EVA é um copolímero termoplástico transparente de monómeros de etileno e acetato de vinilo (VA) no qual as unidades de VA são distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia de etileno. A estrutura química do material pode ser vista na figura 2.8.

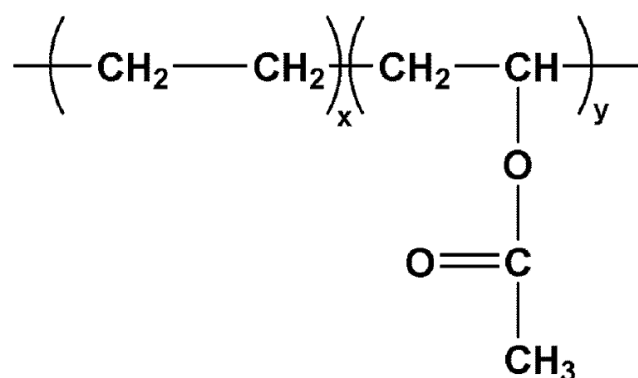


Figura 2.8: Estrutura química do copolímero EVA (adaptado) [65].

Normalmente, o teor de VA no copolímero varia entre cerca de 10 a 40 % em peso, sendo que o polímero EVA com um conteúdo de VA de 0 % corresponde ao poli(etileno) de baixa densidade (LDPE) com uma cristalinidade compreendida entre os 50 a 60 % e um intervalo de temperatura de fusão de 110 a 120 °C. A temperatura de transição vítrea (T_g) do EVA está compreendida entre os -35 e os -25 °C sendo independente da quantidade de VA. Já a temperatura de fusão do EVA compreende-se entre os 45 e os 110 °C, dependendo do teor de VA [66].

A cristalinidade, o ponto de fusão, a flexibilidade ou rigidez e a dureza do EVA são fatores determinados predominantemente pela quantidade de VA presente. Quanto maior for o teor de VA, menor é a cristalinidade associada ao copolímero, assim como, maior é a sua flexibilidade e menor é a sua dureza. As propriedades mecânicas resultantes exibidas pelo copolímero EVA são, portanto, dependentes do teor de acetato de vinilo [66, 67].

O copolímero EVA pode ter uma cristalinidade entre os 5 e os 60%, consoante o teor de VA [66, 68, 69]. A cristalinidade e a temperatura de fusão do EVA diminuem com o aumento da concentração de VA, pois a introdução de grupos de VA reduz o grau de cristalinidade, uma vez que a cristalização dos segmentos da cadeia de etileno é inibida devido à distorção das células unitárias, tornando o material mais amorfo (desorganizado). Assim, muitas das propriedades do EVA podem ser facilmente alteradas através do teor de VA [66, 68, 70].

O EVA é um material utilizado em várias indústrias, desde o fabrico de sacos plásticos, no calçado, em revestimentos, e até na libertação controlada de fármacos, uma vez que apresenta uma boa biocompatibilidade [54-56, 64, 66, 71]. Tal como já referido anteriormente, é também amplamente utilizado em goteiras, tendo sido por esse mesmo motivo o material escolhido para este trabalho.

Capítulo 3

Metodologia - materiais e procedimento experimental

3. Metodologia - materiais e procedimento experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental adotado, podendo ser este dividido em duas fases principais: i) produção dos materiais poliméricos, cerâmicos e compósitos, e ii) análise e caracterização dos materiais preparados.

3.1 Materiais

- Partículas cerâmicas nanométricas de BaTiO₃, fornecidas pela *Alfa Aesar* (GmbH, Alemanha). De acordo com o fornecedor, estas têm um tamanho médio de partícula de 200 nm, pureza de 99,9 %, massa volúmica de 5,85 g/cm³ (a 20 °C), temperatura de fusão de 1620 °C e uma estrutura cristalina tetragonal.
- Ácido esteárico (*Stearic acid, 90+%*), fornecido pela *Alfa Aesar* (GmbH, Alemanha).
- Copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)] com 18 % em peso de acetato de vinilo (EVA 18 %), massa volúmica de 0,94 g/cm³ (a 20 °C), dureza de 38 shore D e temperatura de fusão de 87 °C, fornecido pela *Sigma Aldrich* (Schnelldorf, Alemanha).
- Tolueno (*anhydrous, 99,8 %*), com massa volúmica de 0,865 g/cm³ (a 20 °C) e uma temperatura de ebulição de cerca 111 °C, fornecido pela *Fisher Chemical* (Loughborough, Reino Unido).

3.2 Titanato de bário

3.2.1 Modificação do BaTiO₃ com surfatante

O surfatante escolhido foi o ácido esteárico (StA) com a fórmula química CH₃(CH₂)₁₆COOH, tratando-se de um surfatante universal e de baixo custo. Para modificar a superfície das partículas cerâmicas com o surfatante procedeu-se a

um método simples. As partículas de BaTiO₃ foram dispersas em etanol e de seguida adicionou-se o ácido esteárico (correspondente a 5 % do volume de BaTiO₃) tendo sido a mistura colocada em banho de ultrassons durante 5 min para garantir uma boa dispersão das partículas e a máxima adsorção do surfatante à sua superfície. No final, a mistura foi colocada na estufa a secar à temperatura de 70 °C para se obter o pó cerâmico com a superfície modificada [72, 73].

3.2.2 Caracterização do BaTiO₃ e do BaTiO₃ modificado

3.2.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de materiais versátil, não destrutiva, e vastamente utilizada para identificação de estruturas cristalinas, permitindo uma análise qualitativa e semi-quantitativa de fases cristalinas.

A estrutura cristalina do BaTiO₃ comercial (*Alfa Aesar* - GmbH, Alemanha) foi caracterizada por difração raios-X. Os difratogramas foram obtidos entre os 20 e os 80 ° ângulo 2θ (tendo em consideração a posição dos picos de maior intensidade do material), com um *step* de 0,026 °/s e um tempo de aquisição de 96,39 s. O equipamento utilizado foi um difratómetro de raios-X da marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex Dmax-C*.

Realizaram-se análises a duas temperaturas, uma à temperatura de 25 °C e outra à temperatura de 50 °C, temperatura esta utilizada no processo de polarização por descarga por Corona, para perceber se existiriam possíveis alterações da estrutura cristalina do material.

3.2.2.2 Distribuição granulométrica

Efetou-se uma análise de distribuição granulométrica ao pó cerâmico de BaTiO₃ com o intuito de determinar o tamanho médio das partículas tal como recebidas pelo fornecedor e após modificação com surfatante. Para isso foi utilizado o equipamento analisador de tamanho de partícula da marca *COULTER LS Particle Analyser LS 230*. Este equipamento permite a determinação da

distribuição de tamanho das partículas, sendo a análise feita em coluna de água com ultrassons de partículas desde 0,04 a 2000 mm.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV)

O BaTiO₃, tal como recebido pelo fornecedor e após modificação com surfatante, foi analisado pela técnica de MEV (com o microscópio da marca *Hitachi*, modelo *S4100*) para visualizar a homogeneidade e estado de aglomeração das partículas, uma vez que se tratam de partículas nanométricas. Para tal, realizou-se uma eletrodeposição de Ouro-Paládio (com o equipamento *Polaron Equipment Limited - SEM Coating Unit E5000*) num porta-amostras contendo o pó cerâmico, uma vez que a amostra necessita de ser condutora para ser analisada por esta técnica.

3.2.2.4 Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR)

A Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier é uma técnica de espectroscopia vibracional, onde moléculas são analisadas através de uma radiação eletromagnética (infravermelha neste caso) que provoca a vibração das mesmas emitindo bandas ou picos de absorção. Pode ser utilizada para analisar gases, sólidos, líquidos e materiais orgânicos e inorgânicos.

Para confirmar a modificação da superfície do BaTiO₃ com o surfatante, realizou-se uma análise FTIR com o equipamento *FTIR Bruker Tensor 27*, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) *Golden Gate (Diamond)* - marca *SPECAC*, utilizando 256 varrimentos, uma gama de número de onda entre os 4000 - 350 cm⁻¹, em modo de absorbância e um tempo total de aquisição de 5 min.

3.3 Polímero EVA

3.3.1 Caracterização do polímero EVA

3.3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A técnica DSC mede temperaturas de transição, entalpias de transição e de reação, em amostras sólidas ou líquidas. Nesta técnica, o fluxo de calor para a amostra é monitorizado em função da temperatura ou do tempo, numa atmosfera específica. Assim, reações químicas, físicas, transições de fase entre outras, que ocorram com geração ou consumo de calor, são registadas.

O material EVA foi sujeito à técnica DSC, utilizando o equipamento da marca *Shimadzu*, modelo *DSC-50*, com o objetivo de determinar qual a temperatura de transição vítrea do polímero, temperatura de fusão e cristalinidade. Para tal, realizou-se uma análise com um intervalo de temperaturas entre os -90 e os 150 °C, com aquecimento e arrefecimento controlados com taxas de 10 °C/min e uma atmosfera de azoto para evitar a degradação térmica da amostra durante o ensaio.

3.3.1.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é uma técnica onde se registam variações de massa de um dado material em função da temperatura e do tempo. A alteração de massa do material deve-se a interações deste com a atmosfera, assim como a reações de vaporização ou de decomposição, sendo medida em função de um intervalo de temperaturas à qual é submetida uma amostra do material.

Efetuuou-se uma análise termogravimétrica ao polímero EVA com o intuito de determinar a temperatura de decomposição do material assim como observar a sua perda de massa em função da temperatura. As medições foram efetuadas com recurso ao equipamento marca *Setaram*, modelo *SETSYS*, com o intervalo de temperaturas entre os 20 °C e os 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, usando uma atmosfera de azoto.

3.3.1.3 Difração de raios-X

A amostra polimérica foi caracterizada por difração de raios-X com ângulos de varrimento entre os 8 e os 80 ° com um step de 0,05 °/s e um tempo de aquisição de 96,39 s, com o intuito de se observar a cristalinidade do polímero. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex Dmax-C*.

3.4 Preparação de amostras dos materiais base

3.4.1 Preparação das amostras de BaTiO₃

Para se obterem amostras do pó cerâmico, cilindros de 10 mm de diâmetro e de espessura cerca de 1 mm de pós de BaTiO₃ foram prensados uniaxialmente com uma pressão de 200 MPa, seguido de uma sinterização a 1200 °C durante 2 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.4.2 Preparação das amostras do polímero EVA

Uma vez que o polímero EVA se encontrava na forma de grânulos, e se pretendia obter amostras poliméricas de EVA com espessuras de cerca de 1 mm, utilizou-se o tolueno como solvente, num rácio de 100 partes de tolueno para 10 partes de EVA, tal como aconselhado pela bibliografia [74-76]. Adicionou-se aos poucos os grânulos de EVA ao tolueno e colocou-se a solução sob forte agitação (durante 1 h) com o auxílio de um *magnet* para garantir a dissolução do polímero. Após dissolução total do polímero vazou-se a solução para uma caixa de Petri obtendo-se assim a amostra pretendida depois de o solvente evaporar. A amostra polimérica (com 0 % vol BaTiO₃) tem a designação de EVA.

3.5 Preparação dos compósitos

As quantidades dos componentes (BaTiO₃ e EVA) e do solvente (tolueno) utilizados foram previamente calculadas de modo que os compósitos

resultantes tivessem as concentrações descritas na tabela 3.1. Foram preparadas amostras em triplicado.

Tabela 3.1: Composição e designação dos compósitos.

Amostra	Designação	BaTiO ₃ (vol %)	EVA (vol %)
EVA 10 % vol BaTiO ₃	EVA 10	10	90
EVA 20 % vol BaTiO ₃	EVA 20	20	80
EVA 30 % vol BaTiO ₃	EVA 30	30	70
EVA 40 % vol BaTiO ₃	EVA 40	40	60
EVA 50 % vol BaTiO ₃	EVA 50	50	50
EVA 60 % vol BaTiO ₃	EVA 60	60	40

Para se obterem compósitos com espessuras de cerca de 1 mm, as partículas de BaTiO₃ foram inicialmente dispersas em tolueno e colocadas em ultrassons durante 3 h. O equipamento de ultrassons utilizado foi o *Cole-Parmer Ultrasonic Processors with Temperature Controller* (Cole-Parmer US, Estados Unidos da América).

De seguida, usando a suspensão de BaTiO₃ em tolueno, anteriormente preparada, foram-se adicionando os grânulos de EVA, estando a suspensão final sob forte agitação durante pelo menos 1 h, a fim de se obter uma suspensão bem homogênea. No final, a suspensão foi vazada para uma caixa de Petri.

Na figura 3.1 é possível ver uma ilustração/esquema do procedimento experimental realizado.

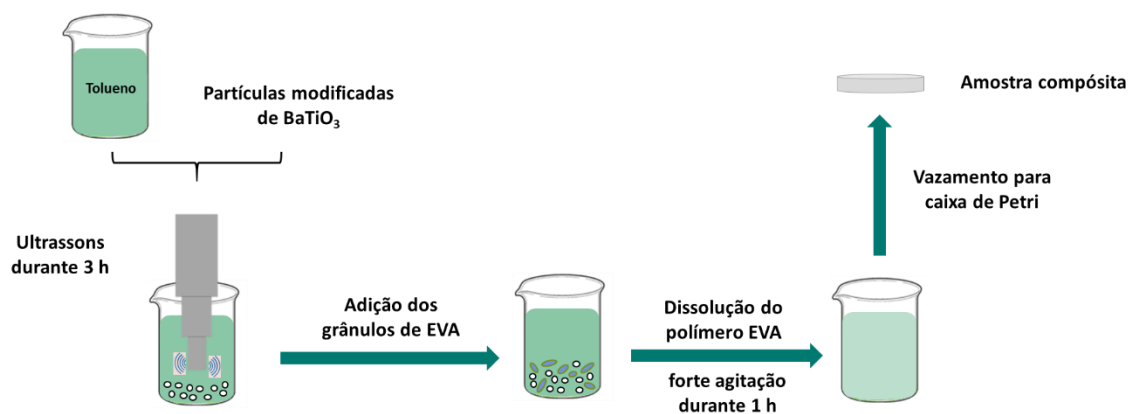


Figura 3.1: Esquema do procedimento experimental realizado.

3.6 Polarização das amostras

Antes de avaliar a resposta piezoelétrica, neste caso, o coeficiente piezoelétrico d_{33} dos compósitos, foi necessário proceder previamente à sua polarização, neste caso realizada por descarga elétrica por Corona. Para tal, depositaram-se, previamente, elétrodos de Ouro-Paládio nas duas faces da amostra, sendo que, posteriormente, as amostras foram colocadas dentro de uma gaiola de Faraday (com um forno acoplado) - que se pode ver na figura 3.2 - a uma temperatura de 50 °C e efetuaram-se descargas elétricas durante 50 min, tendo-se realizado descargas com diferentes voltagens: 7,5, 10 e 13 kV. Cada uma das amostras foi sujeita a estas diferentes voltagens para se verificar qual a influência do campo elétrico na polarização do compósito e, consequentemente, no coeficiente piezoelétrico d_{33} . As amostras cerâmicas foram também sujeitas à polarização por descarga por Corona, tendo sido utilizada uma voltagem de 13 kV, durante 30 min, a uma temperatura de 80 °C.

A fonte de alimentação utilizada foi uma fonte de alta tensão *EQ Series 1200 Watt Regulated High Voltage DC Power Supplies*.



Figura 3.2: Equipamento de polarização Corona (gaiola de Faraday).

3.7 Caracterização dos compósitos

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varrimento

As microestruturas da superfície de fratura dos compósitos foram analisadas utilizando a técnica de MEV e o equipamento da marca *Hitachi*, modelo *S4100*, para visualizar a dispersão das partículas cerâmicas na matriz de polímero. Para tal procedeu-se à fratura das amostras em azoto líquido e ao seu recobrimento por eletrodeposição de Ouro-Paládio de forma a torná-las condutoras.

3.7.2 Difração de raios-X

Os compósitos foram caracterizados por difração de raios-X com ângulos de varrimento entre os 8 e os 80 ° com um step de 0,05 °/s e um tempo de aquisição de 96,39 s, com o intuito de se observar a cristalinidade das mesmas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex Dmax-C*.

3.7.3 Espetroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier

Efetuaram-se análises FTIR com a finalidade de observar possíveis interações entre o BaTiO_3 e o polímero EVA assim como verificar se a polarização por descarga por Corona provoca a degradação (destruição de grupos funcionais) dos compósitos. O equipamento utilizado foi *FTIR Bruker Tensor 27*, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) *Golden Gate (Diamond)* - marca *SPECAC*, utilizando 256 varrimentos, uma gama de número de onda 4000 - 350 cm^{-1} , em modo de absorbância e um tempo total de aquisição de 5 min.

3.7.4 Coeficiente piezoelétrico d_{33}

Para se medir o coeficiente piezoelétrico d_{33} utilizou-se o equipamento YE2730A d_{33} meter da marca *Sinocera* que aplica uma força de 0,25 N na direção

normal ao material, sendo a força aplicada ciclicamente a uma frequência de 110 Hz. O valor do d_{33} é obtido em pC/N.

3.7.5 Ensaio de molhabilidade (ângulos de contacto)

Com o objetivo de verificar se a polarização por descarga por Corona modificou a superfície das amostras, é importante estudar a molhabilidade da superfície das mesmas. Para tal, realizaram-se testes de molhabilidade para analisar o ângulo de contacto e assim verificar se a amostra se tornou mais hidrofílica ou hidrofóbica.

Os ângulos de contacto mediram-se à temperatura de 23 °C, utilizando o equipamento *Contact Angle System OCA*, da marca *dataphysics*, colocando uma gota de 1 µL de água destilada na superfície da amostra. As medições dos ângulos de contacto foram realizadas 60 s após a deposição de cada gota. Para cada amostra foram colocadas e medidas no total quinze gotas. Os ângulos de contacto foram determinados com o *software SCA20*.

3.7.6 Massa volúmica das amostras

A massa volúmica das amostras foi determinada com recurso ao Princípio de Arquimedes, um procedimento simples e rápido que se baseia na determinação do impulso hidrostático que ocorre quando uma amostra é submersa num líquido.

Antes das medições, todas as amostras foram colocadas na estufa a 50 °C durante 24 h para que ficassem completamente secas. De seguida, procedeu-se então à montagem necessária para que fosse determinada a massa volúmica de cada compósito, utilizando-se como meio líquido a água destilada. As amostras foram pesadas em seco e de seguida submersas em água destilada à temperatura ambiente, dando a balança analítica (de forma automática) o valor da massa volúmica de cada amostra. A balança analítica utilizada (*GR-200 Analytical Semi-Micro Balances*) possui um erro de leitura de 0,0001 g.

3.7.7 Ensaio de absorção de água

Para realizar o ensaio de absorção de água às amostras polarizadas foi seguido o procedimento de acordo com a norma ASTM D 570-98 (2005). As amostras testadas (em triplicado) tinham de dimensões 10 × 10 × 1 mm. Em primeiro lugar, as amostras foram secas numa estufa à temperatura de 50 °C durante 24 h, seguindo-se o seu arrefecimento num exsiccador. Depois, as amostras foram pesadas numa balança analítica (*GR-200 Analytical Semi-Micro Balances*) com erro de leitura de 0,0001 g e colocadas em água destilada, tendo sido colocadas numa estufa à temperatura de 37 °C (para mimetizar as condições bucais, uma vez que uma goteira estará sujeita à temperatura intraoral), durante o período total de 24 h (escolheu-se o procedimento de 24 h descrito na parte 7.1 da norma) [77]. No final das 24 h, todas as amostras foram pesadas depois de retirar a água superficial com papel.

Com este ensaio, é possível determinar a absorção de água e calcular a percentagem de aumento de peso de cada amostra. Essa percentagem foi calculada de acordo com a equação 3.1:

$$\text{Aumento de peso (\%)} = \frac{\text{massa depois do ensaio} - \text{massa em seco}}{\text{massa em seco}} \times 100 \% \quad (3.1)$$

3.7.8 Campo elétrico gerado (resposta piezoelétrica)

Para provar o conceito de que os compósitos em estudo neste trabalho geram um campo elétrico/diferença de potencial, por efeito piezoelétrico, quando sujeitos a um esforço ou deformação física, efetuaram-se os seguintes ensaios. Fita de cobre de 20 mm de comprimento e 10 mm de largura foram colocadas em ambos os lados da amostra, como elétrodos, e o seu contacto garantido com garras de “crocodilo” na ponta desses elétrodos. De seguida, foram aplicadas deformações físicas nos compósitos com as pontas dos dedos e a diferença de potencial gerada foi registada. Uma vez que os compósitos possuíam 1 mm de espessura, converteu-se diretamente o valor da diferença de potencial obtido (Volt), em campo elétrico (V/mm).

Neste ensaio, utilizou-se o equipamento *SourceMeter SMU Instrument Model 2450* da marca *Keithley*, para registrar os valores de campo elétrico obtidos. Na figura 3.3 pode ver-se o equipamento utilizado assim como a montagem experimental realizada.

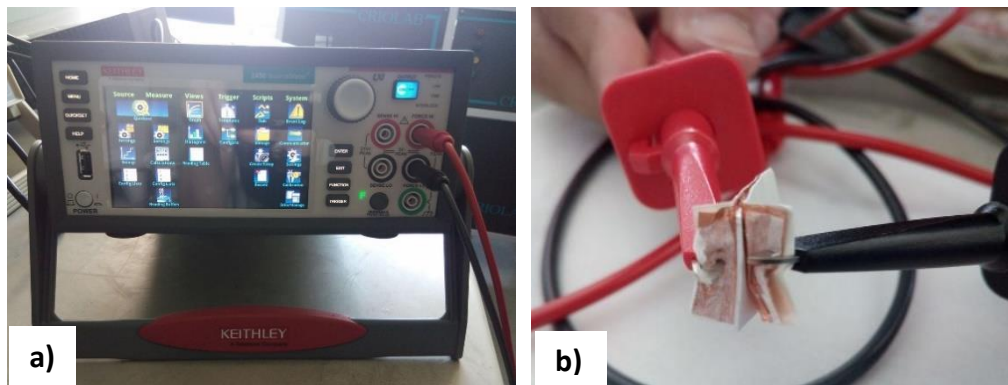


Figura 3.3: a) equipamento utilizado e b) montagem da amostra com eletrodos.

3.8 Análise estatística

Todas as experiências foram realizadas em triplicado, sendo que, em termos de apresentação de resultados quantitativos, estes são apresentados com recurso à média e respetivo desvio-padrão. Quanto à análise de dados estatística, utilizou-se a ferramenta de análise ANOVA, com um nível de confiança de 95 %.

Capítulo 4

Apresentação e discussão dos resultados

4. Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Titanato de bário

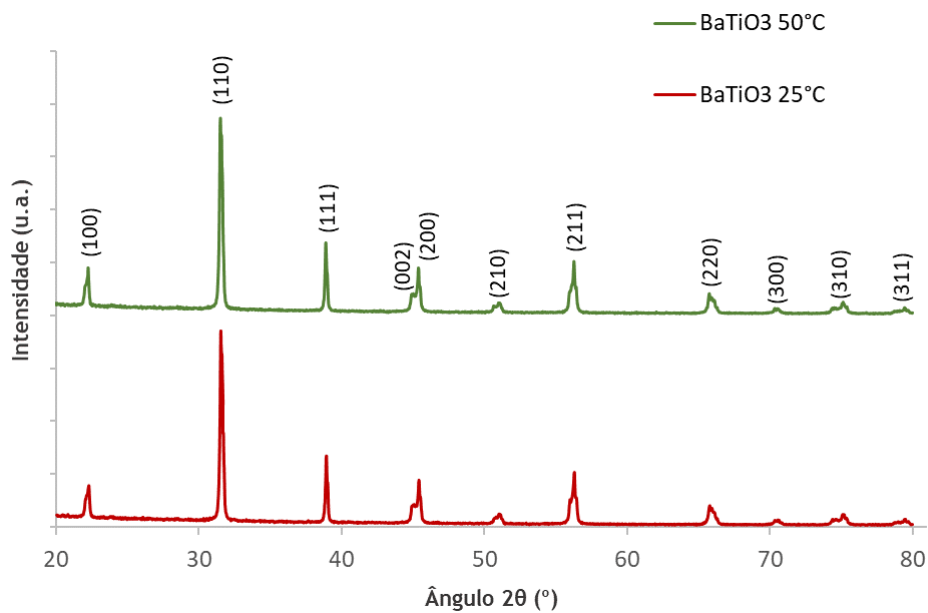
O BaTiO₃ foi escolhido e usado como cerâmico piezoelétrico para integrar o compósito polimérico, uma vez que é um ferroelétrico livre de chumbo e biocompatível como já referido anteriormente.

4.1.1 Difração de raios-X

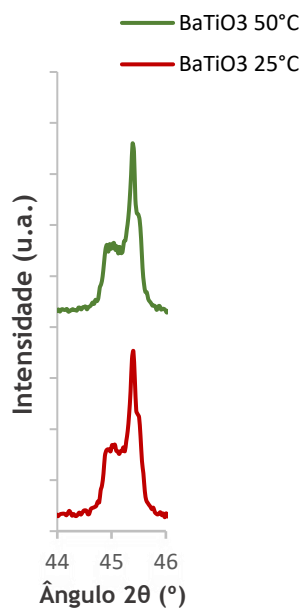
O BaTiO₃ apresenta uma resposta piezoelétrica quando a sua estrutura cristalina é tetragonal, abaixo da temperatura de *Curie*, pelo que é importante perceber qual a estrutura cristalina do material utilizado. Os difratogramas das partículas de BaTiO₃ representados na figura 4.1, apresentam os picos de difração bem definidos, quer a 25 °C quer à temperatura utilizada no processo de polarização por descarga por Corona, ou seja, 50 °C.

Por comparação com o difratograma *standard* de BaTiO₃ reportado pela bibliografia [78], os picos 22,3 °, 31,6 °, 38,9 °, 45,4 °, 50,7 °, 56,3 °, 65,7 °, 70,4 °, 75,1 ° e 79,4 ° podem ser atribuídos aos índices de *Miller* de (100), (110), (111), (002) (200), (210), (211), (220), (300), (310) e (311), respetivamente.

O difratograma de DRX prova a estrutura cristalina tetragonal do BaTiO₃ no qual é claramente visível a divisão do pico na banda dos 2 θ = 44-46 ° (figura 4.1), divisão esta característica da fase tetragonal, uma vez que quando se trata da fase cúbica, esta apresenta um só pico bem definido nesta região [78, 79]. É conhecido que a diferença entre as fases tetragonal e cúbica de BaTiO₃ é confirmada pela separação dos picos (002) e (200) [9, 28].



a)



b)

Figura 4.1: a) Difratoograma de raios-X do BaTiO_3 a 25 e a 50 °C e b) ampliação para o intervalo de $2\theta = 44 - 46^\circ$.

A estrutura cristalina tetragonal é confirmada para ambas as temperaturas em análise. Como foi possível observar na figura 4.1, não há diferenças na estrutura cristalina do material com o aumento da temperatura, mantendo-se a tetragonalidade do BaTiO_3 , como aliás, seria de esperar, uma

vez que o BaTiO_3 apenas deixa de ser tetragonal à temperatura de 130 °C (temperatura de *Curie*).

4.1.2 Distribuição granulométrica

A figura 4.2 representa as distribuições granulométricas do BaTiO_3 comercial (fornecido) e do BaTiO_3 modificado. Como se pode ver pela análise do gráfico verifica-se que os pós de BaTiO_3 têm uma distribuição bimodal, com máximos a aproximadamente 0,2 μm e 3 μm . O primeiro pico corresponde às partículas nanométricas, enquanto, o segundo é atribuído aos aglomerados. De acordo com o fabricante, o pó de BaTiO_3 tem um tamanho médio de partículas de 200 nm, o que se pode confirmar pelo primeiro pico, no entanto, devido à sua natureza nanométrica o pó de BaTiO_3 tem tendência a aglomerar, como se identifica pela presença do segundo pico, nestas distribuições granulométricas. O tamanho médio das partículas é de $2,242 \pm 1,7 \mu\text{m}$.

Em relação à curva de distribuição granulométrica referente ao BaTiO_3 modificado é possível visualizar que apesar da curva se manter bimodal a intensidade dos picos e a sua posição varia; assim, o pico correspondente aos aglomerados é menos intenso e o seu máximo encontra-se ligeiramente deslocado para tamanho médio de partículas maiores e o pico correspondente às partículas individuais é mais alargado e de maior intensidade. O tamanho médio das partículas modificadas é menor, cerca de $1,954 \pm 1,5 \mu\text{m}$. É assim possível confirmar que a modificação dos pós de BaTiO_3 por adição do surfatante resultou num decréscimo da aglomeração dos pós comerciais de BaTiO_3 .

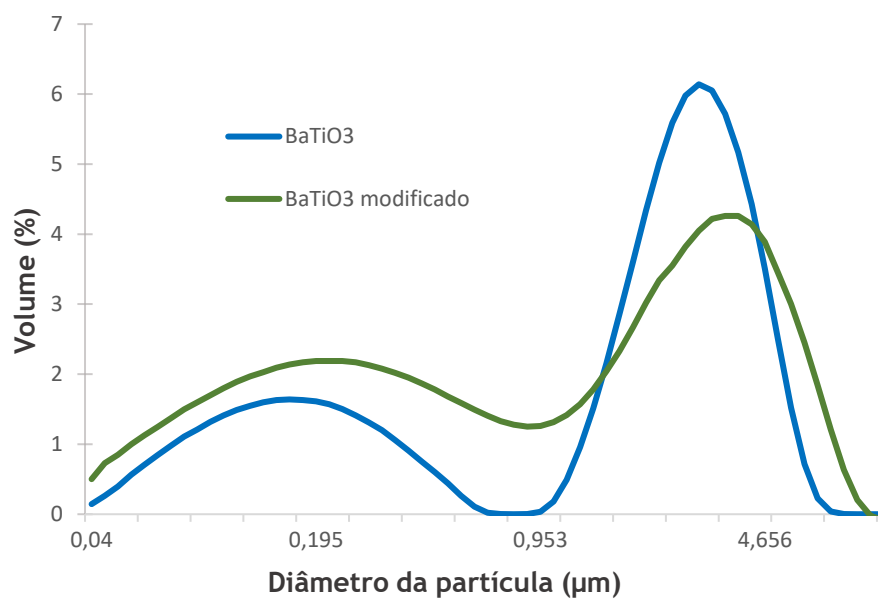


Figura 4.2: Distribuições granulométricas do BaTiO₃ e do BaTiO₃ modificado.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varrimento

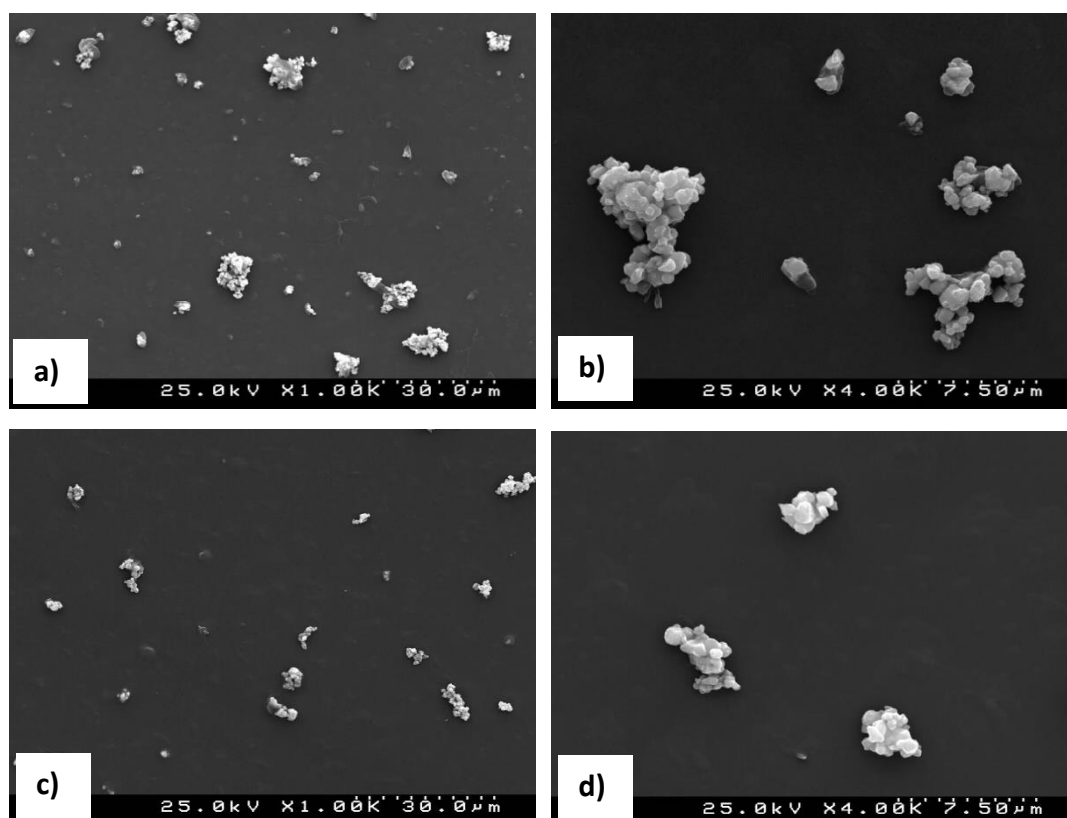


Figura 4.3: Micrografias MEV do BaTiO₃ (a e b) e do BaTiO₃ modificado (c e d).

Na figura 4.3 é possível ver as microestruturas de MEV dos pós comerciais de BaTiO₃ (a e b) e de BaTiO₃ modificado (c e d) com diferentes ampliações.

Comparando as micrografias a) e c) (com ampliação de 1000×) é visível, no caso do BaTiO₃ modificado, uma diminuição do número de aglomerados assim como uma menor dimensão dos aglomerados existentes. Já na micrografia d) (com ampliação de 4000×) observa-se com mais detalhe que os aglomerados incluem menos partículas (pequeno aglomerado) quando comparado com a micrografia b). Estas observações corroboram os resultados anteriormente apresentados da distribuição granulométrica e confirmam o papel desaglomerador do surfatante nas nanopartículas de BaTiO₃.

4.1.4 Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier

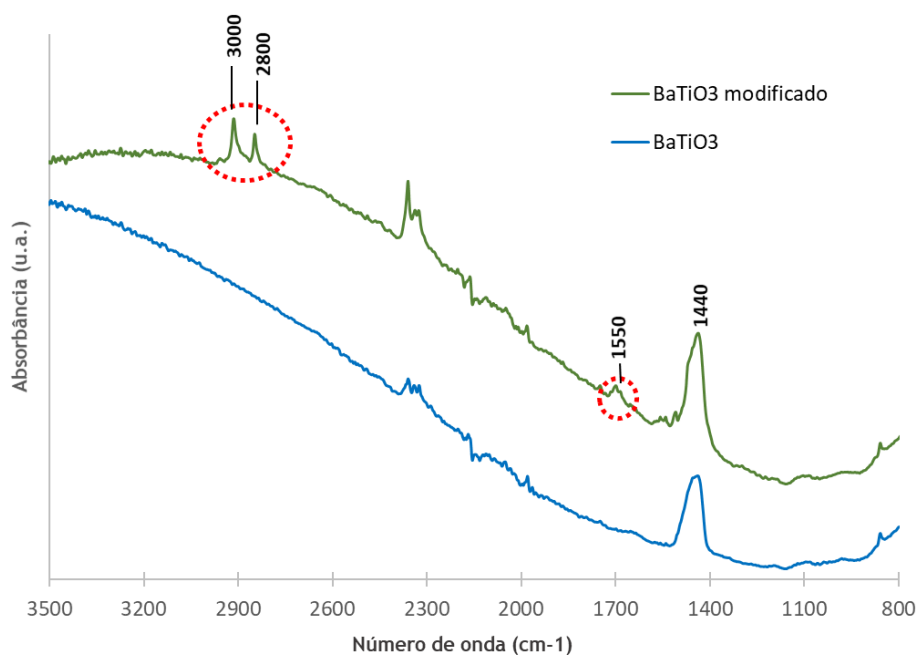


Figura 4.4: Espectros FTIR do BaTiO₃ e do BaTiO₃ modificado.

A figura 4.4 apresenta os espectros FTIR do BaTiO₃ comercial e do BaTiO₃ modificado. Comparando os espectros FTIR obtidos com a bibliografia [73], é possível ver os novos picos de absorção (assinalados) a 2800 e a 3000 cm⁻¹, que estão associados a vibrações assimétricas e simétricas (respectivamente) do grupo CH₂ do ácido esteárico. O novo pico (assinalado) a cerca de 1550 cm⁻¹ é característico do modo de alongamento do grupo COO. O pico a cerca de 1440 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico do ião carbonato CO₃²⁻ [80]. As

alterações do espectro FTIR confirmam a presença do ácido esteárico nas partículas de BaTiO₃, melhorando a dispersão e diminuindo os aglomerados, como aliás se confirmou pelas análises granulométricas e pelas micrografias MEV apresentadas anteriormente.

4.2 Polímero EVA

4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

O estudo de DSC do polímero EVA, representado na figura 4.5, incluiu dois ciclos de aquecimento, ou seja, aquecimento, seguido de arrefecimento e novamente aquecimento. A análise de DSC confirma que o polímero EVA apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo esta a temperatura à qual o polímero passa de um estado vítreo e frágil para um estado dúctil e flexível; valor este próximo dos reportados na literatura [67, 81].

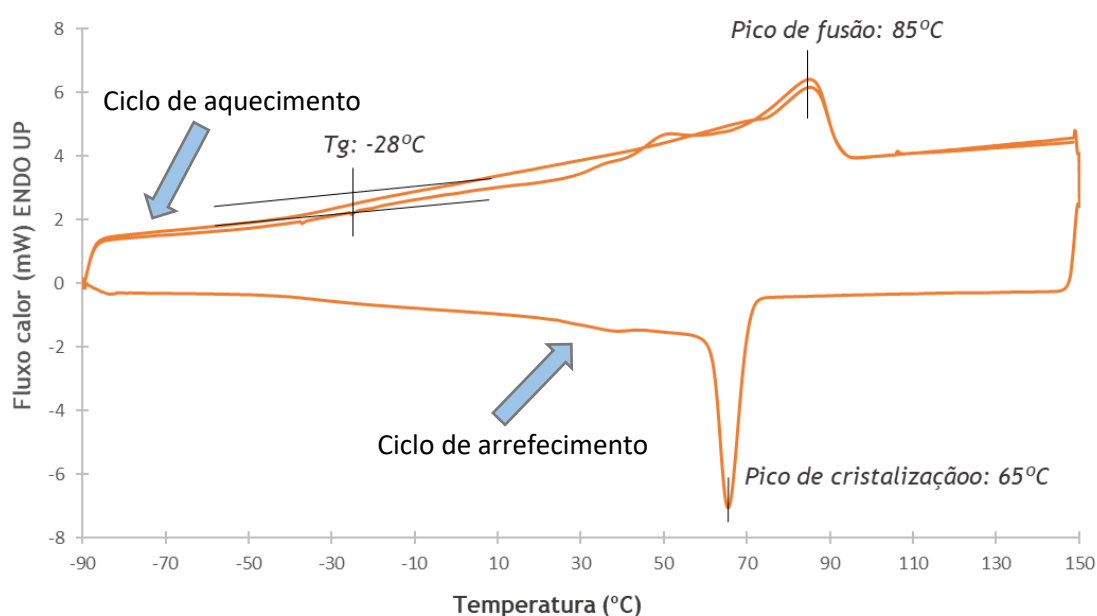


Figura 4.5: Curva DSC do polímero EVA.

Como se pode ver pelas curvas, existem variações de fluxo de calor significativas entre os cerca de 25 e os $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre estas temperaturas é visível um pico endotérmico a cerca de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pico de fusão) correspondente à temperatura de fusão do polímero, sendo esta temperatura semelhante à

temperatura de fusão indicada pelo fornecedor, cerca de 87 °C. Na curva de arrefecimento (curva inferior) é visível um pico exotérmico que ocorre por volta dos 65 °C e é referente à cristalização do polímero (pico de cristalização). Na bibliografia, as temperaturas referentes a estes picos são semelhantes aos valores experimentais obtidos [81, 82] .

Através da curva DSC também é possível obter a cristalinidade (X_c) da amostra de EVA [68], podendo esta ser calculada pela equação 4.1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \% \quad (4.1)$$

Onde ΔH_f^* representa a entalpia de fusão de um cristal puro do poli(etileno) (PE) linear e ΔH_f a entalpia de fusão do polímero EVA, respetivamente. O valor de ΔH_f^* para o PE é aproximadamente cerca de 293 J/g, de acordo com a bibliografia [67, 83, 84].

Pela análise DSC, obteve-se o valor da entalpia de fusão do EVA, cerca de 79 J/g, o que ao substituir na equação 4.1 dá uma cristalinidade X_c de cerca de 27 %. De referir que não existe qualquer indicação da cristalinidade do material por parte do fornecedor do mesmo, no entanto, em comparação com a bibliografia, alguns artigos referem valores de cristalinidade próximos de 18 % [68], outros indicam valores próximos dos 12 % para amostras de EVA com 18 % em peso de acetato de vinilo, enquanto que outros indicam valores de cristalinidade entre os 25 e os 30 % [66, 85]. No entanto, a cristalinidade do polímero é algo dependente do fornecedor e do seu modo de produção, variando a cristalinidade do polímero em função da quantidade de acetato de vinilo (a cristalinidade pode variar entre 6 a 60 %) [76].

4.2.2 Análise Termogravimétrica

Quanto à análise termogravimétrica, como se pode ver pela figura 4.6, a amostra não sofre nenhum tipo de decomposição até à temperatura de cerca de 310 °C, começando a perder massa a partir dessa mesma temperatura. O processo de decomposição térmica pode ser dividido em duas etapas, a primeira é atribuída à decomposição dos grupos de acetato de vinilo e acontece na gama

de temperaturas entre os 310 e os 430 °C (onde a amostra perde cerca de 20 % de massa). A segunda etapa, entre os 430 e os 500 °C, corresponde à degradação das cadeias de poli(etileno) verificando-se uma elevada diminuição de massa, sendo que à temperatura próxima de 500 °C o material perde cerca de 97 % da sua massa. Em suma, ocorre em primeiro lugar a degradação dos grupos de acetato de vinilo, e em segundo lugar a degradação da principal cadeia polimérica [86]. Os resultados obtidos assemelham-se aos referidos na literatura [9, 81, 87-89].

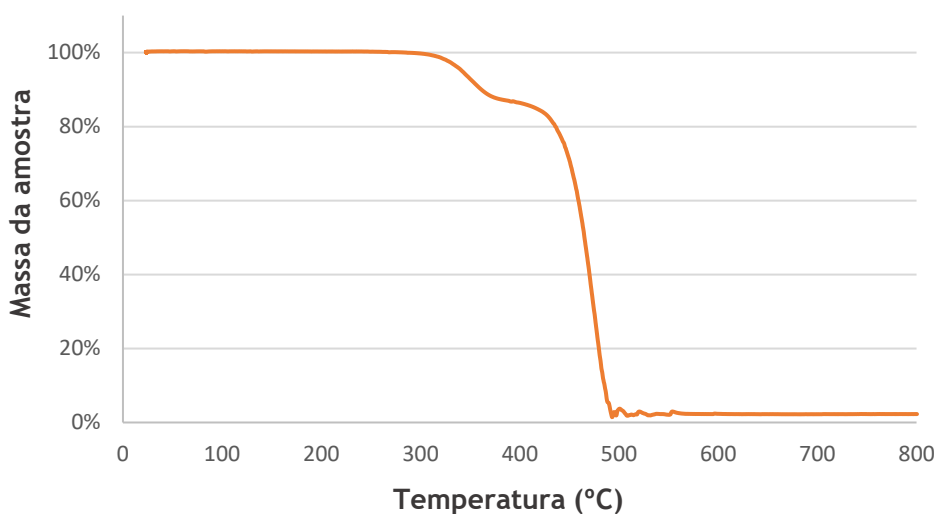


Figura 4.6: Curva ATG do polímero EVA.

4.2.3 Difração de raios-X

De acordo com o difratograma do polímero EVA apresentado na figura 4.7, este sugere a presença de uma estrutura maioritariamente amorfa, sendo os picos identificados resultantes da região cristalina do material, indicando assim a sua natureza semi-cristalina, que confirma os resultados anteriormente descritos e relativos ao cálculo da cristalinidade do polímero - cerca de 27 %. Os picos característicos do polímero EVA aparecem a cerca de 21,3 °, 23,7 ° e 36,2 °. Estes correspondem aos planos cristalinos ortorrômnicos (110), (200) e (020), respetivamente [9, 90].

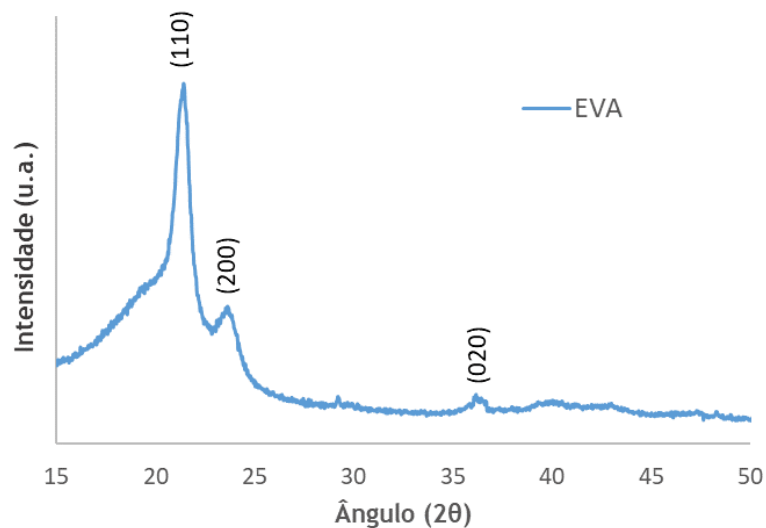


Figura 4.7: Difratoograma de raios-X do polímero EVA.

Comparando as amostras poliméricas de EVA com as amostras poliméricas de EVA que sofreram polarização por descarga por Corona (figura 4.8) pode ver-se que não há diferenças nos difratogramas, ou seja, a polarização por descarga por Corona e a temperatura utilizada no processo (50 °C) não influenciou a cristalinidade do polímero.

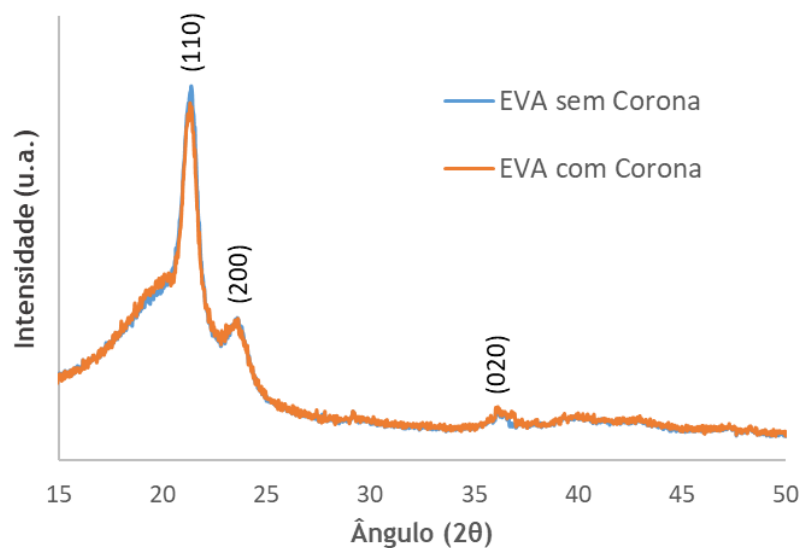


Figura 4.8: Difratoograma de raios-X do polímero EVA antes e após polarização por descarga elétrica por Corona.

4.3 Compósito EVA-BaTiO₃

Em relação ao compósito produzido, este consistiu num compósito com conectividade 0-3, uma vez que se dispersaram as partículas cerâmicas numa matriz polimérica.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Nas figuras 4.9 e 4.10 estão representadas as microestruturas da superfície de fratura dos compósitos EVA 40, EVA 50 e EVA 60. Tal como é possível ver na figura 4.9, o compósito EVA 40 - que possui já uma quantidade considerável de partículas cerâmicas - apresenta uma boa dispersão destas na matriz polimérica, estando as partículas cerâmicas aleatoriamente dispersas pela matriz, sendo bem visível o polímero a envolver as partículas de BaTiO₃. É também visível nestas micrografias que as partículas de BaTiO₃ são aglomerados de tamanho médio superior a 600 nm.



Figura 4.9: Micrografia MEV do compósito EVA 40.

Já nos compósitos com um alto teor de partículas cerâmicas (EVA 50 e EVA 60), o polímero não é tão visível uma vez que se trata de uma grande quantidade de partículas cerâmicas, no entanto, é possível ver as “pontes” de polímero existentes ligando e envolvendo as partículas cerâmicas (figura 4.10), confirmando a boa dispersão das partículas cerâmicas na matriz polimérica.

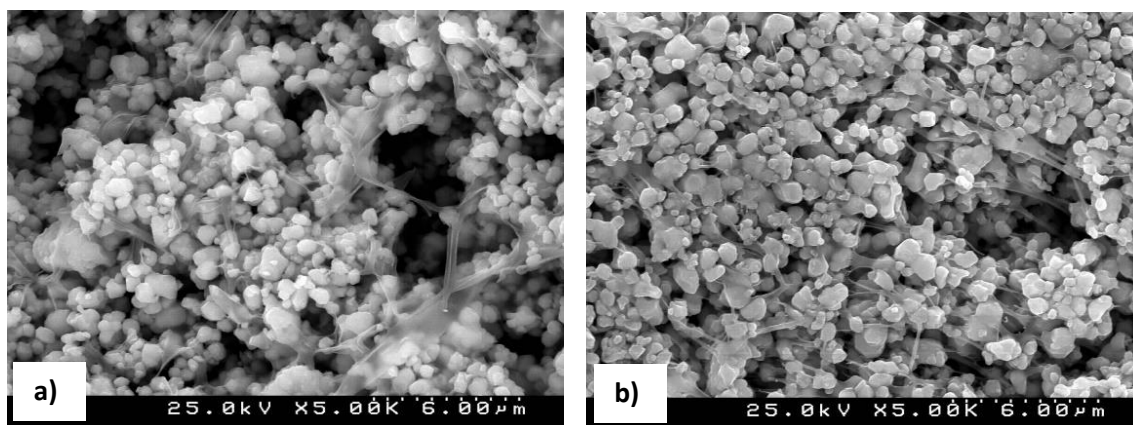


Figura 4.10: Micrografias MEV dos compósitos a) EVA 50 e b) EVA 60.

4.3.2 Difração de raios-X

A figura 4.11 representa os difratogramas raios-X do BaTiO_3 , do polímero EVA e do compósito EVA 10. No que diz respeito à cristalinidade do polímero EVA, esta diminui com a incorporação das partículas cerâmicas, sendo que no difratograma do compósito EVA 10 não estão presentes os picos referentes à parte cristalina do polímero EVA. Uma justificação possível pode ser o facto de as partículas de BaTiO_3 impedirem a mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode de forma eficiente romper a nucleação e o crescimento de cristais no compósito em comparação com o polímero EVA [9].

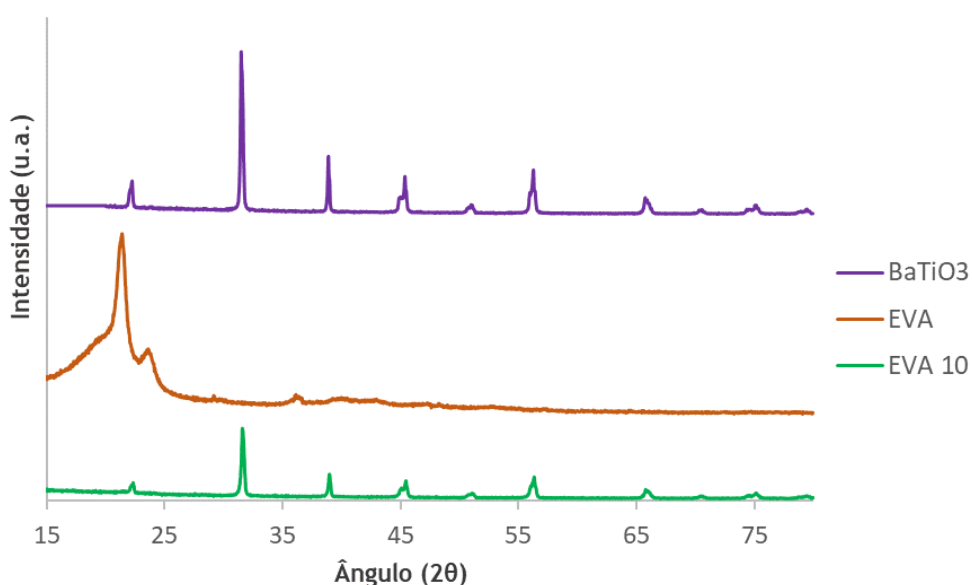


Figura 4.11: Difratogramas raios-X do BaTiO_3 , do polímero EVA e do compósito EVA 10.

De acordo com a bibliografia [88, 91, 92], a incorporação de partículas cerâmicas no polímero EVA não muda significativamente a sua cristalinidade, no entanto, isso só acontece por exemplo até cerca de 1 % em volume de partículas cerâmicas, verificando-se que à medida que se aumenta o teor cerâmico no compósito passa a existir um aumento da fase amorfa do polímero, uma vez que as partículas impedem a cristalização do polímero como referido anteriormente. No caso em estudo nesta dissertação, o compósito com menor teor de cerâmico possui 10 % vol BaTiO₃, ou seja, verifica-se uma eliminação da cristalinidade do polímero. Deste modo, poder-se-á assumir que a incorporação de partículas de BaTiO₃ provoca alterações na organização molecular do polímero tornando esta mais desorganizada, ou seja, mais amorfa [9, 91, 92]. Apesar de a cristalinidade do polímero EVA ser inibida, os compósitos apresentam cristalinidade devido à presença das partículas cerâmicas de BaTiO₃ [88], como se pode ver na figura 4.12. Pela visualização dos difratogramas referentes aos compósitos, verifica-se também, que a divisão do pico a cerca de $2\theta = 44-46^\circ$ representativa da fase tetragonal do BaTiO₃ se mantém, o que é importante pois assegura as propriedades piezoelétricas do cerâmico na matriz polimérica [9].

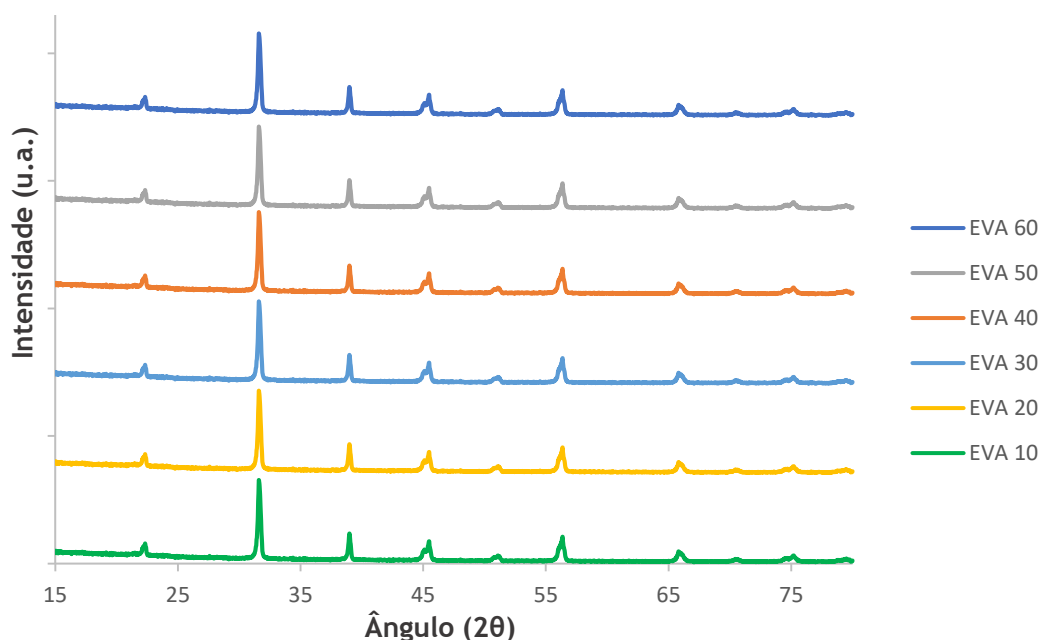


Figura 4.12: Difratogramas raios-X dos compósitos.

4.3.3 Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier

Uma vez que no processo Corona se utilizaram voltagens muito altas (7,5, 10 e 13 kV) é importante realizar as análises de FTIR para garantir a integridade dos compósitos produzidos, verificando se ocorre ou não a sua degradação. Como tal, realizou-se análise FTIR ao compósito EVA 40 antes e após polarização por descarga por Corona (a diferentes voltagens).

A figura 4.13 apresenta os espectros de FTIR obtidos. Os espectros apresentam os picos típicos característicos do grupo carbonilo (C=O) a 1737 cm^{-1} [9]. O alongamento do grupo C-O é dado pela banda de 1021 cm^{-1} , e a vibração do grupo acetato de vinilo foi registada a cerca de 1238 cm^{-1} . As bandas referentes ao alongamento ou estiramento assimétrico do grupo C-H do etileno a 2847 e 2915 cm^{-1} são intensas e estreitas, tendo mantido a sua posição no espectro FTIR nas amostras que sofreram polarização por descarga por Corona [84, 86, 93].

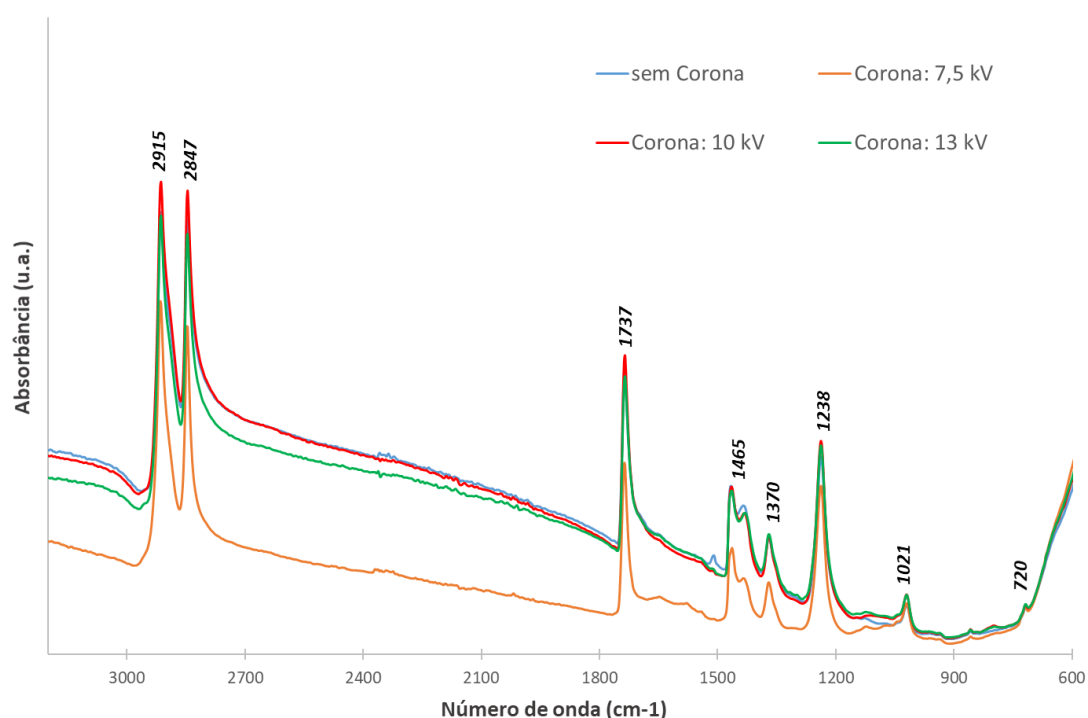


Figura 4.13: Espectros FTIR do compósito EVA 40 antes e após polarização por descarga por Corona a diferentes voltagens.

Comparando com a bibliografia [94] é possível ver que os espectros FTIR apresentam as bandas típicas do acetato de vinilo (1737 , 1021 e 1238 cm^{-1}) e

do etileno (2847, 2915, 1370, 1465 e 720 cm^{-1}). A análise destes espectros permite ainda constatar que não há alteração nos espectros dos compósitos com e sem polarização por Corona; pode assim dizer-se que a descarga por Corona não danifica os compósitos de EVA-BaTiO₃ nem leva à destruição dos seus grupos funcionais ou alteração das cadeias poliméricas.

Na figura 4.14 são visíveis os espectros FTIR do BaTiO₃, do polímero EVA e do compósito EVA 40. Comparando os espectros verifica-se que a inserção de partículas cerâmicas no polímero EVA não causa mudanças significativas no espectro referente ao compósito. Desta forma, pode-se constatar que não há nenhuma interação/ligação química entre o cerâmico (fase inorgânica) e o polímero (fase orgânica).

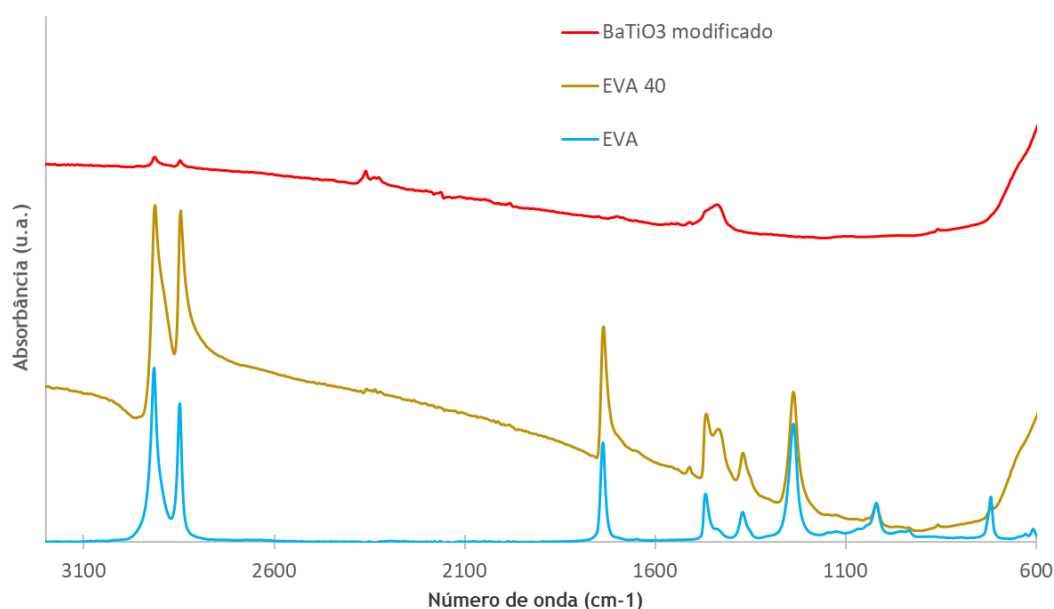


Figura 4.14: Espectros FTIR do BaTiO₃, do polímero EVA e do compósito EVA 40.

4.3.4 Coeficiente piezoelétrico d_{33}

Mediu-se o coeficiente piezoelétrico d_{33} de todas as amostras polarizadas por descarga por Corona à mesma temperatura e com a mesma duração (50 °C e 50 min), mas com diferentes voltagens de polarização, com o intuito de comparar e verificar qual a voltagem mais eficaz, ou seja, qual é que permitiria obter uma polarização mais próxima da saturação e, conseqüentemente, obter um coeficiente piezoelétrico o mais alto possível.

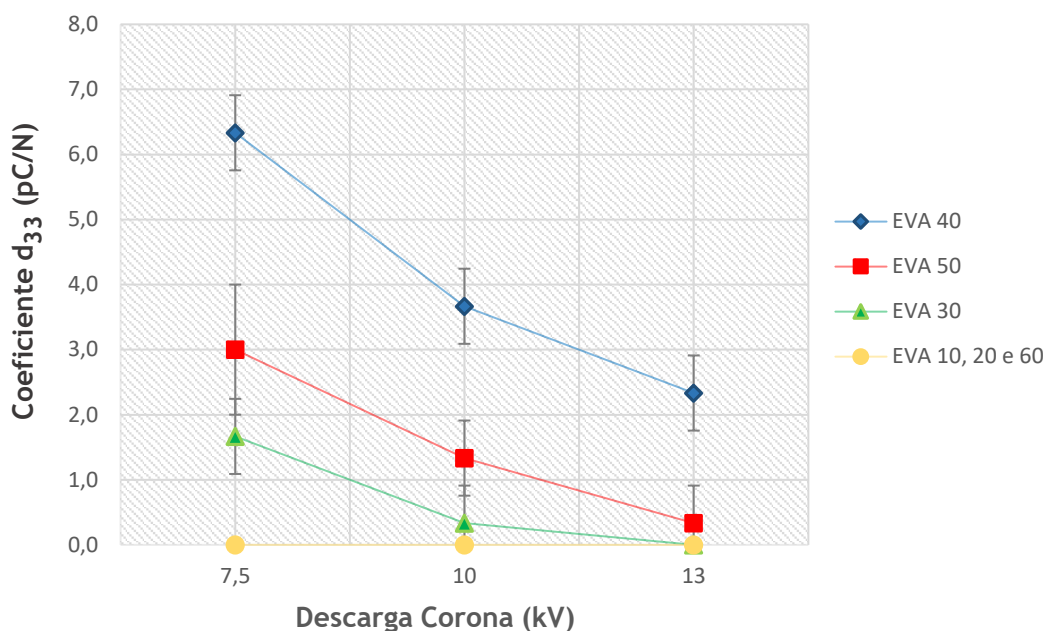


Figura 4.15: Variação do coeficiente d_{33} dos compósitos em função da voltagem aplicada na polarização por descarga por Corona.

No gráfico (figura 4.15) apresentam-se os valores do d_{33} dos compósitos em função da voltagem de polarização aplicada pela descarga por Corona.

Em relação aos materiais base, a amostra polimérica EVA não apresenta propriedades piezoelétricas, tendo por isso um $d_{33} = 0$ pC/N (independentemente da voltagem aplicada). Já o BaTiO₃ apresenta um valor considerável de d_{33} , cerca de $139,7 \pm 2,1$ pC/N.

Como se pode ver (figura 4.15), os compósitos EVA 10 e EVA 20 possuem um $d_{33} = 0$ pC/N, independentemente da voltagem aplicada. Isto pode indicar que estes compósitos não possuem partículas cerâmicas suficientes para que o conjunto apresente uma resposta piezoelétrica; os compósitos só começam a apresentar resposta piezoelétrica para um teor mínimo de 30 % vol BaTiO₃.

O compósito EVA 60, não apresenta resposta piezoelétrica apesar de possuir uma quantidade considerável de partículas cerâmicas. Neste caso e uma vez que se trata de uma grande quantidade de partículas cerâmicas existe a possibilidade de não se ter conseguido polarizar as partículas com os valores de diferença de potencial aplicados, ou seja, orientar os dipolos das mesmas, obtendo-se assim um valor nulo para o d_{33} . Esta tendência de decréscimo do valor de d_{33} é já visível para o compósito EVA 50, quando comparado com os outros compósitos.

Poderá isto querer dizer que seria necessário aumentar a diferença de potencial aplicada e/ou aumentar o tempo de polarização por descarga por Corona para que ocorresse a polarização destes compósitos.

A bibliografia [95] reporta que maiores frações de volume de BaTiO₃ levariam supostamente a um aumento das propriedades dielétrica e piezoelétrica, mas o que se verifica é uma redução quer na resistência elétrica quer nas propriedades elétricas do material (quando se verifica uma fração em volume excessiva).

Quanto aos compósitos restantes, estes apresentam resposta piezoelétrica, verificando-se um máximo de d_{33} para o compósito EVA 40. Verifica-se também uma tendência geral em todos os compósitos para se atingirem valores máximos de d_{33} quando se aplicam voltagens de 7,5 kV. Os melhores resultados, ou seja, os valores máximos de d_{33} no presente trabalho e nas presentes condições experimentais, foram obtidos para 40 % vol BaTiO₃ apresentando este um coeficiente d_{33} de cerca de $6,3 \pm 0,6$ pC/N para uma voltagem de 7,5 kV. O decréscimo generalizado do valor de d_{33} para todos os compósitos parece estar relacionado com o excesso de voltagem e como tal poderá estar relacionado com a aplicação de descarga elétrica externa excessiva levando a amostra compósita a sofrer falhas físicas que levam à rutura dielétrica do material; fenómeno este observado em outros compósitos poliméricos e descrito na literatura [32, 96].

Quanto à análise de dados estatística, verificou-se que para 95 % confiança, o valor do d_{33} varia estatisticamente, de forma significativa, com diferentes percentagens cerâmicas e com diferentes voltagens aplicadas.

4.3.5 Ensaio de molhabilidade (ângulos de contacto)

A figura 4.16 representa os ângulos de contacto da amostra polimérica e dos compósitos EVA-BaTiO₃, sendo possível observar os diferentes valores obtidos para as amostras que foram sujeitas à polarização por descarga por Corona e para as amostras que não foram sujeitas à polarização.

Como é possível observar, os ângulos de contacto das amostras que sofreram polarização por descarga por Corona diminuem, verificando-se assim

que estas amostras possuem uma superfície mais hidrofílica do que os compósitos que não sofreram a polarização Corona.

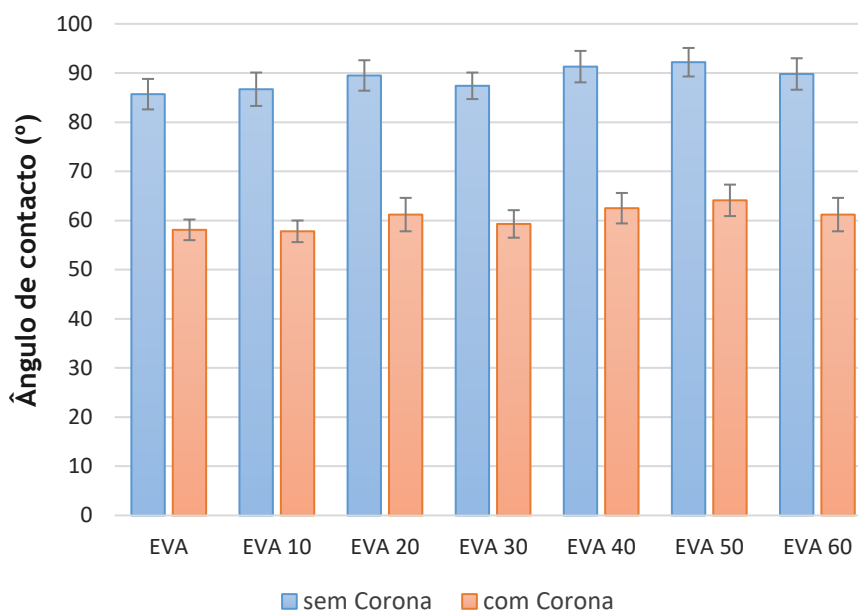


Figura 4.16: Ângulos de contacto da amostra polimérica e dos compósitos EVA-BaTiO₃ antes e após polarização por Corona.

Na literatura [94], é referido que no caso do polímero EVA é comum recorrer-se à polarização por descarga por Corona para modificar a sua superfície, uma vez que esta possui uma baixa energia superficial e como tal apresenta alguns problemas de adesão quando se pretende aderir revestimentos ao polímero, por exemplo. Para aumentar quer a adesão da superfície quer a molhabilidade do material, são efetuadas modificações de superfície como o tratamento por descarga por Corona, que representa um dos tratamentos mais utilizados a nível de produção industrial [94]. Este tratamento é usado para melhorar a molhabilidade e promover a adesão de filmes de EVA a alumínio e a outros polímeros, já que o aumento da energia superficial do EVA, após o tratamento, facilita a sua adesão a diferentes substratos [94].

De acordo com a bibliografia [94, 97, 98], amostras de EVA que são sujeitas a uma polarização Corona formam ligações O-H à superfície (que são hidrofílicas) ao invés de ligações hidrofóbicas C-H, resultando na redução da hidrofobicidade dos compósitos.

No entanto, a análise FTIR (realizada e descrita anteriormente) não foi capaz de detetar o sinal das bandas O-H (3640-3200 cm⁻¹). Apesar de os valores

típicos da gama de profundidade da análise FTIR-ATR variar entre 0,2 e 5 μm [99], a profundidade de penetração do feixe infravermelho nesta técnica pode ir até cerca de 10 μm . Deste modo, é possível assumir que não foi possível detetar as ligações hidrofílicas que se encontravam na superfície das amostras, devido ao reflexo da profundidade da análise.

Quanto à análise de dados estatística, verificou-se que para 95 % confiança, deve-se rejeitar estatisticamente a igualdade entre as amostras que sofreram polarização Corona e as amostras que não sofreram polarização Corona. Ou seja, o ângulo de contacto varia estatisticamente, de forma significativa, quando as amostras sofrem polarização Corona.

A variação entre os vários compósitos não é significativa, o que indica que se trata de um efeito relacionado com a matriz polimérica.

4.3.6 Massa volúmica das amostras

O polímero EVA apresenta uma massa volúmica de 0,94 g/cm^3 e o BaTiO_3 uma massa volúmica de 5,85 g/cm^3 (valores referidos pelos fornecedores). Na tabela 4.1 está representada a composição de cada amostra e respetiva massa volúmica.

Tabela 4.1: Massa volúmica dos compósitos EVA- BaTiO_3 preparados neste trabalho.

Compósito	Massa volúmica (g/cm^3)
EVA 10	$1,2057 \pm 0,0027$
EVA 20	$1,7192 \pm 0,0011$
EVA 30	$2,1001 \pm 0,0074$
EVA 40	$2,6603 \pm 0,0019$
EVA 50	$3,1198 \pm 0,0017$
EVA 60	$3,5309 \pm 0,0010$

Pela tabela 4.1 é possível verificar que há um aumento gradual do valor da massa volúmica com o aumento do volume de partículas cerâmicas nos compósitos, tal como seria de prever, uma vez que se está a aumentar a fase

cerâmica (mais densa). De acordo com a análise estatística efetuada, verificou-se que para 95 % confiança, a massa volúmica das amostras varia estatisticamente, de forma significativa, aumentando à medida que se aumenta a percentagem em volume de BaTiO₃.

4.3.7 Ensaios de absorção de água

Tal como referido anteriormente, os materiais utilizados em goteiras devem satisfazer uma série de requisitos, sendo a absorção de água um dos parâmetros mais importantes, uma vez que a goteira estará em contacto com a saliva. Como tal, há a necessidade de efetuar ensaios de absorção de água para verificar qual o comportamento dos compósitos produzidos neste trabalho.

No fim do ensaio de absorção de água, de todas as amostras foi removida a água superficial com papel e estas foram analisadas visualmente, não tendo sido observadas (a olho nu) alterações na aparência das amostras nem defeitos superficiais (fissuras) que poderiam ter sido causadas pela imersão das amostras no ambiente aquoso.

Na tabela 4.2 estão reportados os resultados destes ensaios, sendo a absorção de água dada pelo aumento de peso de cada amostra. Como é possível observar, à medida que a percentagem em volume da fase cerâmica aumenta, há também um aumento da absorção de água, sendo que a amostra polimérica sem adição de fase cerâmica apresenta o menor valor de absorção de água, e a amostra com maior quantidade de fase cerâmica o maior valor de absorção de água.

De referir que amostras com uma maior absorção de água denotam uma maior porosidade, e por sua vez, uma maior porosidade pode levar à rutura dielétrica para maiores voltagens ou campos elétricos. Aquando da avaliação do coeficiente piezoelétrico d_{33} , observou-se uma quebra nos valores para os compósitos EVA 50 e EVA 60. Com os valores obtidos no ensaio de absorção de água, pode-se assumir que estes compósitos apresentam uma maior porosidade, e, como tal, pode este facto ter levado à rutura dielétrica dos compósitos refletindo-se nos valores obtidos do d_{33} .

Tabela 4.2: Resultados da absorção de água do cerâmico BaTiO₃, do polímero EVA e dos compósitos EVA-BaTiO₃.

Amostra	Absorção de água (%)
BaTiO₃	6,795 ± 0,276
EVA	0,125 ± 0,141
EVA 10	0,316 ± 0,129
EVA 20	0,374 ± 0,138
EVA 30	0,455 ± 0,124
EVA 40	0,572 ± 0,163
EVA 50	1,498 ± 0,148
EVA 60	2,381 ± 0,192

A ANSI e a SAI estabeleceram um conjunto de diretrizes e requisitos mínimos onde se incluem propriedades como a absorção de água, e onde se indica que os materiais que são utilizados em goteiras devem ter no máximo - durante o ensaio de absorção de água - um aumento de 0,5 % do seu peso [56]. Tal só acontece para a amostra polimérica e para os compósitos com uma percentagem em volume de BaTiO₃ inferior a 40 %, tendo as restantes amostras falhado no teste.

Quanto à análise de dados estatística, verificou-se que para 95 % confiança, deve-se rejeitar a igualdade entre os compósitos com diferentes quantidades de cerâmico. Ou seja, os valores de absorção de água variam estatisticamente, de forma significativa, aumentando à medida que se aumenta também a percentagem em volume de BaTiO₃.

Contudo, é preciso considerar que uma goteira não estará em contacto permanente com um ambiente aquoso ou com a saliva, devendo o paciente lavar, limpar e colocar a secar a sua goteira após cada utilização.

De referir que se realizaram medições do coeficiente piezoelétrico d_{33} após absorção de água não tendo sido registadas diferenças significativas nos valores obtidos em comparação com os valores d_{33} obtidos anteriormente a este

ensaio, pelo que se conclui que a absorção de água não tem influência na polarização das amostras, não afetando por isso o coeficiente piezoelétrico d_{33} das mesmas.

Será importante em trabalhos futuros estudar qual o impacto da absorção de água nas propriedades mecânicas do material compósito utilizado, realizando, nomeadamente, ensaios de compressão, de choque ou de resistência ao rasgo antes e após absorção de água.

4.3.8 Campo elétrico gerado (resposta piezoelétrica)

Uma vez que apenas os compósitos EVA 30, EVA 40 e EVA 50 apresentavam coeficiente piezoelétrico d_{33} , só estes foram sujeitos ao ensaio de prova de conceito, ou seja, ao ensaio de prova de resposta piezoelétrica por aplicação de deformação. A este ensaio também se utilizaram apenas as amostras sujeitas à descarga por Corona de 7,5 kV, devido à maximização dos valores d_{33} para estas condições.

Na figura 4.17 estão representadas as curvas dos campos elétricos obtidos (em função do tempo) para cada um dos compósitos e os respetivos picos máximos obtidos. De uma forma sucinta, o que se sucedeu foi que os compósitos EVA-BaTiO₃ preparados neste trabalho quando sujeitos a um esforço ou deformação física, incluindo forças de compressão, geram um campo elétrico como resposta. Aquilo que se pode observar nas curvas é que quando não se aplica qualquer tipo de deformação ao material, este não apresenta campo elétrico associado, gerando, no entanto, um campo elétrico quando deformações físicas são induzidas nos compósitos. Os valores de campo elétrico gerado variam entre 6 e 15 V/mm. Como seria expectável, o compósito EVA 40 é o que apresenta o valor de campo elétrico mais elevado, perto dos 15 V/mm, uma vez que possui um maior valor de d_{33} , e o compósito EVA 30 apresenta o valor de campo elétrico mais baixo, perto dos 6 V/mm, uma vez que possui um valor de d_{33} mais baixo. Já o compósito EVA 50 apresenta um valor intermédio, cerca de 10 V/mm. Os valores obtidos são expectáveis e coerentes com o coeficiente piezoelétrico, ou seja, um compósito gera um campo elétrico tanto maior quanto maior for a sua resposta piezoelétrica (valor de d_{33}) e vice-versa.

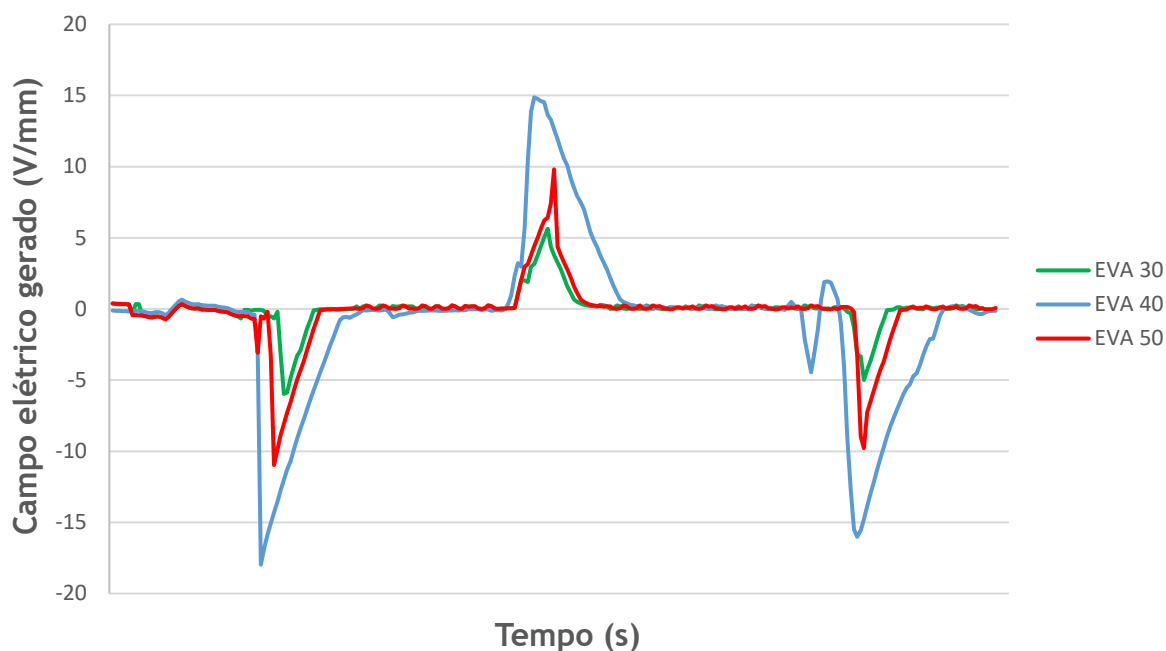


Figura 4.17: Curvas dos campos elétricos obtidos para os compósitos EVA 30, 40 e 50.

De acordo com a bibliografia [100], os fibroblastos gengivais humanos são os principais componentes celulares do tecido gengival e desempenham um papel central na cicatrização e reparação de tecidos lesionados. Em caso de danos desse mesmo tecido, é importante a migração e proliferação dos fibroblastos gengivais para manter a síntese e integridade dos tecidos de reparação. Quanto ao papel dos fibroblastos durante o processo de recuperação de lesões, estes são ativados, proliferam e migram para as áreas afetadas auxiliando na produção da matriz celular e na cicatrização da lesão. Durante o normal curso da cicatrização de feridas, os fibroblastos são expostos a campos elétricos endógenos que variam de 40 a 200 mV/mm, estimulação elétrica esta que influencia a migração e proliferação dos mesmos [101-104].

Deste modo, pode-se assumir que campos elétricos podem contribuir para a ativação de fibroblastos durante o processo de reparação da ferida. Em ensaios clínicos [105], a estimulação elétrica provou melhorar as respostas fibroproliferativas, levando a uma melhor cicatrização das feridas. Os resultados clínicos mostraram também que a estimulação elétrica é particularmente eficaz na promoção da cicatrização de feridas crônicas, onde os processos de cicatrização, incluindo a atividade de fibroblastos, são lentos ou paralisados. A estimulação elétrica pode reativar fibroblastos e outras

células promovendo a regeneração do tecido uma vez que campos elétricos de cerca de 0,01 e 0,15 V/mm são já suficientes para que haja migração e orientação de fibroblastos, respetivamente [106, 107].

Dado que há evidências da existência de campos elétricos endógenos em tecidos lesionados e na própria regeneração dos tecidos, assim como de uma maior migração de células em resposta a campos elétricos, pode-se constatar que uma estimulação elétrica pode oferecer uma eficaz melhoria no reparo e regeneração de tecidos [108].

Nestas circunstâncias será de esperar então que os campos elétricos obtidos com os compósitos processados neste trabalho, que sob ação de forças compressivas originem campos elétricos entre 6 e 15 V/mm conseguindo promover a regeneração gengival quando usados em goteiras e sob ação da pressão mandibular, uma vez que são valores mais altos do que os necessários para ocorrer a proliferação e migração dos fibroblastos gengivais. Todavia, será preciso efetuar, no futuro, ensaios *in vitro* e *in vivo* para confirmar se tal acontece e ainda validar o efeito da ordem de grandeza destes campos. Vale a pena aqui referir que estes resultados constituem uma parte muito relevante deste trabalho, já que constituem a prova de conceito inicial, ou seja, geração de campos elétricos por ação de pressão, que permitirá prosseguir para a fabricação de goteiras usando estes compósitos e a sua aplicação em pacientes.

Capítulo 5

Conclusões e trabalhos futuros

5. Conclusões

Fabricaram-se compósitos de matriz polimérica, com o copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)] (EVA) e com partículas de titanato de bário (BaTiO_3) que possuem propriedades piezoelétricas, com o objetivo de serem usadas na produção de goteiras terapêuticas para regeneração gengival.

Foram produzidos diferentes compósitos, nos quais se variou o teor da fase dispersa, neste caso BaTiO_3 (0, 10, 20, 40, 50 e 60 % em volume). Para a produção destes compósitos recorreu-se ao uso de um surfatante, neste caso o ácido esteárico, para melhorar a dispersão das partículas nanométricas de BaTiO_3 na matriz polimérica, controlando a sua aglomeração.

A massa volúmica e a absorção de água dos compósitos são tanto mais elevadas quanto maior a quantidade da fase dispersa. No entanto, apenas os compósitos com mais de 40 % vol de BaTiO_3 falham no ensaio de absorção de água de acordo com as normas da ANSI; todas as restantes amostras mostram um aumento de peso inferior a 0,5 %.

Os compósitos EVA 10, 20 e 60, com respetivamente 10, 20 e 60 % em volume de BaTiO_3 , apresentaram valor nulo para o coeficiente piezoelétrico (d_{33}) o que, no caso do compósito EVA 60, se relacionou com o aumento da porosidade aberta na amostra (maior absorção de água) à medida que o teor da fase dispersa aumenta. O d_{33} mais elevado, com um valor de $6,3 \pm 0,6$ pC/N foi encontrado pelo compósito EVA 40 para uma polarização por descarga por Corona de 7,5 kV. Verificou-se ainda que voltagens superiores, de 10 ou 13 kV originaram uma diminuição do d_{33} em quase todos os compósitos. No entanto, o uso de descarga por Corona não degrada o polímero, apenas torna as superfícies dos compósitos mais hidrofílicas.

Como prova final do conceito, e para testar o efeito piezoelétrico destes compósitos com a finalidade da sua aplicação na produção de goteiras terapêuticas para regeneração gengival, compósitos foram sujeitos a deformações mecânicas. Verificou-se que os compósitos quando sujeitos a forças de compressão geram campos elétricos que podem variar entre os 6 e os 15 V/mm, pelo que poderão vir a estimular os fibroblastos na regeneração do tecido gengival.

5.1 Trabalhos futuros

Relativamente a perspectivas futuras, propõe-se:

1. realização de outras condições de polarização por descarga por Corona, alterando a temperatura e/ou a duração da polarização para otimizar o processo;
2. ainda neste âmbito deverão ser “desenhados” estudos experimentais para relacionar a porosidade dos compósitos e sua relação com o teor das partículas cerâmicas e o comportamento à rutura dielétrica. Deverão ser efetuados estudos sistemáticos da caracterização da rutura dielétrica;
3. a produção de uma placa protótipo do compósito otimizado, submeter a referida placa ao processo de termoformação e obter assim o protótipo de uma goteira; após isso, deve-se voltar a medir o coeficiente piezoelétrico d_{33} e o campo elétrico gerado pela goteira, sendo crucial aferir se o material depois de termoformado mantém as suas propriedades piezoelétricas e elétricas;
4. caracterização mecânica sistemática dos compósitos produzidos (nomeadamente ensaios de flexão, de choque e de resistência ao rasgo), sua relação com a polarização, termoformação, ambiente (saliva, água, ácidos gástricos, etc) e envelhecimento;
5. realização de ensaios *in vitro* e *in vivo* para prova final de conceito e *benchmarking* com as atuais soluções.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

- [1] I. Xavier and R. Alves, "Enxerto de tecido conjuntivo tunelizado – a propósito de um caso clínico," *Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial*, vol. 56, no. 4, pp. 256-261, Out 2015.
- [2] A. P. Saadoun, "Current trends in gingival recession coverage--part I: the tunnel connective tissue graft," *Practical procedures & aesthetic dentistry : PPAD*, Article vol. 18, no. 7, pp. 433-438, Aug 2006.
- [3] F. S. Ribeiro, D. L. Zandim, A. E. F. Pontes, R. V. Mantovani, J. E. C. Sampaio, and E. Marcantonio, "Tunnel Technique With a Surgical Maneuver to Increase the Graft Extension: Case Report With a 3-Year Follow-Up," *Journal of Periodontology*, vol. 79, no. 4, pp. 753-758, Abr 2008.
- [4] I. Tsourounakis, C. Sweidan, A. A. Palaiologou, and P. Maney, "Coverage of Isolated, Severe Gingival Recession: A Modified Technique," *Clinical Advances in Periodontics*, vol. 4, no. 3, pp. 148-153, Aug 2014.
- [5] M. M. Kassab and R. E. Cohen, "The etiology and prevalence of gingival recession," *J Am Dent Assoc*, vol. 134, no. 2, pp. 220-225, Feb. 2003.
- [6] A. S. Jati, L. Z. Furquim, and A. Consolaro, "Gingival recession: its causes and types, and the importance of orthodontic treatment," *Dental Press Journal of Orthodontics*, vol. 21, no. 3, pp. 18-29, May 2016.
- [7] K. Amine, Y. El Amrani, S. Chemlali, and J. Kissa, "Alternatives to connective tissue graft in the treatment of localized gingival recessions: A systematic review," *Journal of Stomatology, Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 119, no. 1, pp. 25-32, Feb 2018.
- [8] C. Ribeiro, V. Sencadas, D. M. Correia, and S. Lanceros-Mendez, "Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 136, pp. 46-55, Dec. 2015.
- [9] R. Serra-Gómez, G. González-Gaitano, and J. González-Benito, "Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization," *Polymer Composites*, vol. 33, no. 9, pp. 1549-1556, 2012.
- [10] Xingyi Huang, Liyuan Xie, Pingkai Jiang, Genlin Wang, and F. Liu, "Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO₃ nanoparticles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 1-11, Oct. 2009.
- [11] A. Raman, "Physical Properties of Interest to Mechanical Engineering: Electrical Properties," in *Materials Selection and Applications in Mechanical Engineering*, Elsevier: Industrial Press, 2007, pp. 122-132.
- [12] K. Uchino, "The development of piezoelectric materials and the new perspective," in *Advanced Piezoelectric Materials - Science and Technology*, Elsevier: Woodhead Publishing, 2010, pp. 1-43.
- [13] N. More and G. Kapusetti, "Piezoelectric material - A promising approach for bone and cartilage regeneration," *Medical Hypotheses*, vol. 108, pp. 10-16, Oct. 2017.

- [14] A. Manbachi and R. Cobbold, "Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection," *Ultrasound*, vol. 19, no. 4, pp. 187-196, Nov. 2011.
- [15] F. R. Baxter, C. R. Bowen, I. G. Turner, and A. C. Dent, "Electrically active bioceramics: a review of interfacial responses," *Ann Biomed Eng*, vol. 38, no. 6, pp. 2079-2092, Jun. 2010.
- [16] L. APC International, *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*. 2002.
- [17] J. S. Wilson, "Pressure Sensors," in *Sensor Technology Handbook*, Elsevier: Elsevier, 2005, pp. 411-434.
- [18] S. O. R. Moheimani and A. J. Fleming, "Fundamentals of Piezoelectricity," in *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping*. London: Springer London, 2006, pp. 11-13.
- [19] S. R. Khaled, D. Sameoto, and S. Evoy, "A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers," *Smart Materials and Structures*, vol. 23, no. 3, Jan. 2014.
- [20] P. Vilarinho, *Functional Materials: Properties, Processing and Applications*. 2005, pp. 3 – 33.
- [21] P. Dineva, D. Gross, R. Müller, and T. Rangelov, "Piezoelectric Materials," in *Dynamic Fracture of Piezoelectric Materials: Solution of Time-Harmonic Problems via BIEM* Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 7-32.
- [22] A. Safari, R. K. Panda, and V. F. Janas, "Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications," *Key Engineering Materials*, vol. 122-124, pp. 35-70, 1996.
- [23] Y. Xu, "1 - Introduction: characteristics of ferroelectrics," in *Ferroelectric Materials and their Applications*, Y. Xu, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1991, pp. 1-36.
- [24] G. M. Sessler, "Poling and Properties of Polarization of Ferroelectric Polymers and Composites," *Key Engineering Materials*, vol. 92-93, pp. 249-274, Feb. 1994.
- [25] L. Prado, N. de Resende, R. Silva, S. Egues, and G. Salazar-Banda, "Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 103, pp. 12-20, 2016.
- [26] M. Hasan, H. Sugo, and E. Kisi, "Synthesis and thermionic properties of tungsten–barium titanate composites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 194, pp. 14-20, 2015.
- [27] H. Jiao, K. Zhao, L. Ma, T. Bian, Y. Ma, and Y. Tang, "Preparation, electrical property and periodic DFT calculation of barium titanate/hydroxyapatite rod-like nanocomposite materials," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 184-192, 2018.
- [28] S. Batra and M. Cakmak, "Ultra-capacitor flexible films with tailored dielectric constants using electric field assisted assembly of nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 7, no. 48, pp. 20571-83, Dec. 2015.
- [29] A. Ehterami, M. Kazemi, B. Nazari, P. Saraeian, and M. Azami, "Fabrication and characterization of highly porous barium titanate based scaffold coated by Gel/HA nanocomposite with high piezoelectric coefficient for bone tissue engineering applications," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 79, pp. 195-202, 2018.
- [30] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London and New York: Academic Press Inc, 1971.

- [31] L. Pardo, "5 - Piezoelectric ceramic materials for power ultrasonic transducers," in *Power Ultrasonics*. Oxford: Woodhead Publishing, 2015, pp. 101-125.
- [32] M. Radzi and K. S. Leong, "Investigation of the piezoelectric charge coefficient d_{33} of thick-film piezoelectric ceramics by varying poling and repoling conditions," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1660, no. 1, 2015.
- [33] José A. Giacometti, Sergei Fedosov, and M. M. Costa, "Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 29, no. 2, pp. 269-279, Jun. 1999.
- [34] R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. New York: OUP Oxford, 2005.
- [35] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, Feb 2008.
- [36] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, no. 5, pp. 525-536, May 1978.
- [37] T. Furukawa, K. Ishida, and E. Fukada, "Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 7, pp. 4904-4912, 1979.
- [38] S. Firmino Mendes *et al.*, "Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ composites," *Applied Physics A*, vol. 96, no. 4, pp. 1037-1037, September 2009.
- [39] T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarayana, and G. Prasad, "Piezoelectric polymer composite materials," *Current Science*, vol. 74, no. 11, pp. 967-976, 1998.
- [40] S. Gevorgian and A. Deleniv, "Ferroelectric Devices," in *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements* London: Springer London, 2009, pp. 175-223.
- [41] R. Gimenes, M. A. Zaghele, M. Bertolini, J. A. Varela, L. O. Coelho, and N. F. Silva, "Composites PVDF-TrFE/BT used as bioactive membranes for enhancing bone regeneration," in *Smart Structures and Materials*, 2004, vol. 5385, p. 9: SPIE.
- [42] J. Yao *et al.*, "Enhancement of dielectric constant and piezoelectric coefficient of ceramic-polymer composites by interface chelation," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 18, p. 2817, Mar. 2009.
- [43] M.-C. Cheung, H. L.-W. Chan, and C.-L. Choy, "Dielectric relaxation in barium titanate/polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene composites," *Ferroelectrics*, vol. 264, no. 1, pp. 63-68, Jan. 2001.
- [44] A. Bumann and U. Lotzmann, *Atlas de diagnóstico funcional y principios terapéuticos en odontología*. Barcelona: Masson 2009.
- [45] M. Amoric, *Gouttières orthodontiques & orthopédiques thermoformées*. Paris: Éditions S.I.D, 1993.
- [46] F. Unger, *Les gouttières occlusales et autres dispositifs interocclusaux*. Paris: Éditions CdP, 1997.
- [47] E. F. Wright, *Manual of Temporomandibular Disorders*. Iowa: Blackwell Munksgaard, 2006.

- [48] M. M. Ash and S. P. Ramfjord, *Manuel d'occlusion pratique*. Paris: Masson, 1990.
- [49] A. Joiner and W. Luo, "Tooth colour and whiteness: A review," *J Dent*, vol. 67, pp. 3-10, Dec 2017.
- [50] M. Slack, E. Swift, Jr., P. Rossouw, and C. Phillips, "Tooth whitening in the orthodontic practice: a survey of orthodontists," *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, vol. 143, no. 4 pp. 64-71, Apr 2013.
- [51] C. M. Carey, "Tooth whitening: what we now know," *J Evid Based Dent Pract*, vol. 14 pp. 70-76, Jun 2014.
- [52] E. Machado, "Confeção de diferentes protetores bucais para atletas profissionais de Boxe e respetiva avaliação," M.S. thesis, Faculdade de Medicina Dentária, Universidade do Porto, Porto, 2017.
- [53] D. Patrick, R. van Noort, and M. Found, "The influence of heat treatment on the impact performance of sports mouthguard materials," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 9, pp. 1423-1427, 2006.
- [54] N. Coto, R. Dias, R. Costa, T. Antoniazzi, and E. Carvalho, "Mechanical Behavior of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) Used for Fabrication of Mouthguards and Interocclusal Splints," *Braz Dent J*, vol. 18, no. 4, pp. 324-328, 2007.
- [55] O. McNair, T. Gould, S. Piland, and D. Savin, "Characterization of mouthguard materials: A comparison of a commercial material to a novel thiolene family," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 13, pp. 1-11, Jan. 2014.
- [56] T. Gould, S. Piland, J. Shin, C. Hoyle, and S. Nazarenko, "Characterization of mouthguard materials: Physical and mechanical properties of commercialized products," *Dental Materials*, vol. 25, pp. 771-780, 2009.
- [57] C. Duhaime, C. Whitmyer, R. Butler, and B. Kuban, "Comparison of forces transmitted through different EVA mouthguards," *Dental Traumatology*, vol. 22, no. 4, pp. 186-192, 2006.
- [58] B. Westerman, P. Stringfellow, and J. Eccleston, "EVA mouthguards: How thick should they be?," *Dental Traumatology*, vol. 18, pp. 24-27, 2002.
- [59] M. Clemente, A. Silva, A. Sousa, J. Gabriel, and J. Pinho, "Sports-related oro-facial injuries: which kind of mouthguard will be the most suitable to play safe?," *Portuguese Journal of Sport Sciences*, vol. 11, no. 2, pp. 597-600, 2011.
- [60] D. Tran, M. Cooke, and P. Newsome, "Laboratory evaluation of mouthguard material," *Dental Traumatology*, vol. 17, pp. 260-265, May 2001.
- [61] Y. Maeda, D. Kumamoto, K. Yagi, and K. Ikebe, "Effectiveness and fabrication of mouthguards," *Dental Traumatology*, vol. 25, no. 6, pp. 556-564, Jul. 2009.
- [62] M. Takahashi, K. Koide, and F. Mizuhashi, "Optimal heating conditions for forming a mouthguard using a circle tray: effect of different conditions on the thickness and fit of formed mouthguards," *J Prosthodont Res*, vol. 58, no. 3, pp. 171-176, Jul. 2014.
- [63] T. E. Gould, S. G. Piland, J. Shin, O. McNair, C. E. Hoyle, and S. Nazarenko, "Characterization of mouthguard materials: thermal properties of commercialized products," *Dent Mater*, vol. 25, no. 12, pp. 1593-602, Dec. 2009.
- [64] B. Westerman, P. Stringfellow, and J. Eccleston, "Beneficial effects of air inclusions on the performance of ethylene vinyl acetate (EVA) mouthguard material," *Br J Sports Med*, vol. 36, pp. 51-53, 2002.

- [65] B. Wei, "Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol. 5, no. 4, pp. 391-401, Nov. 2014.
- [66] C. Schneider, R. Langer, D. Loveday, and D. Hair, "Applications of ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) in drug delivery systems," *J Control Release*, vol. 262, pp. 284-295, Sep. 2017.
- [67] S. Gaidukovs, E. Zukulis, I. Bochkov, R. Vaivodiss, and G. Gaidukova, "Enhanced mechanical, conductivity, and dielectric characteristics of ethylene vinyl acetate copolymer composite filled with carbon nanotubes," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Oct. 2017.
- [68] X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin, and S. J. Chen, "Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents," *Express Polymer Letters*, vol. 2, no. 9, pp. 623-629, Jul. 2008.
- [69] M. P. Eidel'nant, F. I. Duntov, V. Kh. Krundel, and B. I. Sazm, "Electrical Properties Of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers," *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 15, no. 3, pp. 601-610, 1973.
- [70] H. Xingyi, X. Liyuan, H. Zhiwei, and J. Pingkai, "Influence of BaTiO₃ nanoparticles on dielectric, thermophysical and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer/BaTiO₃ microcomposites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, no. 2, pp. 375-383, May 2011.
- [71] Bill Westerman, P. M. Stringfellow, and J. A. Eccleston, "An improved mouthguard material," *Australian Dental Journal*, vol. 42, no. 3, pp. 189-191, 1997.
- [72] K. Sonoda, T. Hu, J. Juuti, Y. Moriya, and H. Jantunen, "Fabrication and properties of composites from BST and polypropylene-graft-poly(styrene-stat-divinylbenzene)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 2, pp. 381-384, Sep 2010.
- [73] S. Guan, H. Li, S. Zhao, and L. Guo, "The surface modification of BaTiO₃ and its effects on the microstructure and electrical properties of BaTiO₃/silicone rubber composites," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 22, no. 3, Feb. 2017.
- [74] J.J. Mathen, A.J. Augustine, J. Sebastian, J. Madhavan, and G. P. Joseph, "Synthesis and Characterization of Polyethylene Vinyl Acetate / ZnSe Nanocomposite," *Proceedings Of The International Conference Nanomaterials: Applications And Properties*, vol. 2, no. 3, Sep. 2013.
- [75] Suvendu Padhi, P. G. R. Achary, and N. C. Nayak, "Molecular transport behaviour of organic solvents through halloysite nanotubes filled ethylene–vinyl acetate copolymer," *Bull Mater Sci*, vol. 38, no. 4, pp. 925-933, Aug. 2015.
- [76] G. Wypych, "EVAC ethylene-vinyl acetate copolymer," in *Handbook of Polymers* Oxford: Elsevier, 2012, pp. 128-131.
- [77] *Standard test method for water absorption of plastics*, ASTM D 570, 1998 (2005).
- [78] E. Chávez, S. Fuentes, R. A. Zarate, and L. Padilla-Campos, "Structural analysis of nanocrystalline BaTiO₃," *Journal of Molecular Structure*, vol. 984, no. 1-3, pp. 131-136, Sep. 2010.
- [79] X. Zhu *et al.*, "Atomic-Scale Characterization of Barium Titanate Powders Formed by the Hydrothermal Process," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 3, pp. 1002-1008, 2008.

- [80] López M., Fourlaris G., Rand B., and R. F., "Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 7, pp. 1777-1786, 1999.
- [81] J. Dutta and K. Naskar, "Investigation of morphology, mechanical, dynamic mechanical and thermal behaviour of blends based on ethylene vinyl acetate (EVA) and thermoplastic polyurethane (TPU)," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 105, pp. 60831-60841, Oct. 2014.
- [82] F. H. Meng *et al.*, "Differential scanning calorimetry (DSC) and temperature-modulated DSC study of three mouthguard materials," *Dental Materials*, vol. 23, no. 12, pp. 1492-9, Dec. 2007.
- [83] M. Brogly, M. Nardin, and J. Schultz, "Effect of Vinylacetate Content on Crystallinity and Second-Order Transitions in Ethylene–Vinylacetate Copolymers," *John Wiley & Sons, Inc*, pp. 1903-1912, Oct. 1996.
- [84] N. Z. fTomić *et al.*, "Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 73, pp. 80-91, Nov. 2017.
- [85] M. F. Galikhanov, D. E. Temnov, A. A. Kozlov, A. A. Petrova, Y. A. Gorokhovatskii, and R. Y. Deberdeev, "Specific features of the electret effect in two-layer polymeric films," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 81, no. 1, pp. 86-90, 2011.
- [86] M. Pracella, M. M.-U. Haque, and V. Alvarez, "Compatibilization and Properties of EVA Copolymers Containing Surface-Functionalized Cellulose Microfibers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 295, no. 10, pp. 949-957, 2010.
- [87] H. Ardhyananta, H. Ismail, T. Takeichi, and H. Judawisastra, "Preparation and Properties of Ethylene Vinyl Acetate (EVA)/Organoclay/Compatibilizer Nanocomposites: Effects of Organoclay Loading and Methyl Ethyl Ketone," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, no. 12, pp. 1285-1293, 2006.
- [88] H. C. Bidsorkhi, M. Soheilmoghaddam, R. H. Pour, H. Adelnia, and Z. Mohamad, "Mechanical, thermal and flammability properties of ethylene-vinyl acetate (EVA)/sepiolite nanocomposites," *Polymer Testing*, vol. 37, pp. 117-122, Jun. 2014.
- [89] A. Sonia, K. P. Dasan, and J. Jayachandran, "Thermal characteristics of ethylene-co-vinyl acetate/cellulose microfibers composites," *Polymer Composites*, vol. 34, no. 5, pp. 616-625, 2013.
- [90] Y. Chen, H. Zou, M. Liang, and Y. Cao, "Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends," *Thermochimica Acta*, vol. 586, pp. 1-8, Apr. 2014.
- [91] A. Valentim, M. Tavares, and E. Silva, "Effect of adding TiO₂ to ethylene vinyl acetate copolymer on the latter's thermal properties and crystallinity," *Química Nova*, vol. 37, no. 2, pp. 255-259, 2014.
- [92] A. Valentim, M. Tavares, and E. Silva, "The Effect of the Nb₂O₅ Dispersion on Ethylene Vinyl Acetate to Obtain Ethylene Vinyl Acetate/Nb₂O₅ Nanostructured Materials," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, no. 6, pp. 4427-4432, 2013.
- [93] M. T. Ramesan, "Dynamic mechanical properties, magnetic and electrical behavior of iron oxide/ethylene vinyl acetate nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 35, no. 10, pp. 1989-1996, 2014.

- [94] Asunción Martínez-García, Ana Sánchez-Reche, Santiagogisbert-Soler, Carmen Jiménez, Rosa Maciá, and J. Martínez, "Treatment of EVA with corona discharge to improve its adhesion to polychloroprene adhesive," *J Adhesion Sci Technol*, vol. 17, no. 1, pp. 47-65, Sep. 2003.
- [95] Z. Wang *et al.*, "Effect of high aspect ratio filler on dielectric properties of polymer composites: a study on barium titanate fibers and graphene platelets," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, no. 3, pp. 960-967, 2012.
- [96] A. Ehterami, M. Kazemi, B. Nazari, P. Saraeian, and M. Azami, "Fabrication and characterization of highly porous barium titanate based scaffold coated by Gel/HA nanocomposite with high piezoelectric coefficient for bone tissue engineering applications," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 79, pp. 195-202, Mar. 2018.
- [97] Y. Zhu, M. Otsubo, and C. Honda, "Degradation of polymeric materials exposed to corona discharges," *Polymer Testing*, vol. 25, no. 3, pp. 313-317, Jan. 2006.
- [98] J. Izdebska and S. Thomas, "Corona Treatment," in *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications*. Oxford: Elsevier, 2015, p. 137.
- [99] H. P. Felgueiras *et al.*, "Octadecyl Chains Immobilized onto Hyaluronic Acid Coatings by Thiol-ene "Click Chemistry" Increase the Surface Antimicrobial Properties and Prevent Platelet Adhesion and Activation to Polyurethane," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 9, pp. 7979-7989, Mar. 2017.
- [100] J. Cao, T. Wang, Y. Pu, Z. Tang, and H. Meng, "Influence on proliferation and adhesion of human gingival fibroblasts from different titanium surface decontamination treatments: An in vitro study," *Archives of Oral Biology*, vol. 87, pp. 204-210, 2018.
- [101] C. Balbino, L. Pereira, and R. Curi, "Mecanismos envolvidos na cicatrização: uma revisão," *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 41, no. 1, pp. 27-51, 2005.
- [102] C. Giannopoulou and G. Cimasoni, "Functional characteristics of gingival and periodontal ligament fibroblasts," *J Dent Res*, vol. 75, no. 3, pp. 895-902, Mar. 1996.
- [103] I. L. k. Lee, M.-j. Lee, and H.-S. Jang, "The interrelationship between human gingival fibroblast differentiation and cultivating time," *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, vol. 10, no. 2, pp. 60-64, 2013.
- [104] T. Ara *et al.*, "Human gingival fibroblasts are critical in sustaining inflammation in periodontal disease," *J Periodontal Res*, vol. 44, no. 1, pp. 21-27, Feb. 2009.
- [105] J. Jennings, D. Chen, and D. Feldman, "Transcriptional response of dermal fibroblasts in direct current electric fields," *Bioelectromagnetics*, vol. 29, no. 5, pp. 394-405, Jul. 2008.
- [106] C. A. Erickson and R. Nuccitelli, "Embryonic fibroblast motility and orientation can be influenced by physiological electric fields," *J Cell Biol*, vol. 98, no. 1, pp. 296-307, Jan. 1984.
- [107] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Electrical stimulation: a novel tool for tissue engineering," *Tissue Eng Part B Rev*, vol. 19, no. 1, pp. 48-57, Feb. 2013.
- [108] E. Wang and M. Zhao, "Regulation of tissue repair and regeneration by electric fields," *Chinese Journal of Traumatology (English Edition)*, vol. 13, no. 1, pp. 55-61, Feb. 2010.