

COMPÓSITOS PIEZOELÉTRICOS À BASE DE SILICONE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Diana Patrícia da Cunha Teixeira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Orientador: Dra. Maria Ascensão Ferreira Silva Lopes

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-orientador: Dra. Maria Helena Figueira Vaz Fernandes

Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais
e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Porto, 25 de junho de 2018

<i>CANDIDATO</i>	Diana Patrícia da Cunha Teixeira	<i>CÓDIGO</i>	201304886
<i>TÍTULO</i>	Compósitos piezoelétricos à base de silicone para aplicações biomédicas		
<i>DATA</i>	23 de julho		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F106		
<i>JURI</i>	<i>PRESIDENTE</i>	Dr. Fernando Jorge Monteiro	DEMM/FEUP
	<i>ARGUENTE</i>	Dr. José Ramiro Fernandes	DF/UTAD
	<i>ORIENTADOR</i>	Dra. Maria Ascensão Ferreira Silva Lopes	DEMM/FEUP

AGRADECIMENTOS

Expresso o meu agradecimento a todas as pessoas e entidades que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

Dirijo as minhas primeiras palavras de agradecimento à professora Maria Ascensão Lopes, orientadora desta tese, pelos conhecimentos transmitidos, partilha, recursos disponibilizados e análise que tornaram possível este trabalho.

À professora Maria Helena Fernandes, co-orientadora neste trabalho, e à professora Paula Vilarinho dirijo uma grande palavra de apreço por toda a sua atenção, disponibilidade e palavras de entusiasmo que ajudaram à execução deste trabalho.

Agradeço ao grupo Eletroceramics pela disponibilidade e ajuda transmitida no decorrer desta dissertação.

Um obrigada à Adriana e Andreia por toda a ajuda que se revelou fundamental ao longo dos últimos meses.

Agradeço às Engenheiras Marta Ferro e Célia Miranda por toda a disponibilidade e dedicação no ensino das técnicas experimentais a utilizar.

Aos meus amigos, especialmente à Carla, Patrícia e ao Fred, o meu mais sincero obrigado pelo companheirismo que sempre demonstraram nesta etapa, bem como ao longo dos últimos anos.

Um grande obrigada ao Tiago pela ajuda, paciência e suporte inesgotáveis, e por me fazer sempre sorrir.

Por fim, um agradecimento muito especial à minha família, pais, Flávia e Carlitos, por todo o apoio, encorajamento e energia sempre demonstrada.

A todos, o meu agradecimento.

RESUMO

A aposta constante na melhoria da qualidade de vida humana, particularmente no ramo da saúde e da medicina, estimula o desenvolvimento de novas práticas e metodologias que resultam em novas soluções para patologias conhecidas. O objetivo deste estudo consiste na produção de compósitos piezoelétricos para aplicação na medicina dentária, nomeadamente para o fabrico de uma goteira terapêutica para o tratamento da recessão gengival.

A recessão gengival define-se como uma diminuição ou retração da porção gengival que recobre o dente, expondo desta forma a sua raiz. Esta patologia além do transtorno estético causado manifesta-se muitas vezes por sangramento assim como sensibilidade gengival. Atualmente os casos de maior gravidade detetados são tratados com recurso à enxertia gengival. Dada a frequência deste problema e as soluções existentes é proposto neste trabalho uma alternativa, que consiste na produção de um material com propriedades piezoelétricas. A goteira terapêutica piezoelétrica funcionará como intermediário, convertendo o esforço oclusal naturalmente exercido pelo paciente numa resposta elétrica que será entregue à gengiva do mesmo.

Investigaram-se neste trabalho algumas das variáveis de processamento de compósitos, nomeadamente, a dispersão de pós nanométricos e métodos de incorporação de partículas cerâmicas numa matriz polimérica. O método de dispersão num solvente revelou-se o mais eficaz para a obtenção de um produto final livre de aglomerados e superfícies irregulares. A polarização dos compósitos apenas se mostrou eficiente quando simultânea com o processo de cura, não causando degradação polimérica para voltagens de 5 kV. Os valores de campo elétrico obtido pelas amostras em situações de solicitação mecânica sugeriram o elevado potencial destes materiais no campo da regeneração de tecidos.

Palavras-chave: Piezoelectricidade; compósitos piezoelétricos; regeneração de tecidos.

ABSTRACT

The constant commitment to improving the quality of human life, particularly in the health and medicine fields, stimulates the development of new practices and methodologies that result in new solutions for known pathologies. The aim of this work is the production of piezoelectric composites for dental medicine application, namely for the manufacture of a therapeutic mouthguard for gingival recession treatment.

Gingival recession is defined as a decrease or retraction of the gingival portion that covers the tooth, thus exposing its root. This pathology, besides the aesthetic disorder it causes, is often manifested by bleeding as well as gingival sensitivity. Currently, the cases of great severity are treated with gingival grafting. Given the frequency of this problem and since the existing solutions are not entirely satisfactory, it is proposed in this work an alternative strategy, which consists of the development of a novel composite material with piezoelectric properties. The therapeutic mouthguard function will act as an intermediate, converting the occlusal effort naturally exerted by the patient into an electric response that will be delivered to the gum.

In this work some composite processing variables were investigated, namely the dispersion of nanometric powders and methods of incorporating ceramic particles into a polymer matrix. The solvent dispersion method proved to be the most effective for obtaining a final product free of agglomerates and irregular surfaces. The composites polarization was only efficient when simultaneous with the curing process, causing no polymer degradation for 5 kV voltages. In mechanical solicitation situations, the electric field values obtained by the samples suggested the high potential of these materials in the tissue regeneration context.

Keywords: Piezoelectricity; piezoelectric composites; tissue regeneration.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1. RECESSÃO GENGIVAL.....	4
1.1 Fibroastos gengivais.....	6
2. PIEZOELETRICIDADE	6
2.1 Efeito Piezoelétrico	6
2.2 Parâmetros piezoelétricos	7
2.2.1 Coeficiente de carga piezoelétrico (d)	8
2.2.2 Coeficiente de voltagem piezoelétrico (g).....	9
3. FERROELETRICIDADE	9
4. PIEZOELETRICIDADE NO CORPO HUMANO.....	11
4.1 Resposta celular à estimulação	12
4.1.1 Comportamento dos fibroblastos na presença de campo elétrico.....	12
5. MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS.....	13
5.1 Cerâmicos piezoelétricos	14
5.1.1 Titanato de bário (BaTiO ₃)	15
5.1.2 Polarização de cerâmicos do tipo <i>perovskite</i>	16
5.2 Polímeros piezoelétricos.....	18
5.3 Compósitos piezoelétricos	19
5.3.1 Conetividade.....	19
5.3.1.1 Compósitos 0-3	21
5.3.1.2 Compósitos 1-3	21
6. GOTEIRAS	21
6.1 Materiais poliméricos utilizados em goteiras	22
6.2 Principais requisitos de uma goteira.....	22
7. FORÇA APLICADA DURANTE O SONO.....	23
III. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
1. MATERIAIS	26
1.1 Titanato de bário (BaTiO ₃).....	26
1.2 Sylgard 184	26
1.3 Acetato de etilo.....	27
1.4 Ácido esteárico	27
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27

2.1	Análise do titanato de bário (BaTiO ₃).....	27
2.1.1	Análise de distribuição granulométrica	27
2.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	27
2.1.3	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	28
2.2	Modificação da superfície de BaTiO ₃ com ácido esteárico.....	28
2.2.1	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	28
2.2.2	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	29
2.2.3	Análise de distribuição granulométrica	29
2.3	Análise do sylgard 184	29
2.3.1	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	29
2.3.2	Análise Térmica Gravimétrica (ATG).....	30
2.4	Processamento das amostras de material base	30
2.4.1	Amostras de BaTiO ₃	30
2.4.2	Amostras sylgard 184.....	30
2.5	Processamento dos compósitos sylgard 184 - BaTiO ₃	31
2.5.1	Método de mistura manual.....	31
2.5.2	Método de dispersão em acetato de etilo	32
2.5.2.1	Polarização das amostras	33
2.5.3	Método de dispersão em acetato de etilo com cura e polarização simultânea	33
2.6	Caracterização dos compósitos.....	34
2.6.1	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	34
2.6.2	Coeficiente d ₃₃	34
2.6.3	Campo elétrico gerado por deformação aplicada	35
2.6.4	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..	35
2.6.5	Molhabilidade	36
2.6.6	Absorção de água	36
2.6.7	Massa específica.....	37
2.7	Análise estatística	37
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
1.	TITANATO DE BÁRIO (BaTiO ₃)	39
1.1	Análise de distribuição granulométrica.....	39
1.2	Difração de Raio-X (DRX)	39
1.3	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV).....	41
2.	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE BaTiO ₃ COM ÁCIDO ESTEÁRICO	41
2.1	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	42

2.2	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV).....	43
2.3	Análise de distribuição granulométrica.....	43
3.	SYLGARD 184.....	44
3.1	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	44
3.2	Análise Térmica Gravimétrica (ATG).....	45
4.	COMPÓSITOS SYLGARD 184 - BaTiO ₃	46
4.1	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV).....	46
4.2	Coeficiente d_{33}	48
4.3	Campo elétrico gerado por deformação aplicada.....	52
4.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.5	Molhabilidade.....	56
4.6	Absorção de água.....	58
4.7	Massa específica.....	60
V.	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	62
	BIBLIOGRAFIA.....	65
	ANEXO A.....	72
	ANEXO B.....	73
	ANEXO C.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática (adaptado): a) Gengiva saudável; b) Exemplo de recessão gengival [5].....	4
Figura 2.2 - Efeito piezoelétrico direto: círculos azuis representam as cargas positivas e círculos amarelos representam as cargas negativas (adaptado) [10].....	7
Figura 2.3 - Ilustração do comportamento piezoelétrico inverso (adaptado) [12]: b) Aplicação de campo elétrico com polaridade igual à do material; c) Aplicação de campo elétrico com polaridade oposta à do material.....	7
Figura 2.4 - Direção das forças que afetam um elemento piezoelétrico (adaptado) [10].....	8
Figura 2.5 - Polarização por campo elétrico aplicado: (a) comportamento paraelétrico; (b) comportamento ferroelétrico [16].....	10
Figura 2.6 - Estrutura típica da <i>perovskite</i> BaTiO ₃ (adaptado) [11]: a) Acima da temperatura de Curie, estrutura cúbica simples; b) Abaixo da temperatura de Curie, rede tetragonal (não centrossimétrica).....	15
Figura 2.7 - Efeito piezoelétrico na <i>perovskite</i> policristalina (adaptado) [13]: (a) Ausência de tensão e campo elétrico; (b) Aplicação de tensão; (c) Aplicação de um campo elétrico.....	17
Figura 2.8 - Esquema de conectividades para um compósito bifásico [14].....	20
Figura 3.1- Representação esquemática do procedimento experimental para a produção de compósitos.....	74
Figura 3.2 - Montagem utilizada na medição da voltagem gerada por deformação aplicada: a) Montagem da amostra, revestida nas superfícies por fita-cola de cobre e aplicação dos crocodilos; b) Representação dos resultados obtidos no equipamento de medição.....	35
Figura 3.3 - Representação esquemática da medição do ângulo de contacto.....	36
Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas de BaTiO ₃ fornecidas.....	39
Figura 4.2 - Espetros XRD de BaTiO ₃ fornecido a 25 °C e 80 °C.....	40
Figura 4.3 - Espetros XRD de BaTiO ₃ com ampliação para observação dos picos (002) e (200).....	40
Figura 4.4 A, B, C - Micrografias do pó BaTiO ₃ fornecido com diferentes ampliações....	41
Figura 4.5 - Comparação dos espectros FTIR do pó BaTiO ₃ fornecido e do pó BaTiO ₃ modificado pelo ácido esteárico.....	42
Figura 4.6 A, B - Micrografias do pó BaTiO ₃ modificado com ácido esteárico com diferentes ampliações.....	43

Figura 4.7 - Comparação da distribuição granulométrica entre o pó de BaTiO ₃ fornecido e o pó BaTiO ₃ modificado com ácido esteárico.....	44
Figura 4.8 - Curva de calorimetria diferencial de varrimento do sylgard 184.....	45
Figura 4.9 - Curva de análise termogravimétrica do sylgard 184.....	46
Figura 4.10 - Micrografias das superfícies de fratura de amostras com 30% em volume de BaTiO ₃ (A - Método convencional; B - Método de dispersão em acetato de etilo.)....	46
Figura 4.11 - Micrografias com diferentes ampliações das superfícies de fratura de amostras com com 30% de BaTiO ₃ , em volume,(A e B - Método convencional; C e D - Método de dispersão em acetato de etilo.).....	47
Figura 4.12 - Influência da % BaTiO ₃ (em volume), nos compósitos com cura e polarização simultânea e nos compósitos com cura na estufa e polarização posterior, no coeficiente piezoelétrico d ₃₃	48
Figura 4.13 - Influência da voltagem no compósito com 30% BaTiO ₃ , em volume, com cura e polarização simultânea no coeficiente piezoelétrico d ₃₃	50
Figura 4.14 - Influência da voltagem (kV) no coeficiente piezoelétrico d ₃₃ do sylgard 184.....	52
Figura 4.15 - Variação do campo elétrico nas amostras produzidas por deformação aplicada.....	53
Figura 4.16 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR do compósito com 30% BaTiO ₃ , em volume, com o compósito 30% BaTiO ₃ , em volume, após cura e polarização simultânea.....	54
Figura 4.17 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR de sylgard 184 com diferentes voltagens aplicadas no decorrer da polarização.....	56
Figura 4.18 - Comparação do ângulo de contacto entre amostras com e sem polarização.....	56
Figura 4.19 - Variação da percentagem de absorção de água em função da percentagem de BaTiO ₃ , em volume.....	58
Figura 4.20 - Variação da massa específica em função do teor de BaTiO ₃ , em volume...60	60
Figura 4.21 - Demonstração da flexibilidade dos compósitos com 20%, 30% e 40% de BaTiO ₃ , em volume.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Causas da recessão gengival (adaptado) [6].....	4
Tabela 2.2 - Coeficiente piezoelétrico de materiais naturais (adaptado) [1].....	11
Tabela 2.3 - Propriedades piezoelétricas de materiais piezoelétricos representativos (adaptado) [10].....	14
Tabela 2.4 - Propriedades piezoelétricas de polímeros comparativamente ao PZT (adaptado) [2,17].....	19
Tabela 2.5 - Compilação de vários estudos que reportam a dureza, resistência ao rasgo, resistência à tração e absorção de água de goteiras desportivas (adaptado) [43].....	72
Tabela 3.1 - Propriedades do sylgard 184 (adaptado) [62].....	73
Tabela 4.1 - Números de onda assinalados nos espetros da figura 4.16 e respetiva identificação.....	54

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	Absorção de água
AC	Ângulo de contacto
ANSI	American National Standards Institute
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
BaTiO ₃	Titanato de bário
CEE	Campo elétrico endógeno
d ₃₃	Coefficiente de carga piezoelétrico
DSC	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de Raios-X
E _c	Campo Coercivo
EVA	Copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)]
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
Kv	Quilovolt
MEC	Matriz extra celular
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PET	Potencial elétrico transepitelial
P _f	Peso da amostra húmida
P _i	Peso da amostra seca
PLGA	Ácido poli(lático-co-glicólico)
PLLA	Ácido poli(Llático)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
Ps	Polarização espontânea permanente
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
RTG	Regeneração tecidual guiada
SA	Ácido esteárico
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão

I. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Muitas das principais funções nas células e órgãos do corpo humano são controladas por sinais elétricos. No século XVIII, foi pela primeira vez descrito o uso de carga eletrostática para o tratamento de lesões na pele. Os efeitos dos campos e potenciais elétricos são distintos nas células, pequenos campos elétricos aplicados podem estimular, promovendo a movimentação e consequente regeneração de diferentes tipos de células, como células epidérmicas e epiteliais, e também fibras nervosas. Na medicina estes estímulos elétricos são amplamente utilizados em práticas ortopédicas, revelando resultados positivos na cicatrização de ligamentos *in vivo* [1].

Uma das estratégias utilizadas na engenharia de tecidos envolve o uso de *scaffolds* produzidos a partir de materiais naturais, ou de polímeros sintéticos que fornecem uma geometria 3D e suporte estrutural. Esta abordagem, amplamente praticada mostrou-se efetiva no reparo ou regeneração de tecidos. No entanto, verificou-se que para células e tecidos específicos, o comportamento ativo do material que constitui o *scaffold* pode ser aproveitado, proporcionando até mesmo os estímulos necessários para a regeneração adequada dos tecidos. Este facto deu origem ao desenvolvimento de materiais compósitos piezoelétricos para aplicações em engenharia de tecidos [1, 2].

A dissertação apresentada ocorreu em colaboração com a Universidade de Aveiro, nomeadamente com o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) e o Laboratório Associado, CICECO - Aveiro Materials Institute.

1.1 Objetivo

Dada a patologia em causa e tendo em conta os métodos de tratamento atualmente existentes e descritos na literatura é objetivo desta dissertação o fabrico de compósitos de silicone com inclusões cerâmicas piezoelétricas. Com finalidade de os integrar no fabrico de goteiras, criando desta forma uma solução alternativa de tratamento. Atualmente a regeneração de vários tecidos é atingida pela incorporação de *scaffolds*, implantes ou outro tipo de dispositivos piezoelétricos, dada a resposta positiva de vários tecidos do corpo humano na presença de estimulação elétrica. Desta forma a goteira deverá

compreender materiais que permitam a estimulação localizada, e tendo em conta a sua morfologia, *design*, bem como período de utilização, será permitido um tratamento menos doloroso ao paciente.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. RECESSÃO GENGIVAL

A recessão gengival é uma alteração comum que pode ser caracterizada pela diminuição da porção gengival que recobre o dente, expondo desta forma a sua raiz. Como se pode ver pela figura 2.1, existe uma retração da margem da gengiva da junção esmalte-cemento em direção à raiz do dente. A distância entre a a margem gengival e a junção esmalte-cemento determina a severidade da recessão. A recessão gengival está geralmente associada a uma perda de osso alveolar que suporta os dentes. Esta patologia pode ocorrer num só dente, como estender-se a vários simultaneamente (recessão gengival generalizada), podendo afetar tanto o maxilar superior como o inferior. Consoante a causa subjacente a este problema, este pode manifestar-se de forma mais ténue ou severa, sendo habitualmente um processo lento, porém progressivo [3-5].

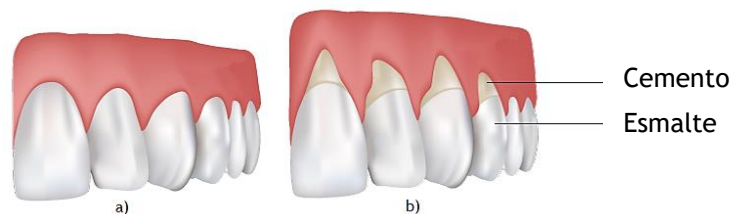


Figura 2.1 - Representação esquemática (adaptado): a) Gengiva saudável; b) Exemplo de recessão gengival [5].

A causa da recessão gengival é multifatorial, portanto um único fator pode não resultar necessariamente no desenvolvimento deste problema. Os fatores associados à recessão gengival são generalizadamente categorizados em dois tipos, fatores predisponentes ou fatores precipitantes. Os fatores predisponentes são principalmente variações de morfologia do desenvolvimento que podem impor um maior risco de recessão, ao passo que fatores precipitantes são hábitos ou condições de risco adquiridas, e encontram-se descritos na tabela 2.1 [4, 6].

Tabela 2.1 - Causas da recessão gengival (adaptado) [6].

Fatores predisponentes	Fatores precipitantes
1. Falta de osso alveolar	1. Traumatismo exercido pela escovagem
2. Gengivas de morfologia fina	2. Hábitos tabágicos
3. Mau posicionamento dentário	3. Doença periodontal
	4. Procedimentos odontológicos

A recessão gengival apresenta consequências ou sintomas facilmente visíveis que além do comprometimento estético causam desconforto no paciente, tais como sensibilidade dentária excessiva, sangramento, dor, maior espaço visível entre dentes ao nível da base, exposição da raiz dentária e mau hálito [6].

É uma condição dentária comum que afeta um grande número de pacientes. Estima-se que 23% dos adultos, entre 30 e 90 anos, nos Estados Unidos têm uma ou mais superfícies dentárias com 3 mm ou mais de recessão gengival. Sendo que a prevalência, extensão e gravidade da recessão gengival aumenta com a idade. Existem várias opções terapêuticas para o tratamento de recessões, dependendo das causas subjacentes e do estadió da doença. Em pacientes cujas ocorrências são pouco severas e determinadas por fatores precipitantes o tratamento pode ser simples, passando por melhorar a técnica de escovagem ou pela realização de uma destartarização. Os procedimentos de enxertia ou reposicionamento gengival são recurso em casos de maior gravidade. No reposicionamento gengival é utilizada gengiva adjacente à área retraída exposta e através de procedimentos médicos a raiz dentária é recoberta. Em situações mais graves, a solução passa por procedimentos de enxertia de tecidos moles, a gengiva é retirada de outros locais, como a zona do palato, e fixada através de sutura na área em tratamento. A prática destas técnicas além de proporcionar uma recuperação lenta e dolorosa não exclui a reincidência do problema [6].

Nos últimos anos a regeneração tecidual guiada (RTG) tem também sido umas das técnicas exploradas para o tratamento desta patologia. A técnica consiste num procedimento cirúrgico que visa a regeneração dos tecidos periodontais. A RTG envolve a colocação de uma barreira física biocompatível, membrana reabsorvível ou não reabsorvível, que é colocada cirurgicamente, de forma a recobrir e proteger o defeito ósseo, decorrente da evolução da patologia. Sendo expectável a regeneração tecidual do tecido conjuntivo e do tecido ósseo [7].

1.1 Fibroblastos gengivais

Os fibroblastos são um grupo heterogêneo de células com propriedades e funções distintas, responsáveis pela regulação do desenvolvimento de tecidos, organogênese e homeostasia. Os fibroblastos gengivais são considerados como uma potencial fonte de células pluripotentes para a regeneração periodontal. A regeneração periodontal pressupõe a formação de novo cemento radicular, novo ligamento periodontal e novo osso alveolar que previamente tinham sido perdidos por infecção [8, 9].

Os fibroblastos gengivais influenciam a migração de queratinócitos e desempenham um papel importante na cicatrização de feridas orais, um processo complexo que inclui a migração celular, ligação celular a vários componentes da matriz extracelular e a proliferação celular [8].

2. PIEZOELETRICIDADE

2.1 Efeito Piezoelétrico

A piezoelectricidade é uma propriedade de algumas classes de materiais cristalinos, definindo-se como uma interação eletromecânica linear num material que não tem centro de simetria. É explicada pelo fenómeno que ocorre quando a deformação do material resulta numa mudança na polarização elétrica (efeito piezoelétrico direto), as posições das cargas positivas e negativas no cristal são deslocadas umas em relação às outras, causando uma polarização da rede ou uma alteração intrínseca da polarização. A figura 2.2 apresenta uma simplificação 2D deste efeito. Na figura. 2.2 (A), a estrutura é totalmente simétrica, o centro de gravidade de todas as cargas positivas coincide com o das cargas negativas, o cristal é eletricamente neutro. Quando o cristal é comprimido na direção horizontal, (figura 2.2 (B)), o centro das cargas positivas desloca-se para baixo, resultando numa polarização diferente de zero. No caso de uma compressão vertical, (figura 2.2 (C)), o centro das cargas positivas desloca-se para cima, resultando também numa polarização diferente de zero, mas noutra direção. Esta mudança de cargas positivas em relação às negativas produz cargas opostas nas superfícies opostas do cristal [10, 11].

A figura 2.2 representa uma esquematização simplista do fenômeno piezoelétrico, uma vez que a estrutura do cristal, a adição de dopantes e outros tratamentos realizados ao material determinam substancialmente as propriedades piezoelétricas [10].

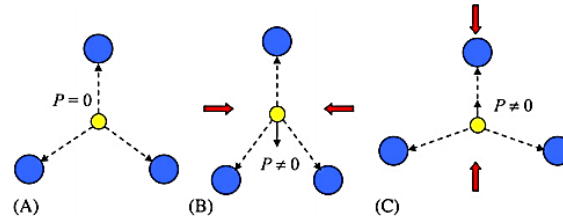


Figura 2.2 - Efeito piezoelétrico direto: círculos azuis representam as cargas positivas e círculos amarelos representam as cargas negativas (adaptado) [10].

O efeito piezoelétrico inverso ocorre quando o material é exposto a um campo elétrico e ocorre uma deformação provocada por uma mudança no momento dipolar (figura 2.3). A deformação experimentada pelo material é função da polaridade do campo (extensão ou contração) e é diretamente depende da força do campo [12].

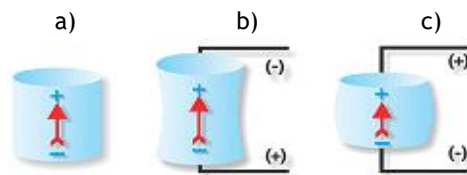


Figura 2.3 - Ilustração do comportamento piezoelétrico inverso (adaptado) [12]: b) Aplicação de campo elétrico com polaridade igual à do material; c) Aplicação de campo elétrico com polaridade oposta à do material.

2.2 Parâmetros piezoelétricos

O efeito piezoelétrico é anisotrópico e depende fortemente da direção de polarização. Os materiais piezoelétricos podem ser polarizados pela aplicação de campo elétrico ou de tensão. Para os materiais piezoelétricos lineares, a interação entre as variáveis elétricas e mecânicas pode ser descrita por relações lineares (ANSI/IEEE Standard 176-1987) [13]. Estabelecendo-se uma relação constitutiva entre as variáveis mecânicas e elétricas na forma tensorial:

$$D = d\sigma + \varepsilon^\sigma E \quad (\text{eq. 2.1})$$

$$S = S^E \sigma + dE \quad (\text{eq. 2.2})$$

A equação 2.1 (eq. 2.1) representa o efeito piezoelétrico direto, enquanto que a equação 2.2 (eq. 2.2) representa o efeito piezoelétrico inverso. D e S correspondem, respetivamente, à deslocação elétrica e à deformação e, σ à tensão, E ao campo elétrico, S^E à elasticidade do material e ε^σ à permitividade do material quando sujeito a uma tensão constante. O coeficiente d corresponde ao coeficiente de carga piezoelétrico. A constante dielétrica (ε) e o coeficiente piezoelétrico (d) descrevem as propriedades dos materiais. O que significa que as propriedades piezoelétricas são anisotrópicas, sendo os coeficientes ativos para d e ε determinados pela simetria de cristal. A orientação do elemento de medição cristalina é, portanto, crítica e determina as suas propriedades [11, 13].

Como um material piezoelétrico é anisotrópico, as constantes físicas relacionam tanto a direção da força mecânica ou elétrica aplicada, quanto as direções perpendiculares à força aplicada. Consequentemente, cada constante tem geralmente dois índices que indicam as direções das duas quantidades relacionadas, tensão e deformação. A direção de polarização positiva é geralmente feita para coincidir com o eixo Z de um sistema retangular de eixos X, Y e Z (figura 2.4).

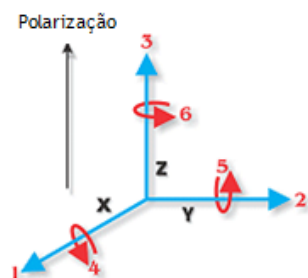


Figura 2.4 - Direção das forças que afetam um elemento piezoelétrico (adaptado) [12].

As direções X, Y ou Z são representadas pelos índices 1, 2 ou 3, respetivamente, e 4, 5 e 6 representam yz, zx e xy, e descrevem a tensão de corte que atua tangencialmente nas áreas que definem o sistema de coordenadas, respetivamente. As equações para determinar e relacionar os principais coeficientes piezoelétricos são seguidamente detalhadas [12].

2.2.1 Coeficiente de carga piezoelétrico (d)

O coeficiente de carga piezoelétrico, d , traduz a polarização gerada por unidade de tensão (σ) aplicada a um material piezoelétrico ou,

alternativamente, a deformação (S) experimentada por um material piezoelétrico, por unidade de campo elétrico aplicado. O primeiro índice de d indica a direção da polarização gerada no material quando o campo elétrico, E , é zero ou, alternativamente, a direção da força do campo aplicada. O segundo índice corresponde à direção da tensão aplicada ou à deformação induzida, respectivamente. O coeficiente encontra-se definido na equação 2.3 (eq. 2.3), e é habitualmente expresso em unidades de Coulomb por Newton (C/N) [11-14].

$$d_{ij} = \frac{k}{S E \epsilon \sigma} \quad (\text{eq. 2.3})$$

2.2.2 Coeficiente de voltagem piezoelétrico (g)

O coeficiente de voltagem piezoelétrica, g , define o campo elétrico desenvolvido por um material piezoelétrico por unidade de tensão aplicada ou, alternativamente, a deformação mecânica experimentada por um material piezoelétrico por unidade de deslocamento elétrico aplicado. O primeiro índice de g indica a direção do campo elétrico desenvolvido no material, ou a direção do deslocamento elétrico aplicado. O segundo índice corresponde à direção da tensão aplicada ou à deformação induzida, respectivamente. O coeficiente encontra-se definido na equação 2.4 (eq. 2.4), e é expresso em unidades de metro Volt por Newton (Vm/N) [12, 14].

$$g_{ij} = \frac{d}{\epsilon T} \quad (\text{eq. 2.4})$$

3. FERROELETRICIDADE

Propriedades dos materiais como a piroeletricidade, piezoeletricidade e ferroeletricidade estão relacionadas com a sua estrutura química e cristalina. Das trinta e duas classes de simetria diferentes em que os materiais cristalinos estão classificados, onze possuem um centro da simetria, sendo designados por centrossimétricas. As vinte e uma classes que não têm centro de simetria são designadas de não centrossimétricas. Das vinte e uma classes não centrossimétricas, vinte exibem propriedades piezoelétricas. Dessas classes, dez são polares, ou seja, mostram uma polarização espontânea sem aplicação

de tensão devido ao momento dipolar elétrico associado à sua célula unitária. As dez classes restantes são apolares, ou seja, não apresentam polarização espontânea [15].

Os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização elétrica permanente que pode ser alterada pela ação de um campo elétrico externo. Estes materiais inserem-se nos materiais dielétricos, apresentando propriedades piezoelétricas e piroelétricas [15].

A figura 2.5 (b) descreve graficamente o comportamento ferroelétrico durante a aplicação cíclica de um campo elétrico. À medida que o campo elétrico é aumentado, acima do valor crítico, campo coercivo (E_c), a polarização aumenta para um valor máximo. Este valor é relativamente mantido quando o campo elétrico é diminuído, de tal forma que quando o campo elétrico iguala zero, o material ferroelétrico retém uma polarização espontânea permanente (P_s). A P_s é a polarização máxima que o material atinge à medida os dipolos são orientados. Quando o campo elétrico é reduzido ($-E_c$), a polarização muda para um valor negativo elevado, que é mantido quando o campo elétrico é diminuído. Quando o campo elétrico é zero, a polarização espontânea permanente é $-P_s$. A alta histerese da curva percorrida durante um ciclo é resultado deste comportamento. O comportamento ferroelétrico pode ser explicado pela existência de dipolos internos alinhados que têm a sua direção comutada quando o campo elétrico é suficientemente forte. Os ligeiros declives horizontais observados na figura 2.5 (b) são devidos ao componente paraelétrico da polarização total [13, 16].

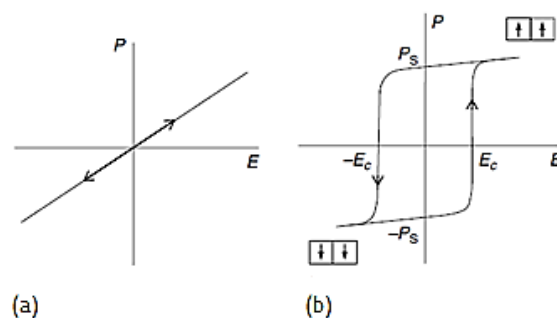


Figura 2.5 - Polarização por campo elétrico aplicado: (a) comportamento paraelétrico; (b) comportamento ferroelétrico [16].

4. PIEZOELETRICIDADE NO CORPO HUMANO

Em 1940, Archer Martin noticiou a primeira demonstração de piezoeletricidade biológica, quando detetou potenciais elétricos em lã encapsulada quando esta era comprimida por duas placas de latão; sendo o principal constituinte do cabelo e da lã a α -queratina, que possui uma estrutura espiral em α -hélice. A piezoeletricidade de tecidos é atribuída ao alinhamento compacto dessas α -hélices altamente ordenadas assim como à sua polarização permanente. A α -hélice é uma bobine estabilizada pelas ligações de hidrogénio, entre o hidrogénio de um grupo amina com o oxigénio de um grupo carbonilo. A estrutura helicoidal alinha repetidamente os dipolos dos aminoácidos e provoca uma polarização permanente significativa [17].

Em 1954, Yasuda e Eiichi Fukada relataram a piezoeletricidade do osso, e com os seus estudos concluíram que as células vivas não eram responsáveis pela resposta piezoelétrica, atribuindo o comportamento piezoelétrico do osso à aplicação de tensões de corte no colagénio. O colagénio possui também uma estrutura espiral composta por três hélices, denominada tripla hélice. Mais tarde, Tofail et al. demonstraram a piezoeletricidade da hidroxiapatite sinterizada, o que sugere que ao lado do colagénio, a hidroxiapatite também pode contribuir para a piezoeletricidade do osso [1, 2, 17, 18].

O estudo da piezoeletricidade de outros tecidos como o tendão, a dentina, o cimento e a cartilagem têm também sido relatados (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Coeficiente piezoelétrico de materiais naturais (adaptado) [1].

	Coeficiente piezoelétrico d (pC/N)
Osso	0.20
Tendão	2.00
Pele	0.20
Lã	0.10
Cimento	0.027
Dentina	0.028

4.1 Resposta celular à estimulação

Como foi abordado, nos materiais piezoelétricos a deformação resulta na mudança assimétrica de iões ou cargas, o que induz uma mudança na polarização elétrica e, portanto, é gerada voltagem. Para aplicações biomédicas, os materiais piezoelétricos permitem a entrega de um estímulo elétrico sem a necessidade de uma fonte de energia externa, proporcionando assim estimulação elétrica às células para promover a formação de tecidos. Após a deformação, as cargas superficiais induzidas pelo material piezoelétrico redistribuem as proteínas e iões extracelulares. As mudanças no potencial, agregação de espécies iônicas e adsorção de proteínas na superfície do material podem facilitar a interação do material com as células. Também pode ocorrer um influxo de iões nas células que pode promover o comportamento/função das células nos materiais piezoelétricos [17].

4.1.1 Comportamento dos fibroblastos na presença de campo elétrico

Os campos elétricos endógenos (CEE) no corpo humano desempenham vários papéis fisiológicos críticos, incluindo a ativação elétrica do sistema nervoso e dos músculos. O corpo humano também gera potencial elétrico transepitelial (PET), que varia entre 10 e 60 mV, em vários locais. O PET é ativo na cicatrização de feridas, promovendo a migração celular das extremidades do ferimento. A epiderme lesada é assim caracterizada por um curto-circuito PET que dá origem a um efluxo de corrente DC mensurável entre 1 e 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma densidade de corrente estimada de 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ até próximo da extremidade da lesão. Esta corrente corresponde a um CEE local relativamente estável entre 40 e 200 mV/mm. O CEE persiste até que a re-epitelialização completa da lesão seja alcançada [19].

O efeito benéfico do CEE é guiar a migração celular e o surgimento do nervo. Está também demonstrado que a proliferação celular rápida e descontrolada provoca mudanças significativas na carga da superfície celular, podendo originar problemas nefastos. O CEE também induz respostas angiogénicas em células endoteliais promovendo o alongamento celular e a migração direcional. Durante o processo de cicatrização de feridas cutâneas,

os fibroblastos, células epiteliais e células endoteliais estão ativamente envolvidos na produção de matriz extracelular (MEC), na re-epitelialização, e na angiogénese [19].

Como os CEE afetam as células epiteliais e endoteliais, e como essas células interagem intimamente com os fibroblastos, o efeito de CEE no comportamento dos fibroblastos é alvo de várias pesquisas. Um CEE de baixa intensidade leva a um alinhamento de fibroblastos numa direção perpendicular às linhas de campo elétrico aplicado. Os fibroblastos primários aumentam a taxa de migração quando expostos por 2 horas. Comparativamente a outras células, os fibroblastos requerem um tempo de exposição mais longo, superior a 2 horas, para CCE de baixa intensidade. Assim, ativar os fibroblastos dentro de um período de tempo mais curto (menos de 2 horas) requer uma intensidade de campo superior a 100 mV/mm [19].

Relativamente aos fibroblastos gengivais Ross [20] refere que a migração de fibroblastos gengivais ocorre para campos elétricos superiores a 10 V/cm, para valores inferiores ocorre apenas o seu alinhamento bem como alongamento. Os campos elétricos aplicados promovem a aceleração da migração celular, e desta forma potenciam uma resposta positiva na cicatrização pelo intermédio do comportamento dos fibroblastos.

5. MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

Os materiais piezoelétricos categorizam-se em cerâmicos, poliméricos e compósitos. Estes materiais podem ser divididos em naturais ou sintéticos, destacando-se no primeiro grupo, o cristal de quartzo e as substâncias orgânicas como a seda, madeira, dentina, osso e cabelo. Quando o efeito piezoelétrico foi descoberto em materiais naturais, pelos irmãos Curie, o quartzo tornou-se o mais conhecido, apresentando, no entanto, propriedades piezoelétricas estáveis mas bastante baixas, cerca de 2 pC/N, para o coeficiente de carga piezoelétrico d_{33} .

Em comparação com o quartzo, os materiais cerâmicos sintéticos têm propriedades piezoelétricas muito superiores (Tabela 2.3), variando entre 100 e valores superiores a 1000 pC/N para o coeficiente d_{33} [10, 14].

Em 1969, Kawai descobriu que alguns polímeros podem ser transformados em materiais piezoelétricos, sob condições particulares de polarização. O polímero piezoelétrico mais popular é o PVDF, poli(fluoreto de vinilideno), uma cadeia de unidades repetitivas de CH_2CF_2 . O PVDF é o polímero com melhores propriedades piezoelétricas, entre todos os polímeros conhecidos, apresentado valores 20-28 pC/N para o coeficiente d_{33} ; mais recentemente foram desenvolvidos os copolímeros piezoelétricos de PVDF, como por exemplo PVDF-TrFE (copolímero polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno), com melhor resposta piezoelétrica [10, 14].

Tabela 2.3 - Propriedades piezoelétricas de materiais piezoelétricos representativos (adaptado) [10].

Parâmetro	Quartzo	BaTiO ₃	PZT4	PVDF-TrFE
d_{33} (pC/N)	2,3	190	289	33
g_{33} (10^{-3}mV/N)	57,8	12,6	26,1	380
Temperatura de Curie (°C)		120	328	

5.1 Cerâmicos piezoelétricos

Os piezocerâmicos são uma escolha preferencial frequente devido à capacidade de se adaptarem para atender aos requisitos de um propósito específico, nomeadamente adaptações de composição, forma e dimensões. Além disso, estes materiais são fisicamente resistentes e quimicamente inertes, sendo o seu baixo custo de produção uma vantagem [15].

A maioria dos materiais piezoelétricos são cerâmicos, embora estes não sejam naturalmente piezoelétricos. Os materiais policristalinos possuem grãos aleatoriamente orientados. Conforme processados, estes são materiais isotrópicos e centrossimétricos e, portanto, não piezoelétricos. Os cerâmicos piezoelétricos são obtidos a partir de cristais ferroelétricos e necessitam de sofrer polarização para exibirem comportamento piezoelétrico [21].

Uma grande parte dos cerâmicos comerciais é baseada na estrutura do tipo *perovskite* ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) em solução sólida, uma vez que oferecem maior sensibilidade, e temperaturas de operação mais altas, em relação a outros cerâmicos piezoelétricos; sendo o produto mais conhecido o titanato zirconato

de chumbo (PZT), com fórmula química de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. O PZT e os materiais relacionados têm sido amplamente investigados devido à sua elevada constante dielétrica e excelentes propriedades piezoelétricas. O titanato de bário (BaTiO_3) pertence também ao grupo da *perovskite*, exibindo propriedades ferroelétricas e alta constante dielétrica [12, 13, 21].

5.1.1 Titanato de bário (BaTiO_3)

O titanato de bário foi o primeiro cerâmico piezoelétrico desenvolvido, e devido às suas propriedades é ainda amplamente utilizado. Possui um elevado fator de acoplamento, é mecânica e quimicamente estável, em relação a outros piezocerâmicos, possui uma ampla gama de temperaturas de operação, e é facilmente fabricado recorrendo a técnicas cerâmicas convencionais [16].

O comportamento ferroelétrico do BaTiO_3 está relacionado com a sua estrutura, do tipo *perovskite*, traduzida pela expressão ABO_3 . A *perovskite* pertence a uma família de óxidos cristalinos com relação metal/oxigênio de 2/3. A rede de *perovskite* mais simples tem a expressão X_mY_n , na qual os átomos de X ocupam os respectivos locais da célula unitária CCC, e os átomos de Y ocupam os interstícios octaédricos. Os átomos de X podem ser uma combinação de várias espécies, X_1 , X_2 , X_3 e outras. Considerando a *perovskite* de BaTiO_3 onde $\text{X}_1=\text{Ba}^{2+}$ e $\text{X}_2=\text{Ti}^{4+}$, enquanto $\text{Y}=\text{O}^{2-}$ (figura 2.6 a)). Na estrutura em rede, os cátions metálicos Ba^{2+} ocupam os vértices, o cátion metálico tetravalente Ti^{4+} está no centro, enquanto os aniões O^{2-} estão nas faces da estrutura. O tamanho do cátion Ba^{2+} afeta o tamanho geral da estrutura, uma vez que possui um maior tamanho comparativamente aos cátions Ti^{4+} . Este tipo de estruturas é denominado como centrossimétrico e com polarização zero.

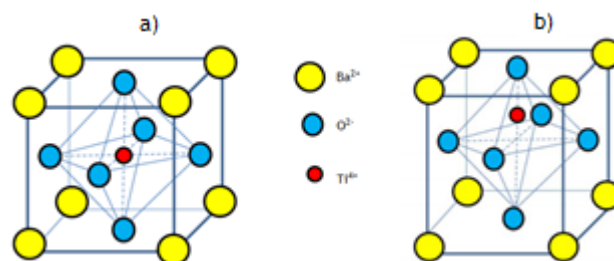


Figura 2.6 - Estrutura típica da *perovskite* BaTiO_3 (adaptado) [11]: a) Acima da temperatura de Curie, estrutura cúbica simples; b) Abaixo da temperatura de Curie, rede tetragonal (não centrossimétrica).

A estrutura do BaTiO₃ depende da temperatura, e este apresenta quatro estruturas, romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica. A estrutura cúbica é paraelétrica enquanto as tetragonal, ortorrômbica e romboédrica são de natureza ferroelétrica. Acima da sua temperatura de Curie (120 °C) possui estrutura cúbica, pertencente ao grupo *perovskite*, e abaixo desta temperatura torna-se tetragonal ferroelétrico. Esta transição é acompanhada por anomalias dielétricas, que sinalizam o início da ferroelectricidade e a substituição da estrutura centrossimétrica cúbica por uma estrutura polar [22]. Desta forma abaixo da temperatura de Curie, estes cristais assumem simetria tetragonal em que os cátions são deslocados para fora do centro, o que cria locais de carga positivos e negativos com dipolos elétricos que podem ser alternados para determinadas direções, pela aplicação de um campo elétrico, ou seja transforma-se numa estrutura não centrossimétrica com polarização de rede diferente de zero, como é mostrado na figura 2.6 b). No entanto, esta polarização espontânea que ocorre não é uniformemente alinhada na mesma direção pelo volume do material, uma vez que os domínios elétricos possuem orientação aleatória. Desta forma, as polarizações individuais anulam-se umas às outras, e a polarização da rede do cerâmico é zero, o que se traduz num material sem resposta piezoelétrica. Para induzir no cerâmico um comportamento piezoelétrico é necessária a sua polarização[13].

Nos últimos anos, o titanato de bário tornou-se um dos alvos de estudos biológicos e biomédicos. Os estudos mostraram que as nanopartículas de BaTiO₃ são biocompatíveis e podem estar em contacto com células sem induzir apoptose, nem afetar o metabolismo celular e a sua viabilidade [23].

5.1.2 Polarização de cerâmicos do tipo *perovskite*

Como referido, durante o processo de fabrico, a *perovskite* sofre uma transformação de fase passando do estado paraelétrico para o ferroelétrico. Esta transformação ocorre à medida que o material arrefece, abaixo da temperatura Curie. O cerâmico ferroelétrico resultante possui uma estrutura policristalina com domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (figura 2.7 (a)) [13].

Se os grãos forem grandes, podem existir domínios ferroelétricos mesmo no interior de cada grão. Devido à orientação aleatória dos domínios elétricos, as polarizações individuais anulam-se umas às outras, e a polarização da rede do cerâmico ferroelétrico é zero. Esta orientação aleatória pode ser transformada numa orientação preferencial através da polarização. Esta técnica alinha os domínios e fornece ao material piezocerâmico uma polarização da rede, uma vez que devido à ferroeletricidade dos grãos e à orientação da polarização espontânea em paralelo à direção do campo, é induzida uma simetria cilíndrica não centrossimétrica no cerâmico com um eixo preferencial.

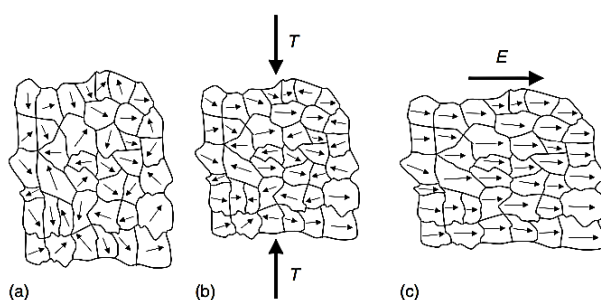


Figura 2.7 - Efeito piezoelétrico na *perovskite* policristalina (adaptado) [13]: (a) Ausência de tensão e campo elétrico; (b) Aplicação de tensão; (c) Aplicação de um campo elétrico.

Após a polarização o cerâmico ferroelétrico comporta-se de forma semelhante a um único cristal. Esta polarização é atingida a temperaturas elevadas na presença de um campo elétrico elevado. Uma vez que este tratamento resulta no alinhamento dos domínios cristalinos, este é bloqueado quando o piezocerâmico é arrefecido (polarização permanente). Durante o polarização, a orientação dos domínios piezoelétricos também induz uma deformação mecânica. Quando a piezocerâmico é arrefecido, esta deformação é também bloqueada (deformação permanente). A polarização é geralmente realizado num banho de óleo de silicone a temperatura elevada (próxima da temperatura de Curie) sob um campo elétrico [13, 21].

Após o polarização o cerâmico ferroelétrico responde à aplicação de um campo elétrico ou esforço mecânico com comportamento piezoelétrico. A aplicação subsequente de um campo elétrico ou de uma tensão mecânica afeta esse estado e altera a interação entre deformação mecânica e polarização [13, 21].

5.2 Polímeros piezoelétricos

De todos os grupos de polímeros, os polímeros eletroativos evidenciam-se por se deformarem mecânicamente pela aplicação de um estímulo elétrico. O fenômeno físico mais utilizado em aplicações de polímeros eletroativos é a piezoeletricidade, fenômeno que está presente num reduzido número de polímeros. Devido às características supracitadas, os polímeros piezoelétricos são ideais para aplicações em sensores e atuadores. Aplicações mais inovadoras incluem a produção de músculos artificiais, próteses inteligentes ou o estímulo do crescimento e diferenciação celular [24, 25].

Como referido anteriormente, este fenômeno, inicialmente descoberto em alguns tipos de cristais, foi mais tarde descoberto em polímeros como a poliamida-11, ácido poli(Llático) (PLLA), ácido poli(lático-co-glicólico) (PLGA) e o PVDF. Estes polímeros, apesar de apresentarem uma resposta piezoelétrica inferior, comparativamente aos cerâmicos, uma vez que o valor de coeficiente de carga (d) menor, dada a sua baixa permitividade o valor do coeficiente de voltagem piezoelétrico (g) é bastante superior, aos apresentados pelos cerâmicos, como é possível observar na tabela 2.3 [24-26].

Existem diferentes categorias de polímeros que podem ser consideradas piezoelétricas. Estas dividem-se em polímeros em massa, que possuem o mecanismo piezoelétrico através de sua estrutura molecular e do seu arranjo, e polímeros com carga anulada, polímeros nos quais vazios de gás são introduzidos e as superfícies são carregadas de forma a formar dipolos internos [27].

A polarização de polímeros é um processo de reorientação dos dipolos moleculares no volume de polímero através da aplicação de um campo elétrico elevado a temperatura elevada. Para sustentar o estado de orientação dos dipolos moleculares, o material é arrefecido na presença de um campo elétrico. Para diferentes polímeros piezoelétricos, o campo elétrico aplicado e relatado em vários estudos está na faixa de 5-100 MV/m, o que pode causar a degradação polimérica, a solução apontada consiste na polarização no interior de uma câmara de vácuo. Quanto à temperatura utilizada, esta não ultrapassa os 300 °C [27].

5.3 Compósitos piezoelétricos

Os compósitos piezoelétricos compostos por uma matriz polimérica com partículas cerâmicas piezoelétricas são materiais promissores devido às suas excelentes propriedades customizáveis. Estes materiais fornecem uma resposta piezoelétrica maior que os polímeros piezoelétricos convencionais, associada à baixa densidade e alta flexibilidade. No entanto, nos compósitos piezoelétricos de matriz polimérica, a polarização é difícil de executar, devido ao grande desajuste nas constantes dielétricas entre a matriz polimérica e as inclusões cerâmicas piezoelétricas. As baixas constantes dielétricas do polímero dificultam a forma como o campo elétrico aplicado atinge adequadamente as inclusões piezoelétricas (Tabela 2.4). Uma forma de superar esta questão consiste na dispersão de nanotubos de carbono de parede única que aumentam significativamente as constantes dielétricas na matriz polimérica formando um compósito com três fases. No entanto, como referido na bibliografia [28] as inclusões piezoelétricas restringirão a dispersão dos nanotubos, resultando numa aglomeração de alta densidade de nanotubos de carbono que formam uma região de interfase circular em torno das inclusões piezoelétricas [13, 14, 29, 30].

Tabela 2.4 - Propriedades piezoelétricas de polímeros comparativamente ao PZT (adaptado) [2, 17].

Polímero	Constante dielétrica (kHz, 25 °C)	Coefficiente piezoelétrico d (pC/N)
PLLA	3 - 4	9,82
PVDF	6 - 12	24 - 28
PVDF-TrFE	18	33
Poliamida-11	5	4
PZT	> 300	225-590

5.3.1 Conetividade

A geometria de compósitos bifásicos pode ser classificada de acordo com a conetividade, ou seja, pela forma como as fases se relacionam entre si, (1, 2 ou 3 dimensões). Newnham et al. introduziu o conceito de conetividade para classificar as várias estruturas compósitas poliméricas. Considerando um

compósito bifásico, a conectividade de cada fase é identificada, por exemplo, se uma fase é auto-conetada em todas as direções x , y e z , é designada por '3'; se uma fase é auto-conetada apenas na direção z , é designada por '1'. Um compósito bifásico é identificado com esta notação, m e n , onde m representa a conectividade da fase ativa inativa e n representa a da fase ativa. Em geral, existem 10 tipos de compósitos bifásicos, 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 e 3-3, como ilustrado na figura 2.8 (destaque para as duas configurações diferentes para 2-3 e 3-3) [13, 14, 29].

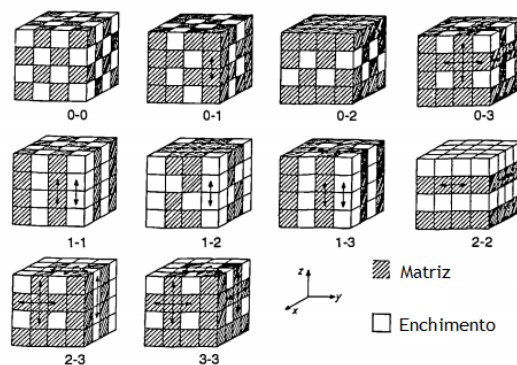


Figura 2.8 - Esquema de conectividades para um compósito bifásico [14].

Como se pode observar na figura 2.8 o compósito 0-3 é o de mais fácil processamento, uma vez que existe uma dispersão aleatória na matriz [14].

O conceito de conectividade é fundamental para o entendimento das interações eletromecânicas entre os diferentes componentes de um compósito piezoelétrico, da distribuição dos campos internos e dos resultados obtidos para os compósitos com uma determinada conectividade. Nestes materiais a conectividade influencia fortemente tanto a resposta piezoelétrica como o acoplamento mecânico destes. Muitos compósitos de matriz polimérica são fabricados com o intuito de melhorar as propriedades piezoelétricas. Em todos casos, a constante dielétrica da fase piezoelétrica diminui com a introdução da fase polimérica, no entanto procura-se encontrar a melhor combinação possível das melhores propriedades de ambos os materiais, uma vez que a densidade, porosidade, tamanho de grão e polarização necessária determinarão essas propriedades [13, 14, 29].

A percolação de grãos cerâmicos dentro de um compósito constitui uma ajuda na polarização, uma vez que se estabelece um fluxo elétrico contínuo

através dos grãos ferroelétricos. A teoria da percolação é a teoria mais utilizada para explicar como as propriedades de um compósito são alteradas pela variação do volume da fase de preenchimento usada [31].

5.3.1.1 Compósitos 0-3

Algumas das tentativas iniciais para fabricar compósitos 0-3, constituídos por uma matriz polimérica (epóxi) carregada com partículas cerâmicas de PZT, foram realizadas por Furukawa. O estudo consistiu na preparação de um filme fino de PZT-epóxi (200 μm de espessura), usando partículas cerâmicas com diâmetros médios entre 0,2 e 2 mm até 23% de volume. Pela aplicação de um campo elétrico de 12 MV/m (polarização), foi encontrado um coeficiente piezoelétrico d_{31} igual a $0,55 \times 10^{-12}\text{C/N}$ [29].

A polarização de compósitos 0-3 é considerada a maior dificuldade. Esta ineficiência é devida à distribuição do fluxo elétrico não afetar eficientemente os grãos cerâmicos, uma vez que apresentam menor resistividade e maior permissividade, em relação aos polímeros. Assim, quando se aplica um campo elétrico externo para polarizar uma amostra, a maior parte deste é perdido através da matriz polimérica [32].

5.3.1.2 Compósitos 1-3

O fabrico de compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3 é objeto de numerosos estudos, uma vez que apresentam o melhor desempenho piezoelétrico comparativamente a outro tipo de compósitos. Consistem em fibras piezocerâmicas alinhadas paralelamente dentro de uma matriz polimérica tridimensional. No entanto, estes materiais apresentam um custo de fabrico significativamente superior. A principal aplicação destes materiais concentra-se na área da biomédica [13, 14].

6. GOTEIRAS

Como objetivo final deste trabalho pretende-se o fabrico de uma goteira terapêutica, que consiste num dispositivo removível. Este dispositivo recorrentemente usado na medicina dentária, é na generalidade das situações produzido em resina acrílica, incolor, de polimerização a frio ou a quente,

sendo que deve recobrir as faces oclusais e bordos incisais dos dentes. Nesta abordagem pretende-se a elaboração de um produto semelhante, considerando, no entanto, uma diferente funcionalidade, e desse modo o *design* assim como o material utilizado será diferente. Desta forma é essencial conhecer os requisitos de uma goteira padrão, assim como os diferentes materiais comumente usados.

6.1 Materiais poliméricos utilizados em goteiras

Os polímeros mais utilizados em aplicações médicas designam-se de não degradáveis, e no fabrico de goteiras é frequente o uso de poli(metilmacrilato) (PMMA), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), copolímero poli[(etileno)-co-(acetato de vinilo)] (EVA) e silicone [33, 34].

Dentro da comunidade dentária o polímero EVA é o material mais comum usado para o fabrico comercial e customizado; o uso generalizado de EVA é função da disponibilidade comercial, facilidade de processamento e propriedades mecânicas adequadas [35, 36].

O silicone PDMS (poli (dimetilsiloxano), é também amplamente utilizado em aplicações biomédicas como implantes, biosensores, encapsulantes, cateteres e lentes de contacto. O seu uso é impulsionado pelas suas características atrativas tais como, biocompatibilidade, comportamento hidrofóbico, baixa tensão superficial, alta estabilidade térmica, baixa toxicidade, transparência óptica, propriedades elastoméricas, permeabilidade a gases, baixa absorção de água, facilidade e baixos custos de fabricação. Entre outros fatores como o tempo e temperatura, a rigidez do silicone depende da quantidade de agente de reticulação usado [34, 37, 38].

6.2 Principais requisitos de uma goteira

Para que as goteiras sejam eficazes, os materiais comercialmente disponíveis para fabricar estes dispositivos devem possuir as propriedades físicas e mecânicas apropriadas. Relativamente às goteiras usadas no âmbito desportivo, a American National Standards Institute (ANSI) e a Standards Australia International estabeleceram um conjunto de padrões mínimos que incluem as seguintes propriedades gerais, dureza, absorção de água, resistência

ao rasgo e resistência ao impacto. Apesar da maioria dos estudos apresentarem dados relativos às goteiras para práticas desportivas é possível fazer analogias com as propriedades finais requeridas para o dispositivo pretendido, uma vez que as goteiras serão similares e conseqüentemente as suas propriedades também [39-42]. A capacidade protetora das goteiras é geralmente avaliada pelos parâmetros de capacidade de absorção de choque, dureza e rigidez. A resistência à tração e a resistência ao rasgo padronizam a resistência ao desgaste do material, o que é importante uma vez que as goteiras estão sujeitas a “mastigação”. Por sua vez, o parâmetro de absorção de água é importante para indicar a estabilidade do material num ambiente aquoso (boca), uma vez que goteiras com elevado poder de absorção são susceptíveis a maior retenção de saliva e bactérias [40].

A tabela 2.5 (Anexo A) reúne algumas das propriedades de goteiras desportivas registadas ao longo dos anos, para diferentes materiais, nomeadamente o EVA, PMMA e silicone. Os três materiais distinguem-se pela diferente resposta em relação às diferentes propriedades testadas. O material com o menor valor de dureza é o silicone, o PMMA, por sua vez apresenta o maior valor de dureza shore A. O silicone apresenta os menores valores de resistência ao rasgo e à tração, contrariamente ao EVA. Relativamente ao parâmetro de absorção de água, o silicone apresenta o menor valor; para o EVA à medida que o teor de acetato de vinilo aumenta ocorre uma diminuição da absorção de água e da resistência ao rasgo. Relativamente ao silicone, o seu uso em goteiras tem sido alvo de discussão uma vez que as suas propriedades físicas podem ser manipuladas para aumentar a resistência ao choque, o que poderá levantar algumas questões em termos de toxicidade para o corpo humano [42].

7. FORÇA APLICADA DURANTE O SONO

Uma vez que o compósito apresentará partículas cerâmicas piezoelétricas de BaTiO₃, para que exista a entrega de um estímulo elétrico à gengiva, nomeadamente aos fibroblastos, é necessário que exista previamente um estímulo mecânico na goteira. O estímulo mecânico na goteira é conseguido pelas forças de oclusão exercidas pelos pacientes. O período de utilização da

goteira, por questões meramente estéticas compreenderá o período noturno. Durante o sono existem forças oclusais, manifestadas por ranger e/ou cerrar os dentes. Segundo a Classificação Internacional dos Distúrbios do Sono, o bruxismo durante o sono é caracterizado pelos movimentos periódicos com ranger e/ou cerrar de dentes ou prótese, decorrentes da atividade muscular repetitiva. Cerca de 20% da população adulta apresenta este distúrbio, sendo mais frequente no género feminino. Relativamente à força da mordida aplicada esta depende de vários fatores, entre eles a morfologia cranio-facial, a idade, uma vez que a força de mordida diminui significativamente com a idade, especialmente nas mulheres, e o género (a força máxima de mordida é superior nos homens). No entanto, apesar deste fenómeno não se estender a toda a população, cerca de 85% a 90% da população já manifestou episódios de ranger de dentes ao longo do sono [43-45].

Nishigawa et al. [45] realizou um estudo com uma amostra de 10 pessoas, com e sem bruxismo, entre os 26 e os 36 anos, e verificou que a força média aplicada durante o sono em pessoas com bruxismo foi de 221 N, e a força máxima de 796 N, sendo que os períodos tiveram uma duração média de 7,1 segundos e duração máxima de 41.6 segundos. Em pessoas sem bruxismo a força média exercida foi de 153 N, enquanto a força máxima foi de 379 N, com duração média de 6 segundos.

III. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS

Dada a abordagem pretendida é importante clarificar a escolha dos materiais para este estudo. A escolha do material de base incide sobre o silicone, uma vez que entre os materiais tipicamente usados no fabrico de goteiras este possui o menor valor de dureza bem como o menor grau de absorção de água. Uma vez que a metodologia adotada consiste na introdução de partículas cerâmicas na matriz, é importante ter em consideração os efeitos que as mesmas vão originar no compósito final, nomeadamente um aumento da dureza e resistência. Desta forma selecionando o silicone haverá uma maior fração de teor de partículas que poderão ser adicionadas, mantendo o material flexível e passível de utilizar em contacto com a gengiva. O BaTiO_3 foi o cerâmico utilizado, uma vez que possui um valor de piezoelectricidade elevado e o seu comportamento quando em contacto com o corpo humano já foi alvo de numerosos estudos revelando-se biocompatível.

1.1 Titanato de bário (BaTiO_3)

As partículas cerâmicas de BaTiO_3 utilizadas neste estudo foram fornecidas pela Alfa Aesar, com um tamanho médio de partícula de 200 nm e uma pureza de 99,9%, declarada pelo fornecedor. As principais propriedades assim como comportamento do BaTiO_3 tetragonal foram previamente apresentadas, sendo que este possui uma massa específica a 20 °C de 5,85 °C/cm³ e um ponto de fusão de 1620 °C.

1.2 Sylgard 184

O silicone PDMS utilizado neste estudo foi o Sylgard 184 adquirido à Dow Corning Corporation. É um PDMS curável, por ação do calor, e os componentes para a preparação do Sylgard foram fornecidos em duas partes, Sylgard-184A e Sylgard-184B. A parte A corresponde ao pré-polímero (base) e a parte B corresponde ao agente de reticulação (agente de cura). O fabricante recomenda que o pré-polímero e o agente de cura sejam misturados numa proporção de 10: 1, respetivamente. A tabela 3.1 (Anexo B) lista as principais propriedades do Sylgard 184.

1.3 Acetato de etilo

O solvente utilizado para a dissolução do silicone foi o acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) adquirido à VWR Chemicals, este possui um ponto de ebulição de $77,1\text{ }^\circ\text{C}$ e massa específica de $0,902\text{ g/cm}^3$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Este reagente pertence à família dos ésteres, é um solvente eficaz e possui relativamente baixa volatilidade. É frequentemente usado como solvente polar, nomeadamente de tintas ou resinas.

1.4 Ácido esteárico

Para promover a desaglomeração das nanopartículas utilizou-se como surfatante o ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$) adquirido à Alfa Aesar, com um grau de pureza superior a 90% declarado pelo fornecedor, (lote nº 10189787, Alemanha). Como propriedades apresenta massa específica de $0,941\text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão entre $67\text{ }^\circ\text{C}$ e $70\text{ }^\circ\text{C}$. Este reagente é de uso frequente na indústria farmacêutica, sendo constituinte de vários produtos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Análise do titanato de bário (BaTiO_3)

2.1.1 Análise de distribuição granulométrica

Para conhecer a distribuição do tamanho de partícula, o pó de BaTiO_3 foi caracterizado utilizando o equipamento COULTER LS Particle Analyser LS 230, em meio aquoso, pelo princípio de difração laser.

2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

De modo a avaliar a estrutura cristalina tetragonal das nanopartículas foi realizada uma análise por difração de raios-X, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Os parâmetros de temperatura foram seleccionados em função da temperatura de processamento das amostras, uma vez que a temperatura máxima atingida ocorre durante a polarização a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Os espetros de difração de raios-X foram registados utilizando um difractor de raios X XPERT-PRO. Foram definidos ângulos de varrimento, $20^\circ < \theta < 80^\circ$, tendo em consideração a indicação prévia sobre a posição dos picos de maior intensidade do material. O intervalo (2θ)

utilizado foi de 0,026°, e o tempo de aquisição de cada intervalo foi de 96,36 segundos.

2.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A análise de microscopia eletrónica de varrimento foi realizada com a finalidade de avaliar o estado de aglomeração, homogeneidade e tamanho dos aglomerados das partículas de BaTiO₃. Para a execução desta técnica, e dada a fácil aglomeração dos pós, foi preparada uma suspensão com pó de BaTiO₃ e etanol 96%, que permaneceu 2 minutos no equipamento de ultrassons antes de analisada num microscópio HITACHI, modelo S-4100. Para a realização da observação as amostras foram previamente fixadas com fita-cola de carbono, e revestidas com um filme de ouro-paládio por bombardeamento, utilizando o argon como gás inerte, num aparelho POLARON E500, com aplicação de uma corrente com intensidade de 12 mA durante 3 minutos.

2.2 Modificação da superfície de BaTiO₃ com ácido esteárico

O método de modificação da superfície do BaTiO₃ utilizado neste trabalho consistiu num método simples e rápido. Começou-se por misturar BaTiO₃ e etanol numa proporção de 1:1, em massa, num gobelé. A mistura realizou-se com a ajuda de uma espátula para a remoção das bolhas de ar. A quantidade calculada de ácido esteárico (SA), 5% do volume de BaTiO₃, foi adicionada à mistura e esta foi agitada em ultrassons durante 5 minutos. Após a agitação o gobelé foi tapado com um vidro de relógio e o conjunto foi colocado numa estufa a 70 °C. Para garantir a uniformidade do tratamento, após uma hora, a solução foi novamente misturada e por fim, foi deixada 24 horas na estufa, mantendo a temperatura a 70 °C [46].

2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a eficácia da modificação da superfície, por comparação entre amostras de BaTiO₃ modificadas com ácido esteárico e amostras de BaTiO₃ sem tratamento. Foi utilizado o equipamento *FTIR Bruker Tensor 27*, acessório de ATR Golden Gate da marca SPECAC. O

intervalo espectral analisado compreendeu a região entre 350 e 4000 cm^{-1} , no modo de absorvância, com resolução de 4 cm^{-1} , sendo a duração do tempo de aquisição de 5 minutos.

2.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

De forma a atestar a eficácia do tratamento com ácido esteárico foi executada uma análise por microscopia eletrónica de varrimento, com a finalidade de perceber qual o comportamento das partículas de BaTiO_3 modificadas em termos de homogeneidade e aglomeração. As condições de aquisição bem como o equipamento utilizado foram igualmente os descritos na secção 2.1.3.

2.2.3 Análise de distribuição granulométrica

Para conhecer a distribuição do tamanho de partícula após a modificação da superfície, de forma a comparar o resultado, o pó de BaTiO_3 modificado foi caracterizado utilizando o equipamento COULTER LS Particle Analyser LS 230. Foi utilizado álcool como solvente, e a técnica decorreu pelo princípio de difração laser.

2.3 Análise do sylgard 184

2.3.1 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Uma das ferramentas analíticas frequentemente utilizada para caracterizar o comportamento térmico de materiais poliméricos é a análise por calorimetria diferencial de varrimento. No DSC são medidas as temperaturas e o fluxo de calor associados a reações químicas ou transições de fase no material. Através desta técnica é possível conhecer a estabilidade térmica do material, nomeadamente a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), o que permite estabelecer a gama de temperaturas de trabalho do material [40].

A análise térmica diferencial do sylgard 184 foi efetuada num equipamento Hiper-DSC, Perkin Elmer, Diamond DSC, com uma velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde -90 $^{\circ}\text{C}$ a 170 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de azoto. As

condições de arrefecimento foram igualmente controladas, sendo a taxa de arrefecimento de 10 °C/min.

2.3.2 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

A análise térmica gravimétrica (ATG), é uma técnica através da qual se regista a alteração da massa de uma determinada substância devido a interações desta com a atmosfera, reações de vaporização e decomposição, e é medida em função da temperatura à qual a amostra é submetida [40]. Desta forma submeteu-se o sylgard 184 a uma análise ATG com o objetivo de identificar a variação de massa em função do aumento da temperatura. A análise foi efetuada num Analisador Termogravimétrico, Setaram-SETSYS, desde 25 °C a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de azoto.

2.4 Processamento das amostras de material base

2.4.1 Amostras de BaTiO₃

Para a obtenção de amostras o pó de BaTiO₃ foi prensado uniaxialmente em amostras com diâmetro de 10 mm com uma pressão de 200 MPa. Posteriormente foi sinterizado a 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min com um estágio de 2 horas de duração. As amostras obtidas apresentavam espessuras compreendidas entre 1 e 2 mm e diâmetros de 10 mm.

2.4.2 Amostras sylgard 184

O sylgard 184 foi fornecido num *kit* que continha o pré-polímero base, um líquido viscoso, e o agente de cura, o líquido que atua como agente de reticulação. O fornecedor recomendou a mistura numa proporção de 1:10. Para obter o polímero final começou-se por pesar os dois componentes, tendo em consideração a relação indicada, e procedeu-se à sua mistura num recipiente plástico com o auxílio de uma espátula plástica, durante 5 minutos. Com esta etapa promoveu-se a interligação dos dois componentes de forma uniforme. Após obter uma mistura homogénea colocou-se o recipiente dentro de um exsiccador, e com o auxílio de um compressor, foi promovida a desgaseificação

durante cerca de 15 minutos. Esta etapa reduziu as bolhas formadas durante o processo de mistura manual. Por fim a mistura foi vertida para uma caixa de Petri e colocada na estufa a 80 °C durante 24 horas. Após a cura, o polímero foi cuidadosamente retirado da caixa de Petri. As amostras obtidas apresentavam uma espessura entre 1 e 2 mm [47].

2.5 Processamento dos compósitos sylgard 184 - BaTiO₃

Para o fabrico dos compósitos começou-se por utilizar uma metodologia convencional onde as partículas cerâmicas eram adicionadas ao polímero de forma simples, e fazendo mistura manual. No entanto, dado o estado de aglomeração das partículas visível macroscopicamente, e pela superfície irregular que se obteve procedeu-se à preparação de amostras por dispersão num solvente, com o intuito de melhorar as propriedades do compósito. As metodologias abordadas estão descritas de seguida.

2.5.1 Método de mistura manual

Tal como descrito no procedimento utilizado para o fabrico das amostras de sylgard 184 foi usada a relação 10:1, indicada pelo fornecedor. Para obter os compósitos começou-se por pesar os dois componentes que constituem o PDMS e procedeu-se à sua mistura num recipiente plástico com o auxílio de uma espátula plástica durante 5 minutos, de forma a promover a interligação dos dois componentes de forma uniforme. Após obter uma mistura homogénea colocou-se o recipiente dentro de um exsiccador, e com o auxílio de um compressor, foi promovida a degasificação durante cerca de 15 minutos. Esta etapa de degasificação intermédia é importante para reduzir as bolhas formadas durante o processo de mistura manual. Posteriormente a mistura já degaseificada é misturada com as partículas de BaTiO₃ modificadas com SA. A percentagem, em volume, de BaTiO₃ misturado com o PDMS é descrita pela equação (eq. 3.1).

$$\% V = \frac{m_{\text{BaTiO}_3} / \rho_{\text{BaTiO}_3}}{m_{\text{BaTiO}_3} / \rho_{\text{BaTiO}_3} + m_{\text{PDMS}} / \rho_{\text{PDMS}}} \times 100\% \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde m_{BaTiO_3} e ρ_{BaTiO_3} se referem respetivamente à massa e à massa específica do cerâmico (BaTiO_3). E m_{PDMS} e ρ_{PDMS} à massa e à massa específica do PDMS (sylgard 184), respetivamente.

Depois de adicionar as partículas cerâmicas à mistura polimérica procedeu-se à sua mistura até se obter uma pasta branca homogénea. Posteriormente a mistura foi vertida para uma caixa de Petri, deixando uma superfície plana, de forma a obter uma distribuição e espessura uniforme. Foi novamente realizada uma desgasificação por um período de 15 minutos, para eliminar as bolhas existentes. Por fim foi realizada a cura das amostras numa estufa a 80 °C durante 24 horas [47].

Foram preparadas amostras de 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em volume de BaTiO_3 , considerando-se a massa específica do BaTiO_3 de 5,85 g/cm³ e a do sylgard 184 de 1,04 g/cm³.

2.5.2 Método de dispersão em acetato de etilo

De forma a melhorar a dispersão das partículas de BaTiO_3 na matriz polimérica procedeu-se à preparação das amostras compósitas pelo método de dispersão, conforme ilustrado na figura 3.1 (Anexo C). De acordo com teor de BaTiO_3 , em volume, pretendido em cada amostra, pela aplicação da eq. 3.1, após a sua pesagem, procedeu-se à sua dispersão em acetato de etilo mantendo a mistura sob agitação magnética durante 30 minutos de forma a obter uma suspensão estável. A proporção utilizada, em relação à quantidade de acetato de etilo foi de 10:1:200, considerando 10:1 a relação para o sylgard 184. Posteriormente a suspensão foi colocada num aparelho de ultrassons, *Ultrasonic Processor* da Cole Parmer, durante 3 horas, à temperatura ambiente, com uma vibração constante. Seguidamente a suspensão foi cuidadosamente adicionada ao pré-polímero, mantendo a agitação constante. Por fim foi adicionado o agente de cura à mistura com uma concentração de 10%, relativamente à quantidade de pré-polímero. A solução final foi vazada para uma caixa de Petri, num volume dependente da espessura final pretendida (amostras com espessura entre 1 e 2 mm). Após o vazamento para as caixas de Petri das amostras com os diferentes teores em volume de BaTiO_3 , estas foram colocadas numa estufa a 80 °C durante 24 horas [48]. Foram preparadas

amostras de 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em volume de BaTiO₃, sendo cada tipo de amostra fabricado em triplicado.

2.5.2.1 Polarização das amostras

Após a cura estar concluída e de forma a proceder à caracterização da piezoelectricidade das amostras, estas foram sujeitas a polarização por descargas de Corona. Para efetuar este procedimento cada amostra foi colocada no interior de uma gaiola de Faraday à temperatura de 80 °C e foram efetuadas descargas consecutivas, durante 50 minutos a 5 kV, usando uma fonte de alta tensão EQ Series 1200 Watt Regulated High Voltage DC Power Supplies. Após o término do processo foram mantidas as condições da fonte de alta tensão, até a temperatura na gaiola de Faraday atingir a temperatura ambiente. A medição do coeficiente d_{33} ocorreu, pelo menos, 24 horas após as amostras terem sido submetidas à polarização.

2.5.3 Método de dispersão em acetato de etilo com cura e polarização simultânea

Para conhecer o efeito na resposta piezoelétrica da cura produzida pelo campo elétrico aplicado, procedeu-se a outro método de fabrico de amostras. Este caracterizou-se pela cura das amostras em simultâneo com a polarização. Para o efeito, as amostras foram igualmente produzidas pelo método descrito na secção 2.5.2, de forma a promover um menor estado de aglomeração das partículas. No entanto, após o vazamento da mistura para as caixas de Petri, as amostras não foram submetidas a cura na estufa, foram colocadas no interior de uma gaiola de Faraday à temperatura ambiente e foram efetuadas descargas consecutivas durante 20 minutos a 5 KV usando uma fonte de alta tensão EQ Series 1200 Watt Regulated High Voltage DC Power Supplies. Posteriormente fixou-se a temperatura a 80 °C e mantiveram-se as descargas a 5 KV, quando a temperatura atingiu os 80 °C contabilizaram-se 30 minutos. No final desligou-se a fonte de calor e as amostras foram deixadas atingir a temperatura ambiente com as descargas aplicadas [49-51]. Por meio deste método foram preparadas amostras com 0%, 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em volume de BaTiO₃, sendo todas as amostras fabricadas em triplicado.

As amostras de 0% e 30% volume de BaTiO₃ sofreram diferentes condições de descargas de Corona, de forma a conhecer a sua influência no comportamento piezoelétrico, nomeadamente no valor do coeficiente d_{33} . O compósito 30% BaTiO₃ foi sujeito a campos elétricos aplicados de 5, 7,5 e 10 kV, enquanto o sylgard 184 (amostra 0%) foi submetido a quatro condições de campo aplicado, nomeadamente, 3, 5, 7,5 e 10 kV.

2.6 Caracterização dos compósitos

Uma vez que os compósitos obtidos pela mistura manual não revelaram comportamento piezoelétrico, para além de demonstrarem problemas de aglomeração, bem como uma superfície irregular, apenas as amostras obtidas pelo método de dispersão em acetato de etilo foram alvo de caracterização e discussão detalhada.

2.6.1 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A observação por MEV realizou-se com o intuito de verificar as diferenças entre o método de mistura convencional e o método de dispersão em acetato de etilo. Além das diferenças na microestrutura associadas a cada método de produção, foi também objetivo da realização desta técnica avaliar a dispersão das partículas na matriz, nomeadamente o seu estado de aglomeração. As condições de aquisição bem como o equipamento utilizado foram os descritos na secção 2.1.3. As imagens obtidas correspondem a superfícies de fratura das amostras, sendo esta uma fratura frágil originada pela imersão prévia das amostras em azoto líquido.

2.6.2 Coeficiente d_{33}

De forma a quantificar o coeficiente d_{33} foi utilizado o equipamento YE2730 d_{33} meter que se caracteriza pela aplicação de uma força na direção normal ao material de 0,25 N. A força é aplicada ciclicamente a uma frequência de 110 Hz e é medida a diferença de tensão (V). O equipamento fornece um valor direto de d_{33} em unidades de pc/N. É frequente o seu uso na medição da constante d_{33} em cerâmicos piezoelétricos e permite medir o valor d_{33} numa faixa elevada, com alto grau de confiabilidade. A medição é rápida e fácil e,

podem usar-se amostras de variadas formas e tamanhos, incluindo discos ou blocos. Para uma correta leitura é importante garantir que o equipamento se encontra devidamente calibrado imediatamente antes de cada medição [12].

2.6.3 Campo elétrico gerado por deformação aplicada

Uma vez que o efeito pretendido no material final é o efeito piezoelétrico direto, ou seja, a formação de um campo elétrico quando se submete o material a uma deformação, foi idealizada uma abordagem experimental capaz de funcionar como prova do conceito em avaliação. Numa fase inicial procedeu-se ao corte das amostras previamente polarizadas de forma a que estas apresentassem 10 mm de largura e 20 mm de comprimento. A etapa seguinte consistiu na deposição dos elétrodos, e para o efeito utilizou-se fita-cola de cobre. Durante a montagem foi garantido que as amostras eram recobertas nas suas superfícies pela fita, e ao mesmo tempo que não existiria contacto entre as fitas. A figura 3.2 mostra o esquema de montagem. Posteriormente foram colocados crocodilos em cada uma das extremidades da fita e ligados ao equipamento *SourceMeter SMU Instrument Model 2450* da marca *Keithley*. Por fim as amostras foram sujeitas a flexão, criando deformações localizadas e registou-se a variação de voltagem no equipamento.

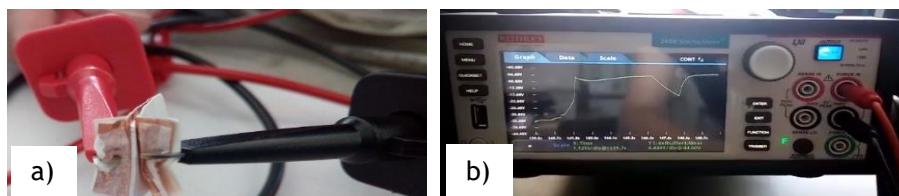


Figura 3.2 - Montagem utilizada na medição da voltagem gerada por deformação aplicada: a) Montagem da amostra, revestida nas superfícies por fita-cola de cobre e aplicação dos crocodilos; b) Representação dos resultados obtidos no equipamento de medição.

2.6.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Uma vez que a literatura indica que a exposição a descargas de Corona pode promover a degradação de grupos funcionais, foram realizadas análises de FTIR com o intuito de avaliar o efeito da polarização [52-54]. Como equipamento foi utilizado o *FTIR Bruker Tensor 27*, acessório de ATR Golden Gate da marca SPECAC, e o intervalo espectral analisado compreendeu a região

entre 350 e 4000 cm^{-1} , no modo de absorvância, com resolução de 4 cm^{-1} . Cada espectro possuiu uma duração de aquisição de 5 minutos.

2.6.5 Molhabilidade

De forma a perceber qual o efeito da exposição das amostras a descargas elevadas, no decorrer da polarização, procedeu-se a testes de molhabilidade de amostras submetidas e não submetidas a polarização. A molhabilidade é definida pela tendência de um fluido se espalhar preferencialmente sobre uma superfície sólida e é habitualmente definida e quantificada pelo ângulo de contacto entre os dois materiais. Considerando o ângulo (A) resultante entre a linha tangente (T) à interface do líquido e a linha paralela à superfície da amostra (figura 3.3). O resultado indica que quanto menor o ângulo, maior a molhabilidade [55].

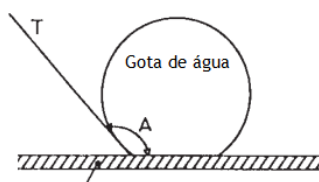


Figura 3.3 - Representação esquemática da medição do ângulo de contacto.

Para efetuar as medidas assegurou-se que todas as amostras apresentavam uma superfície lisa e homogénea. A avaliação do comportamento da superfície foi realizada através de medidas de ângulo de contacto estático num sistema de ângulo de contacto *Dataphysics OCA-20* equipado com uma câmara. Os ângulos de contacto foram determinados 60 segundos após a deposição das gotas de água destilada (1 μL) na superfície das amostras pelo uso do *software SCA20*. Cada amostra foi submetida a medições em 15 locais diferentes e desta forma a média e o desvio padrão foram calculados.

2.6.6 Absorção de água

A absorção de água das amostras foi medida de acordo com a norma ASTM D570-98 (2005). A norma apresenta sete procedimentos de teste diferentes. O procedimento escolhido para a realização deste ensaio está descrito na secção 7.1 da norma e refere-se ao teste de 24 horas de imersão. Foram testadas amostras previamente polarizadas de secção quadrada de 10 mm x 10 mm, com

uma espessura de 1 mm, sendo que se procedeu à retificação das extremidades das amostras com um X-ato.

A primeira etapa do procedimento consistiu no acondicionamento das amostras numa estufa a 50 °C por 24 horas. Após o arrefecimento das amostras estas foram pesadas (P_i). De seguida as amostras foram colocadas em água destilada, completamente imersas, no interior da estufa a 37 °C durante 24 horas, de forma a simular a temperatura intraoral. No final das 24 horas, toda a água da superfície foi removida com um papel comum, não muito absorvente, e as amostras foram novamente pesadas (P_f). Por fim procedeu-se ao cálculo da variação percentual do peso, dado pela absorção de água das amostras (AA) (eq. 3.2). Em todas as determinações foram utilizadas 3 amostras.

$$\% AA = \frac{(P_f - P_i)}{P_i} \times 100\% \quad (\text{eq. 3.2})$$

2.6.7 Massa específica

De forma a determinar a massa específica das amostras obtidas recorreu-se ao princípio de Arquimedes. Previamente, de forma a certificar que as amostras se apresentavam livres de humidade, estas foram colocadas numa estufa a 50 °C por um período de 24 horas. Após este período mediu-se a massa específica das amostras. Para o efeito utilizou-se como meio líquido água destilada, e uma balança digital (*GR 200 Analytical Semi-Micro Balances*) com erro de leitura de 0,0001 g. Após a montagem do equipamento, que permite a aplicação do princípio, procedeu-se à colocação de cada uma das amostras no prato de medida, e pela seleção do método de densidades, fornecido pela própria balança, registou-se diretamente os valores de massa específica.

2.7 Análise estatística

Relativamente à apresentação dos resultados quantitativos estes são caracterizados com recurso à média e respetivo desvio padrão. As diferenças estatísticas foram determinadas pelo uso do teste de hipótese para diferença de médias seguindo uma distribuição *t-student*, com um nível de significância de 10%.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. TITANATO DE BÁRIO (BaTiO₃)

1.1 Análise de distribuição granulométrica

A curva de distribuição granulométrica das partículas de BaTiO₃ comerciais, determinada pela técnica de Coulter Counter, está representada na figura 4.1. É possível observar uma distribuição bimodal com picos em 0,2 μm e 4 μm. A partir destes resultados foi determinado o tamanho médio de partícula, a 100 % volume da distribuição, tendo sido encontrado o valor de 2,242 μm ± 1,7 μm. Uma vez que, de acordo com o fornecedor, as partículas apresentam um tamanho médio de 200 nm, a presença de um elevado volume de partículas com diâmetros superiores ao indicado é resultante da aglomeração das mesmas. Em pós de natureza nanométrica a aglomeração é habitual devido à elevada energia superficial de cada partícula.

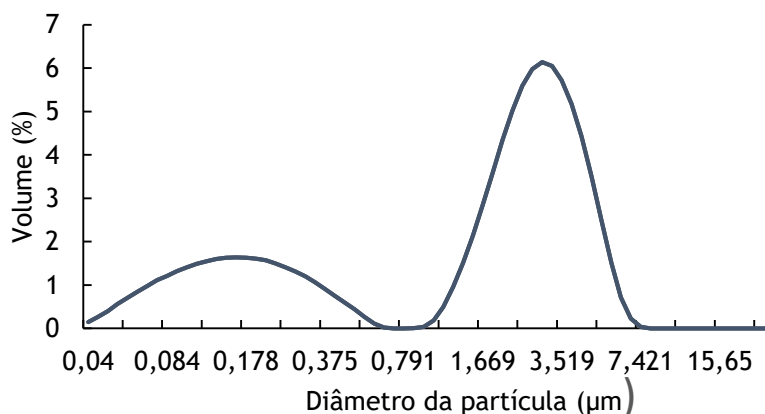


Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das partículas de BaTiO₃ fornecidas.

1.2 Difração de Raio-X (DRX)

Neste estudo é importante que as nanopartículas exibam uma estrutura cristalina tetragonal, para que a sua polarização seja eletricamente mais eficiente. Em comparação com a fase cúbica e paraelétrica, os dipolos orientados aleatoriamente na fase tetragonal são alinhados mais facilmente na presença de um campo elétrico, dado que a energia necessária para criar um dipolo num cristal cúbico é superior à necessária para realinhar um dipolo já existente no cristal tetragonal [16, 56]. Está demonstrado que a alta constante dielétrica do BaTiO₃ está relacionada com sua alta tetragonalidade. A bibliografia distingue os difractogramas de raios X de BaTiO₃ cúbico pela ausência de pico de divisão, e de BaTiO₃ tetragonal pela divisão de pico dos

planos (002) e (200) para 2θ entre 44 e 46° [56]. A figura 4.2 mostra o difractograma de raios-X das nanopartículas BaTiO_3 fornecidas. Os espectros são caracterizados pelos picos a $22,26^\circ$, $31,51^\circ$, $38,89^\circ$, $44,90^\circ$, $45,39^\circ$, $51,10^\circ$, $56,28^\circ$, $65,75^\circ$, $70,34^\circ$ e $75,40^\circ$ que correspondem respectivamente aos planos (100), (110), (111), (002), (200), (210), (211), (220), (210) e (301).

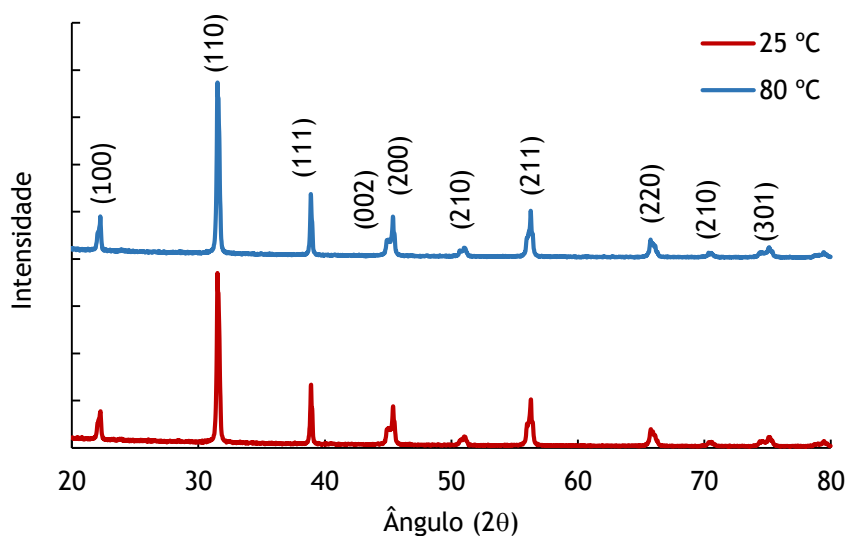


Figura 4.2 - Difactogramas de raios X de BaTiO_3 fornecido a 25°C e 80°C .

A detecção da tetragonalidade do sistema é observada pela análise do pico de difração no plano (200) a 25°C e a 80°C , ampliado na figura 4.3. Nas amostras surge um pequeno sub-pico (002), que pode ser atribuído ao pico de divisão. Este novo pico é deslocado para um valor menor de 2θ indicando um aumento no espaçamento dos planos (002) nos cristais. Este alongamento da estrutura cristalina ao longo do eixo c muda a razão c/a de 1 para 1,007 e é uma prova de tetragonalidade [16].

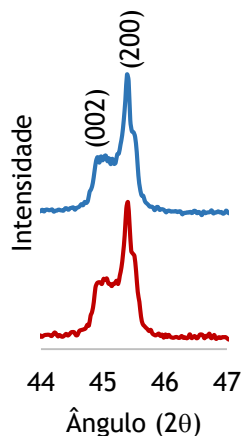


Figura 4.3 - Difactogramas de raios X de BaTiO_3 com ampliação para observação dos picos (002) e (200).

1.3 Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

Pela análise das micrografias por MEV, figura 4.4, obtidas a partir da suspensão de BaTiO₃ preparada para o efeito, é possível a observação de uma dispersão aleatória, sendo visível a agregação de partículas devido à sua alta energia superficial. Pela análise das imagens distinguem-se aglomerados de várias dimensões e morfologias.

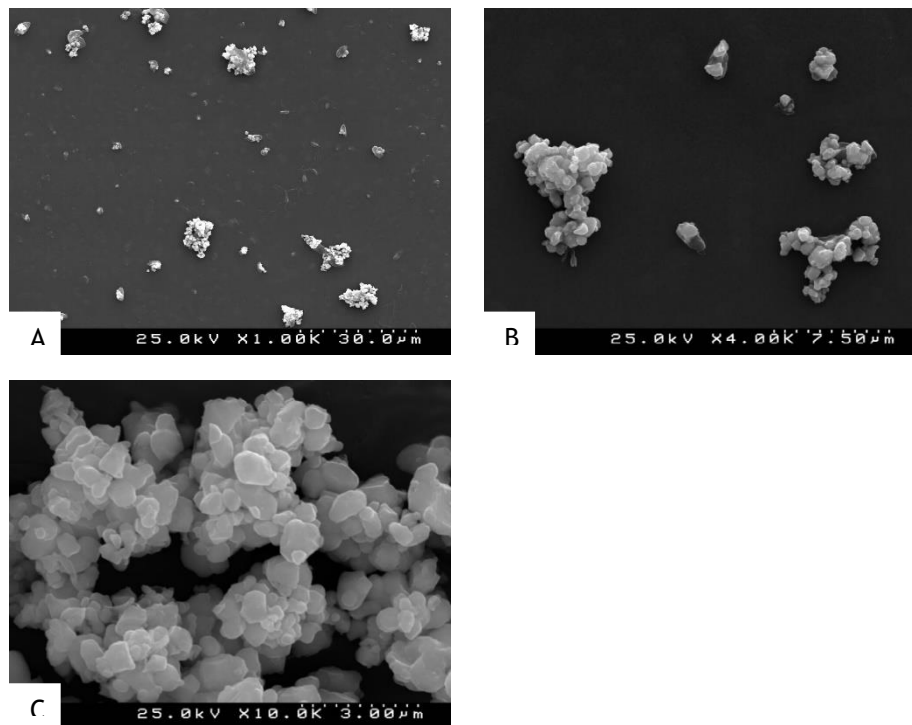


Figura 4.4 A, B, C - Micrografias do pó BaTiO₃ fornecido com diferentes ampliações.

Embora a solução tenha sido submetida a agitação por ultrassons no decorrer da sua preparação, o tempo de agitação poderá não ser suficiente para promover a sua desaglomeração. A presença destes aglomerados não uniformes deve-se à natureza nanométrica dos pós.

2. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE BaTiO₃ COM ÁCIDO ESTEÁRICO

Apesar da presença de BaTiO₃ em compósitos de matriz polimérica ser uma constante, existem alguns desafios que continuam a ser endereçados. Nomeadamente, a incompatibilidade interfacial entre as partículas de enchimento e a matriz de polimérica, que origina um caminho para a migração

de cargas e a sua acumulação no interior dos compósitos. A formação destes compósitos pela incorporação de partículas cerâmicas numa matriz polimérica resulta também na agregação de partículas, vazios e poros que originam altas perdas dielétricas e baixas tensões de rutura [48].

Para superar este problema, é técnica habitual a modificação da superfície das partículas cerâmicas com um surfatante, melhorando assim as propriedades do compósito final. O surfatante pode atuar também como ponte entre o polímero e o pó cerâmico, facilitando a sua dispersão e inibindo a sua aglomeração [48].

2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A dispersão de cargas inorgânicas é sempre problemática devido à baixa energia superficial dos polímeros. Para melhorar o estado de agregação bem como a compatibilidade entre o enchimento e a matriz, as partículas de BaTiO₃ foram tratadas pela adição de ácido esteárico (SA). Os grupos -COOH do SA podem reagir com os grupos -OH do BaTiO₃ criando grupos lipofílicos que possuem boa compatibilidade com os polímeros. O FTIR foi utilizado para identificar os grupos resultantes da modificação da superfície das partículas de BaTiO₃ [46, 48].

A figura 4.5 mostra os espectros FTIR das partículas modificadas (BaTiO₃-SA) e não modificadas (BaTiO₃).

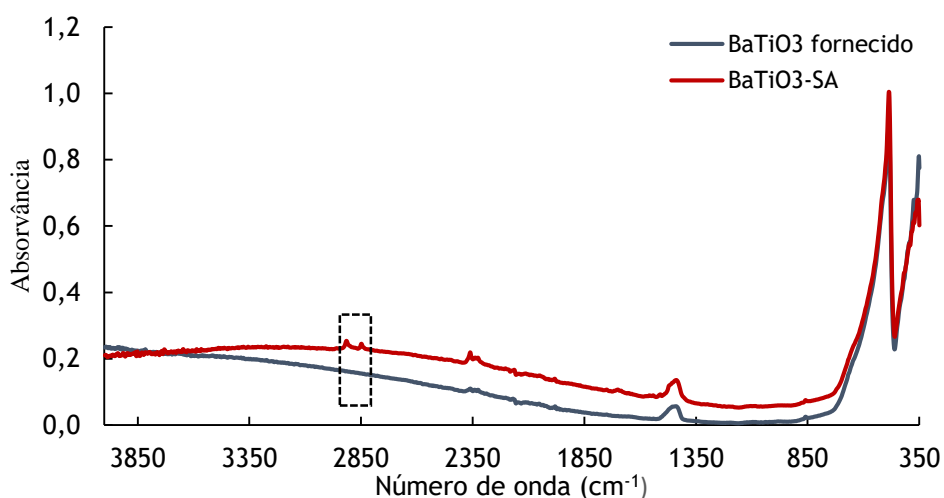


Figura 4.5 - Comparação dos espectros FTIR do pó BaTiO₃ fornecido e do pó BaTiO₃ modificado pelo ácido esteárico.

O ácido esteárico é um surfatante pertencente ao grupo dos ácidos gordos, e é adsorvido na superfície das partículas cerâmicas através de uma ligação de hidrogénio (reação ácido-base do tipo Lewis). O ácido esteárico apresenta uma cabeça hidrofílica (-COOH) que se liga ao -OH do BaTiO₃, e uma cauda hidrofóbica, ou seja há um revestimento da partícula por grupos hidrofóbicos. Esta morfologia melhora a interação partícula-partícula uma vez que reduz a energia superficial [46, 48].

A comparação dos dois espectros evidencia a presença de um novo pico de absorção entre 2800 cm⁻¹ e 3350 cm⁻¹ para o pó modificado. Este novo pico está associado às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas de -CH₂ do surfatante. Estas mudanças nos espectros de FTIR indicam que a superfície do BaTiO₃ foi modificada com sucesso.

2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A figura 4.6 representa as micrografias das partículas de BaTiO₃-SA em dispersão. Por comparação com a figura 4.4, verifica-se que os aglomerados de partículas presentes são mais uniformes e de menor dimensão. A modificação da superfície das nanopartículas com ácido esteárico foi realizada com o intuito de revestir integralmente as partículas pelo modificador, de modo a conseguir uma melhor dispersão e agregados de menor dimensão. Os resultados indicam que o tratamento foi bem sucedido.

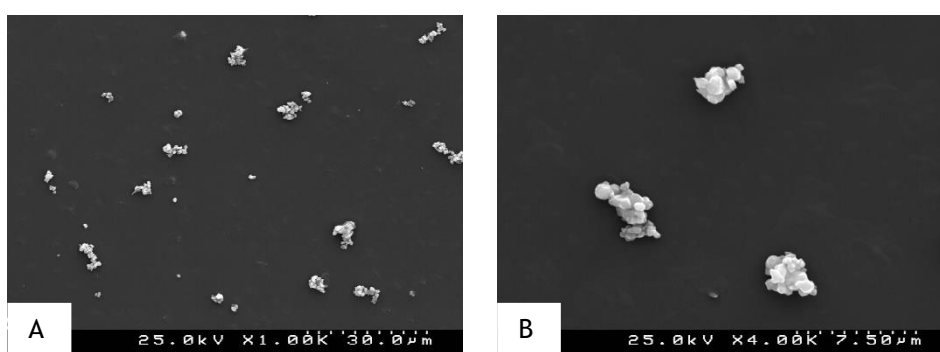


Figura 4.6 A, B - Micrografias do pó BaTiO₃ modificado com ácido esteárico com diferentes ampliações.

2.3 Análise de distribuição granulométrica

Na figura 4.7 é feita a comparação da distribuição granulométrica nas amostras de pó de BaTiO₃ fornecido e do pó que sofreu o tratamento superficial

com ácido esteárico. O gráfico sugere que o volume de partículas com maior diâmetro diminuiu após o tratamento. A distribuição é igualmente bimodal, como para o pó de BaTiO₃ fornecido, mas é notório que, com o tratamento, o tamanho das partículas se apresenta mais homogêneo, dado que não existe uma distinção tão díspar entre os dois picos de maior volume. Com a presença de ácido esteárico continua a existir aglomeração, o que seria expectável, dada a natureza nanométrica dos pós. No entanto, os aglomerados originados revelam-se de menores dimensões, sendo o tamanho médio de partícula de $1,954 \pm 1,5$ μm como confirmam as micrografias na figura 4.6.

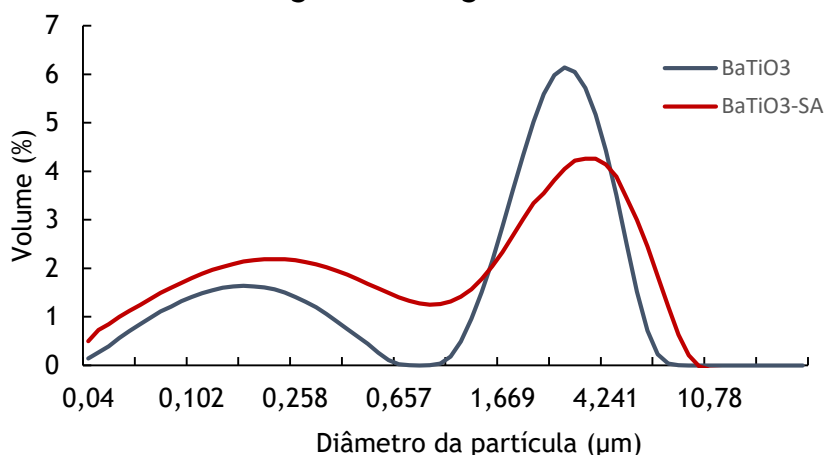


Figura 4.7 - Comparação da distribuição granulométrica entre o pó de BaTiO₃ fornecido e o pó BaTiO₃ modificado com ácido esteárico.

3. SYLGARD 184

3.1 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A figura 4.8 apresenta o gráfico resultante da análise por DSC ao sylgard 184. A amostra utilizada apresentava uma massa de 5,259 mg e a análise decorreu entre -90 °C e 150 °C para os dois ciclos de aquecimento e entre 150 °C e -90 °C para o arrefecimento. Como referido, um dos propósitos desta técnica consiste na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). O equipamento utilizado, apenas permite trabalhar a partir da temperatura mínima de -90 °C. De acordo com a bibliografia [57, 58] a temperatura de transição vítrea do sylgard 184 deve apresentar valores próximos de -125 °C, o que não foi possível detetar com o equipamento disponível. Pela análise da figura 4.8 é possível afirmar que não ocorreu nenhuma alteração do material na gama de temperaturas analisada, tal como indicava a literatura analisada [57, 59, 60].

Segundo a ficha técnica do material disponibilizada pelo fornecedor este material é estável entre -45 °C e 200 °C por um longo período de tempo, desde que não constantemente submetido às temperaturas extremas [61].

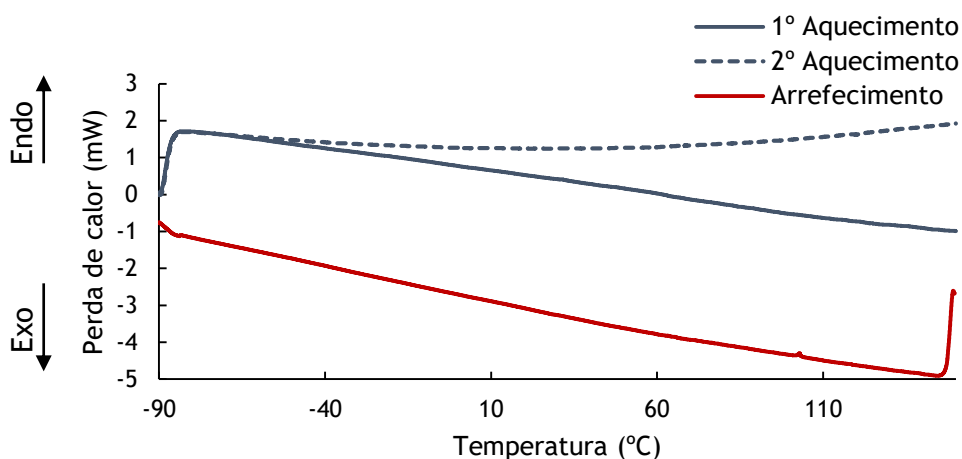


Figura 4.8 - Curva de calorimetria diferencial de varrimento do sylgard 184.

Segundo a bibliografia e apesar de não se ter realizado ensaios aos compósitos, não são esperadas alterações no comportamento térmico do polímero com a introdução de partículas cerâmicas [57].

3.2 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

O resultado da análise termogravimétrica (figura 4.9) revela que a amostra de sylgard 184 começa o seu processo de decomposição entre os 300 °C e os 310 °C. Apesar de não ter sido realizada esta análise aos compósitos elaborados, a bibliografia [58] indica que a adição de partículas de BaTiO₃ à matriz de sylgard 184 não altera a temperatura de início de decomposição. Aproximadamente a 500 °C, quando a amostra já perdeu cerca de 20% de massa, ocorre uma elevada diminuição de massa, e a amostra perde cerca de 20% da sua massa até à temperatura de 600 °C.

A curva de ATG revela que a perda de peso no estágio inicial de decomposição é diminuta, o que pode ser devido à formação cíclica de compostos não voláteis a baixas temperaturas, que subsequentemente se decompõem em produtos voláteis a temperaturas elevadas [62].

Uma vez que a gama de temperaturas para utilização do material não será superior a 200 °C, não se preveem degradações térmicas no compósito em serviço.

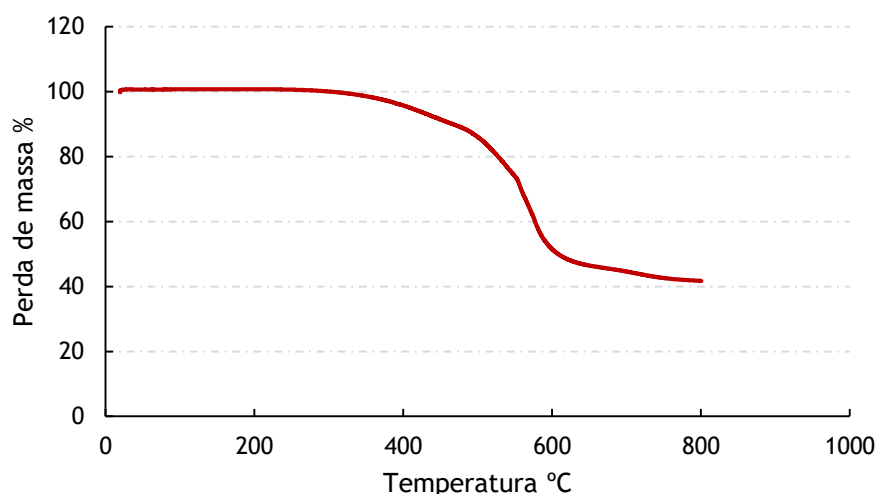


Figura 4.9 - Curva de análise termogravimétrica do sylgard 184.

4. COMPÓSITOS SYLGARD 184 - BaTiO₃

4.1 Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

As micrografias de baixa ampliação que comparam a microestrutura dos compósitos obtidos pelos dois diferentes métodos de fabrico são apresentadas na figura 4.10. A micrografia A corresponde a uma amostra obtida pelo processo de mistura manual, sem solvente, e a micrografia B corresponde a uma amostra obtida pela dispersão em acetato de etilo.

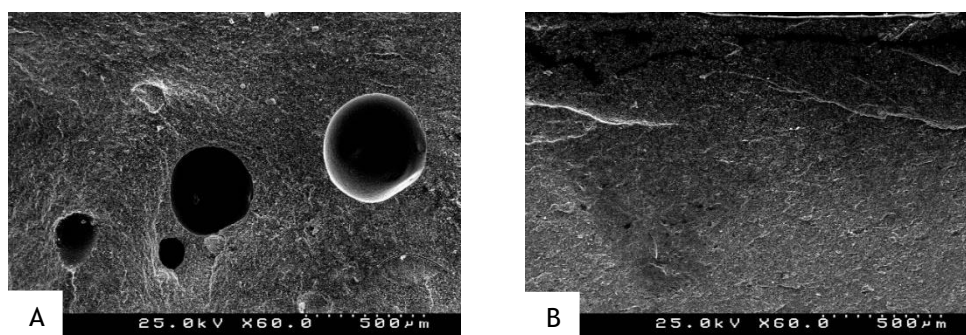


Figura 4.10 - Micrografias das superfícies de fratura de amostras com 30% em volume de BaTiO₃ (A - Método convencional; B - Método de dispersão em acetato de etilo.)

Macroscopicamente as duas amostras revelavam-se distintas, enquanto a amostra obtida por dispersão em acetato de etilo se apresentava integralmente homogênea, com uma superfície lisa e uma espessura regular, a amostra obtida

por mistura manual possuía uma aparência de menor qualidade, com uma superfície rugosa, bem como com uma espessura não uniforme. Na figura 4.10 A são visíveis poros de grandes dimensões, enquanto na figura 4.10 B não há porosidade detetável na ampliação usada. Tendo em conta o aspeto dos poros observados, não é de admitir que os mesmos tenham resultado de possíveis arrancamentos durante a fratura frágil das amostras.

A figura 4.11 apresenta diferentes ampliações das superfícies de fratura da figura 4.10 A e B. As micrografias A e B correspondem a uma amostra obtida por mistura manual convencional e as micrografias C e D a uma amostra obtida pelo método de dispersão.

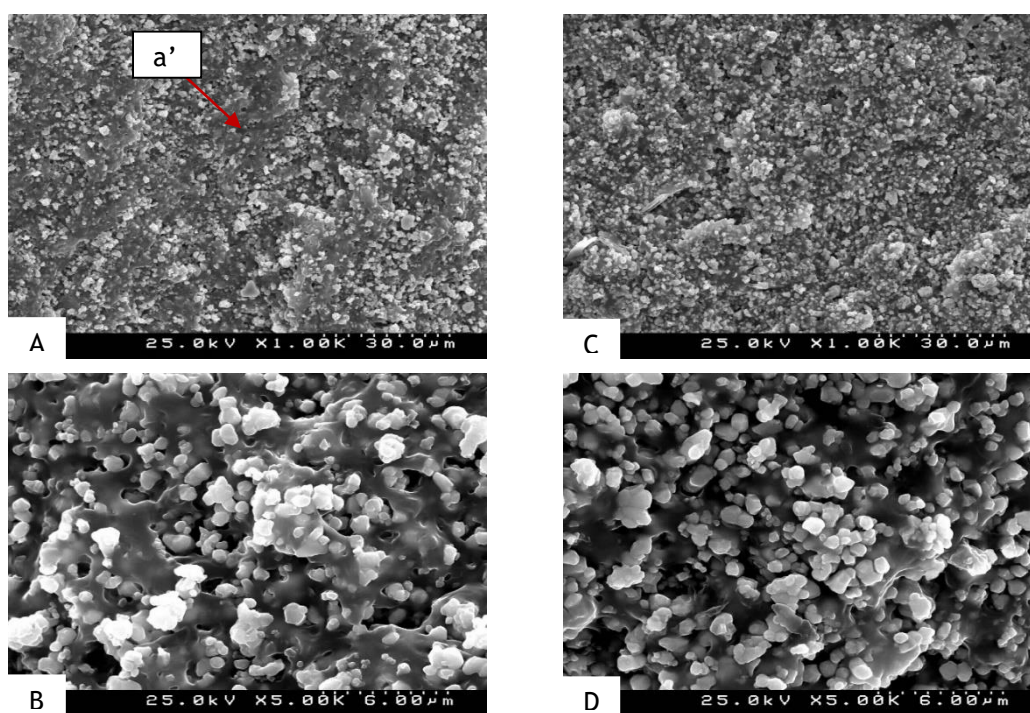


Figura 4.11 - Micrografias com diferentes ampliações das superfícies de fratura de amostras com 30% de BaTiO₃, em volume, (A e B - Método convencional; C e D - Método de dispersão em acetato de etilo.)

A micrografia A apresenta zonas bem delimitadas onde existe uma pequena fração de partículas cerâmicas (a'), em contraste com a micrografia C que apresenta uma distribuição homogénea das mesmas. Tal como na micrografia A, na micrografia C é também visível a presença de aglomerados, o que seria expectável dada a natureza nanométrica dos pós. No entanto, é claro na micrografia C que os aglomerados se encontram envolvidos pelo polímero, ao contrário do que se observa na micrografia A. A micrografia B corresponde a

uma ampliação da zona a' onde é possível observar com maior detalhe a heterogeneidade da dispersão das partículas cerâmicas.

4.2 Coeficiente d_{33}

Os dipolos nos compósitos produzidos são aleatoriamente orientados. Para promover a sua orientação foi efetuada a polarização das amostras. O processo de polarização dos compósitos foi realizado de duas formas, como anteriormente detalhado. Um grupo de amostras sofreu a polarização posterior à cura e o outro grupo sofreu cura e polarização simultânea. A figura 4.12 relaciona o teor em volume de BaTiO₃ com a resposta piezoelétrica, medida em termos de coeficiente d_{33} .

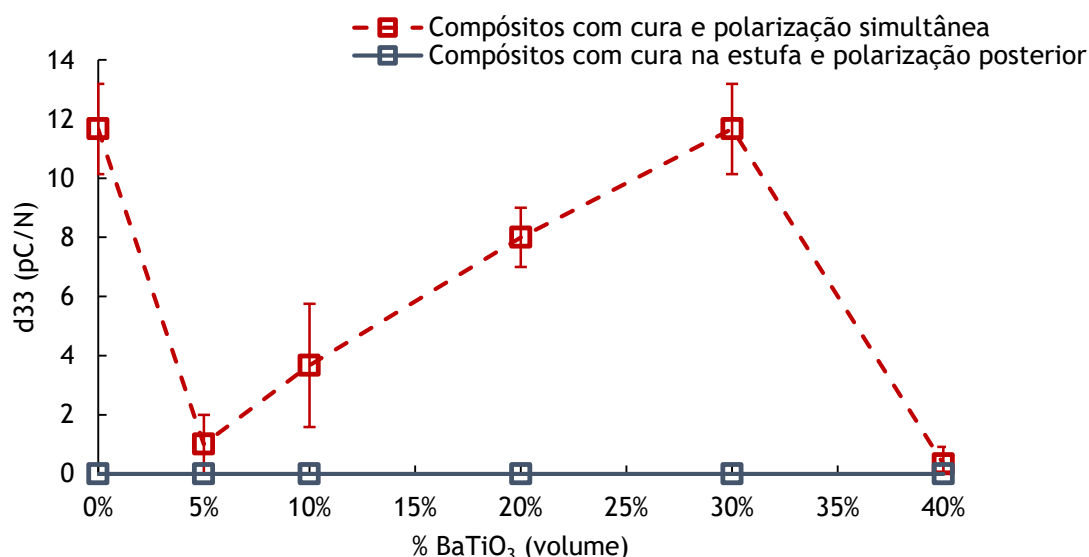


Figura 4.12 - Influência da % BaTiO₃ (em volume), nos compósitos com cura e polarização simultânea e nos compósitos com cura na estufa e polarização posterior, no coeficiente piezoelétrico d_{33} .

Como se pode verificar apenas as amostras com cura e polarização simultânea apresentaram valor de coeficiente d_{33} . Para os compósitos cuja polarização se realizou posteriormente à cura, os valores obtidos coincidem com o eixo das abcissas, sugerindo que, para as condições testadas, nenhuma amostra se mostrou piezoelétrica. Os valores mais elevados foram encontrados para a amostra polimérica, com 0% de enchimento, e para o compósito com 30% em volume de BaTiO₃, que apresentaram o mesmo valor médio ($11,7 \pm 1,5$ pC/N), e para um nível de significância de 10%, estima-se que as amostras

apresentam médias iguais. Relativamente às amostras de BaTiO₃ polarizadas estas apresentaram um valor de d_{33} médio de $139,7 \pm 2,1$ pC/N.

Os compósitos sylgard-BaTiO₃ contêm dipolos induzidos e cargas interfaciais, e sob a aplicação de um campo elétrico externo, estas cargas sofrem polarização. A aplicação externa de tensão induz uma mudança na geometria do compósito que, por sua vez, causa uma mudança na configuração de carga total do sistema. Para compósitos com cura e polarização simultânea, os resultados indicam que existe um aumento da resposta piezoelétrica entre $1,0 \pm 1,0$ e $11,7 \pm 1,5$ pC/N, para respetivamente 5% e 30%, em volume de BaTiO₃. No entanto, quando a percentagem de enchimento cerâmico é superior a 30%, o valor de d_{33} sofre uma quebra. A dispersão originada no compósito com 40%, em volume, deverá ser significativamente inferior, existindo no compósito zonas com aglomerados de partículas separados por matriz polimérica. Como no presente sistema bifásico, a matriz e a fase dispersa diferem na condutividade e constante dielétrica, o campo elétrico efetivo que a fase cerâmica experimenta tende a ser apenas uma fração do campo elétrico aplicado, devido à baixa constante dielétrica da matriz polimérica. Ou seja, a voltagem decorrente das descargas de Corona não chega eficientemente às partículas, dada a clara separação entre a matriz e o enchimento. A literatura refere que para tempos de polarização superiores ao tempo de relaxação do compósito, a distribuição do campo elétrico é dominada pela razão entre as condutividades elétricas das duas fases. Para obter um compósito de matriz polimérica com partículas cerâmicas dispersas efetivamente polarizado, o tempo de polarização deve ser maior que o tempo de relaxação do compósito [63]. Desta forma, é expectável que aumentando o tempo de polarização, mantendo constante a temperatura e a voltagem aplicada os resultados de d_{33} sejam superiores.

Em relação aos compósitos que sofreram polarização após a cura, várias podem ser as causas da resposta verificada. Ao contrário dos compósitos acima discutidos, admite-se que, neste caso, quando as amostras sofreram polarização a sua estrutura já se encontrava “encerrada”, isto é, para que existisse uma orientação dos dipolos teriam de se dar condições que permitissem essa reorientação de configuração na matriz polimérica. Sendo a

polarização dependente de variáveis como o tempo, temperatura e voltagem aplicada, é provável que, para se conseguir, uma resposta piezoelétrica (d_{33}) nestes compósitos, se tenha que aumentar estas variáveis. Sucede que 80 °C corresponde à temperatura máxima do equipamento, e voltagens superiores à utilizada resultariam numa degradação do polímero. A única variável que poderia ser testada seria o tempo de polarização. Por esta razão pretende-se fazer, no futuro o estudo da variável tempo de polarização.

Com o objetivo de investigar a influência, no valor de d_{33} , da voltagem aplicada pelas descargas de Corona, e dado que a melhor resposta piezoelétrica pertence à amostra polimérica e ao compósito com 30% BaTiO₃, em volume, procedeu-se à aplicação de diferentes condições de voltagem a essas amostras. Os resultados desta variação de comportamento no compósito 30% BaTiO₃ estão representados na figura 4.13.

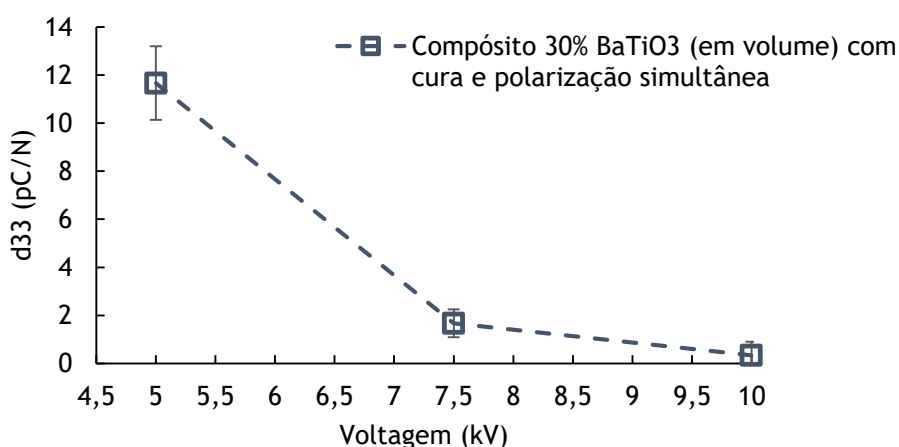


Figura 4.13 - Influência da voltagem (kV), no compósito com 30% BaTiO₃, em volume, com cura e polarização simultânea no coeficiente piezoelétrico d_{33} .

Apesar de o aumento da voltagem resultar na degradação do polímero e na perda de hidrofobicidade, para longos tempos de polarização foi importante estudar qual o efeito da voltagem no d_{33} . Todas as amostras sofreram polarização para voltagens de 5, 7,5 e 10 kV, mantendo-se as condições de tempo (50 minutos) e temperatura (80 °C) referidas anteriormente. O coeficiente piezoelétrico d_{33} dos compósitos diminuiu com o aumento da voltagem aplicada, como representado na figura 4.13, obtendo-se o menor valor do coeficiente piezoelétrico d_{33} ($0,3 \pm 0,6$ pC/N) para uma voltagem de 10 kV.

Pela análise da bibliografia, seria esperado que o coeficiente d_{33} aumentasse em função do aumento da voltagem aplicada, e que a partir de um

determinado valor ocorresse uma estabilização, que corresponde à saturação. A saturação esperada é devida à diferença da constante dielétrica e da condutividade elétrica das duas fases. O campo elétrico experimentado é significativamente inferior ao aplicado, o que significa que a variável mais importante corresponde ao tempo de polarização. No estudo realizado não se verificou o aumento e a saturação, pelo contrário ocorreu um decréscimo do d_{33} . Este resultado pode ser devido à degradação da matriz polimérica como indica a bibliografia, uma vez que a que a voltagem aplicada foi significativamente aumentada [63].

A amostra polimérica, sem enchimento, foi também submetida ao processo de polarização para efeitos de caracterização. Obteve-se um coeficiente d_{33} da mesma ordem de grandeza que o compósito com 30% BaTiO₃, em volume. O sylgard 184 pode ser classificado como um material *piezoelectret*, ou seja, um material capaz de reter cargas superficiais estáveis ou ordenamento de momentos dipolares, que não são destruídos ao longo do tempo. O processo de polarização de *electrets* é semelhante ao processo de polarização de materiais piezoelétricos pelo qual o material é polarizado a uma voltagem constante. O comportamento dos *electrets* é devido ao fenómeno que ocorre dentro dos seus vazios, quando submetidos a altas tensões, que funcionam como portadores de cargas opostas nas suas superfícies internas, criando macro-dipolos [64-66]. Desta forma, com a finalidade de estudar a influência, no valor de d_{33} , da voltagem aplicada pelas descargas de Corona na amostra polimérica, procedeu-se à aplicação de diferentes condições de voltagem, nomeadamente, 3, 5, 7,5 e 10 kV, mantendo-se constantes a condições de tempo (50 minutos) e temperatura (80 °C). A figura 4.14 ilustra os resultados obtidos.

Pela análise da figura é visível que as amostras sujeitas a 5 kV apresentam o valor mais elevado de d_{33} e para valores de voltagem superior o coeficiente diminuiu. A amostra submetida a 7,5 kV apresentou resultados de d_{33} muito dispersos. Por outro lado, a aplicação de voltagens elevadas conduz à degradação polimérica e é expectável que as amostra sujeitas as 10 kV bem

como a 7,5 kV apresentem modificações que condicionam o seu comportamento.

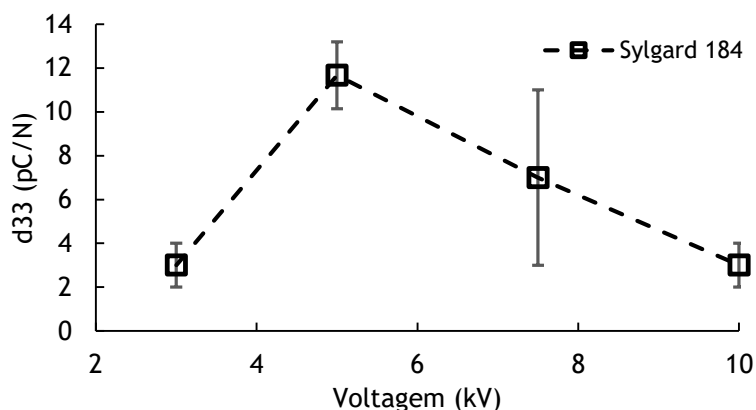


Figura 4.14 - Influência da voltagem (kV) no coeficiente piezoelétrico d_{33} do sylgard 184.

Face aos resultados obtidos, parece importante que, no futuro, se realize o estudo do comportamento do sylgard 184 sem enchimento, bem como das variáveis responsáveis por este comportamento, de forma a perceber se é possível a utilização única deste material para o fabrico da goteira terapêutica.

Para todos os valores de coeficiente d_{33} apresentados, é necessário ter em consideração que são resultado de um reduzido número de amostras. Para reduzir o erro associado, no futuro deverão ser fabricados um maior número de amostras para cada parâmetro a analisar.

4.3 Campo elétrico gerado por deformação aplicada

As propriedades piezoelétricas das amostras foram examinadas aplicando-se uma flexão não periódica com uma tensão indefinida. Ao contrário do que seria desejável, neste sistema, em que se recorreu a uma montagem simples como descrita na secção 2.6.3, nem a frequência nem a deformação aplicada foram quantificadas, sendo o principal objetivo realizar a prova de conceito campo elétrico versus deformação. A figura 4.15 corresponde ao campo elétrico produzido por cada amostra com a aplicação de deformação. Quando a flexão é aplicada produz-se uma diferença de potencial piezoelétrica entre os dois eletrodos, o que leva a um fluxo livre de eletrões no circuito externo e é detetado um sinal de saída. Quando a pressão é libertada, o potencial piezoelétrico desaparece e é formado um potencial oposto. O campo elétrico gerado é resultante da medida da voltagem obtida no equipamento de medição

pela divisão da espessura das amostras. Os campos elétricos obtidos revelaram-se proporcionais às medidas de d_{33} determinadas.

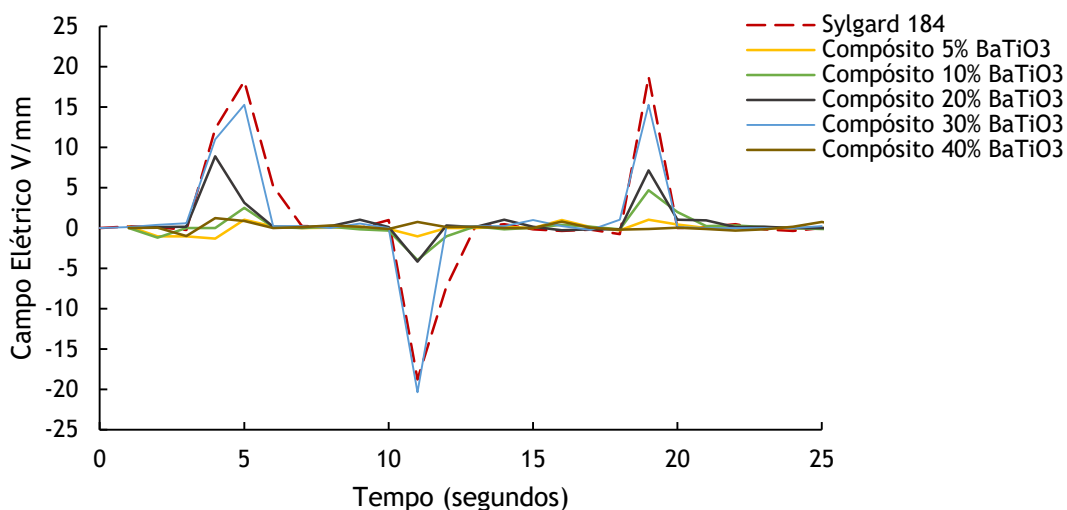


Figura 4.15 - Variação do campo elétrico nas amostras produzidas por deformação aplicada.

O compósito com 30% BaTiO₃, em volume, bem como o sylgard 184 obtiveram os maiores valores desta propriedade. Nestas amostras foram registados valores máximos compreendidos entre os 15 e 20 V/mm. Tendo em conta que as amostras foram polarizadas na direção da espessura, e na montagem experimental a flexão realizada não favorece esta direção, além de que a força realizada não é da mesma ordem de grandeza que a força oclusal, admite-se que estes valores são bastante satisfatórios para a aplicação futura, onde o contacto dos dentes com a goteira se dá na direção da espessura. Como referido as forças oclusais podem variar em média entre 153 e 796 N, valores que não são comparáveis às forças aplicadas no decorrer da medição em laboratório. Com estes valores de pressão aplicada, na direção da espessura do material são esperados campos elétricos de ordem de grandezas superiores. Contudo como anteriormente descrito, a migração de fibroblastos gengivais surge para campos elétricos de 10 V/cm, o que significa que com pequenos movimentos oclusais o paciente consegue ativar a piezoelectricidade do material, e desta forma promover a regeneração do tecido lesado.

4.4 Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

De forma a avaliar se a aplicação de um campo elétrico ao longo do processo de cura deterioraria as propriedades do sylgard 184 foi realizada uma análise de FTIR. A figura 4.16 apresenta a comparação dos espectros de FTIR de uma amostra com 30%, em volume de BaTiO₃ que sofreu cura com um campo elétrico de 5 kV aplicado, durante 50 minutos, e de uma amostra que sofreu o processo convencional de cura numa estufa.

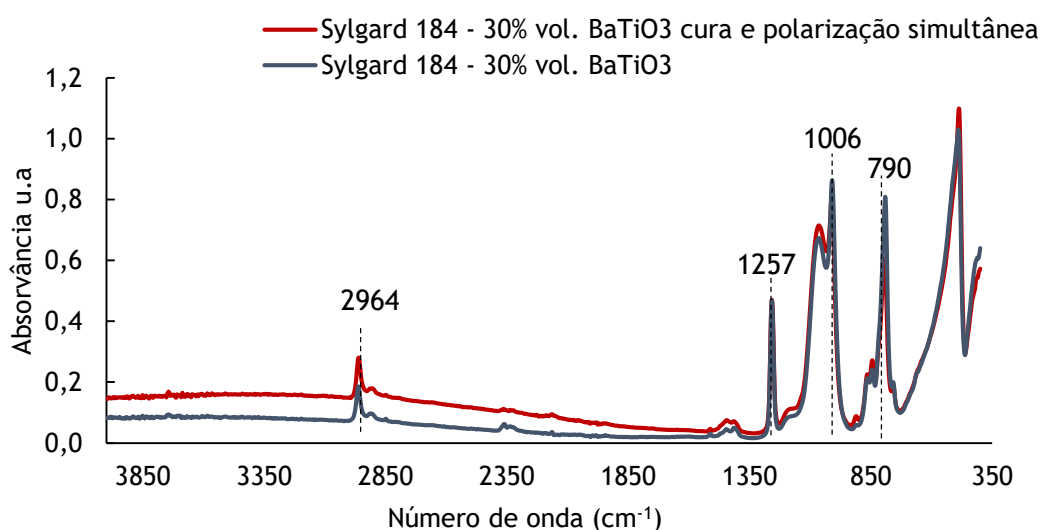


Figura 4.16 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR do compósito com 30% BaTiO₃, em volume, com o compósito 30% BaTiO₃, em volume, após cura e polarização simultânea.

Ambas as amostras estavam sujeitas a uma temperatura de 80 °C no decorrer do processo de cura, como anteriormente referido. O espectro FTIR obtido para o Sylgard 184 é idêntico ao reportado na literatura por Camino et al. [54] e Zhu et al. [52]. Na tabela 4.1 são listados os números de onda bem como as ligações e grupos químicos correspondentes.

Tabela 4.1 - Números de onda assinalados nos espectros da figura 4.16 e respetiva identificação.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição [54]
790	Si-O-C - Vibração flexão
1006	Si-O-Si - Estiramento simétrico
1257	C-H (Si-CH ₃) - Vibração flexão
2964	C-H (CH ₃) - Vibração estiramento

Vários autores reportam que a longo prazo as descargas de Corona podem causar a degradação de grupos funcionais do material e alterar a molhabilidade do polímero (reduzindo a hidrofobicidade) [52, 53]. As reações de auto-oxidação geralmente ocorrem na superfície do polímero na presença de oxigênio, e esta reação pode ser acelerada pelas descargas de Corona. A literatura refere que a degradação polimérica e a perda de hidrofobicidade de um PDMS acontece para campos elétricos aplicados superiores a 8 kV e tempos de permanência de 3 horas, apresentado o polímero várias fissuras ao longo da superfície após as descargas. Dadas as condições usadas, 5kV durante 50 minutos, e o aspeto das amostras após a realização da cura com polarização, não é de esperar que tenha ocorrido degradação. O espectro de FTIR de um PDMS degradado pela aplicação de campos elétricos revela grupos hidrofílicos (-OH) para números de onda entre 3700 e 3200 cm^{-1} e ligações C=O a 1740 cm^{-1} [52]. Pela análise da figura 4.16 não são visíveis essas ligações em ambas as amostras, o que permite concluir que não houve degradação da superfície com a polarização. Quando o polímero se degrada depois de submetido a descargas de Corona, verifica-se um decréscimo considerável do valor de absorvância das ligações Si-CH₃ e Si-O-Si, atribuído ao facto da energia das descargas ser superior à energia de ligação do Si-O-Si e Si-CH₃, o que provoca a ruptura das cadeias do silicone. Uma vez mais, esta evidência não foi observada na amostra analisada, dado que ambos os picos se mantiveram sobrepostos aos obtidos para a amostra que não sofreu polarização.

A figura 4.17 apresenta a comparação do espectros de FTIR para as amostras poliméricas sujeitas a várias condições de polarização. Como se pode ver na figura a proporção de ligações Si-CH₃ e Si-O-Si diminuiu após o tratamento por descargas de Corona para 7,5 e 10 kV. Este decréscimo pode ser atribuído ao facto de a energia utilizada para polarizar as amostras ser superior à energia de ligação Si-O-Si e Si-CH₃. Os dados obtidos pela análise FTIR corroboram com os resultados do valor do coeficiente d_{33} , onde se verificou um decréscimo desta propriedade para valores mais elevados de voltagem aplicada. Estes resultados sugerem que existe degradação da matriz

polimérica para valores de voltagem superiores a 5 kV, que se manifestam no coeficiente piezoelétrico d_{33} .

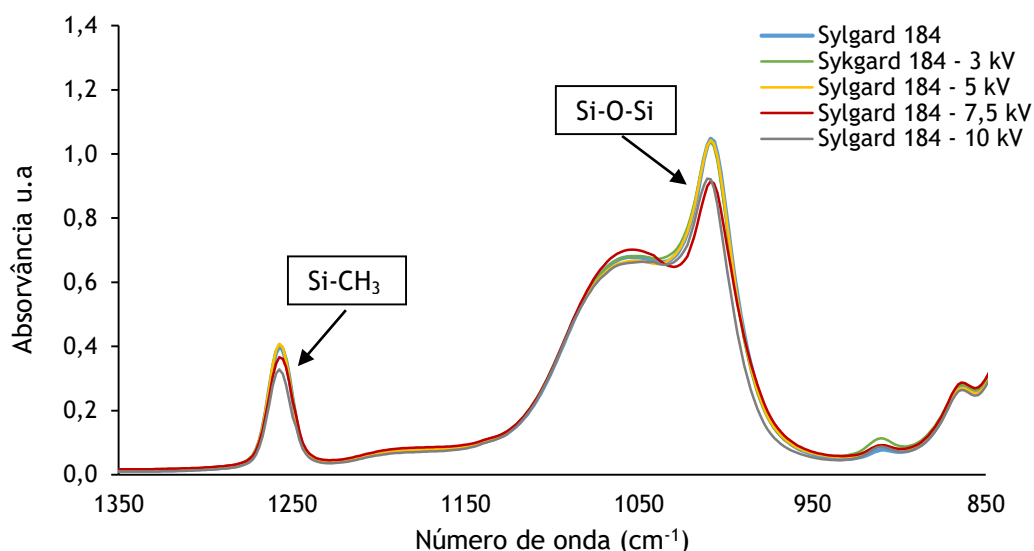


Figura 4.17 - Comparação dos espectros obtidos por FTIR de sylgard 184 com diferentes voltagens aplicadas no decorrer da polarização.

4.5 Molhabilidade

De forma a perceber o efeito da polarização por descargas de Corona simultânea com o processo de cura dos compósitos foi também realizada uma análise à molhabilidade das superfícies. As várias amostras obtidas por dispersão em acetato de etilo com cura na estufa e com cura e polarização simultânea foram caracterizadas em relação à molhabilidade de forma a proceder-se à comparação do comportamento (figura 4.18).

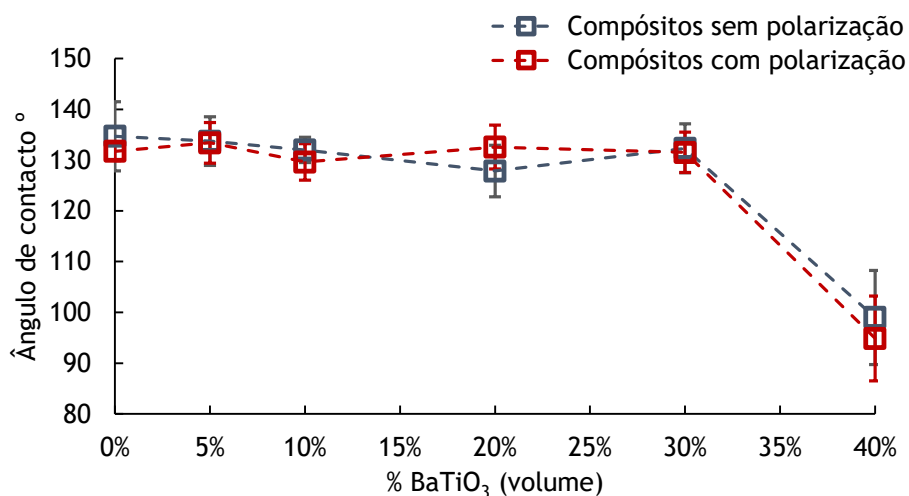


Figura 4.18 - Comparação do ângulo de contacto entre amostras com e sem polarização.

Os valores de ângulo de contacto em água encontrados para as amostras que não foram sujeitas a polarizações foram de $134,7^\circ \pm 6,8$, $133,7^\circ \pm 4,8$, $132,0^\circ \pm 2,5$, $127,9^\circ \pm 5,1$, $132,3^\circ \pm 4,8$ e $99,0^\circ \pm 9,3$, para compósitos com teores em volume de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%, respetivamente. Para os compósitos cuja superfície foi irradiada por descargas de Corona obtiveram-se os seguintes valores de ângulo de contacto (AC), $131,7^\circ \pm 1,9$, $133,4^\circ \pm 4,0$, $129,6^\circ \pm 3,6$, $133,6^\circ \pm 4,3$, $131,5^\circ \pm 4,0$ e $94,9^\circ \pm 8,4$, para compósitos com teores em volume de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%, respetivamente.

O silicone, nomeadamente o sylgard 184, apresenta-se como um material hidrofóbico, ou seja o seu ângulo de contacto com a água é superior a 100° , devido à presença do grupo metilo [52]. Uma vez que existem partículas cerâmicas incorporadas seria expectável que os compósitos apresentassem valores de ângulo de contacto inferiores, em comparação com o sylgard 184 sem adições. No entanto, observa-se que a média de todos os valores de AC é superior a 100° , o que indica que a presença das nanopartículas não influencia fortemente o carácter hidrofóbico. Da mesma forma, é também de notar que a superfície dos compósitos e do polímero se mantêm hidrofóbicas com o tratamento de polarização no decorrer da cura, com a exceção da amostra com 40% em volume de BaTiO_3 que apresenta o menor valor de AC.

Para um nível de significância de 10%, estima-se que as amostras que sofreram cura simultânea com polarização e as amostras cuja cura ocorreu na estufa apresentam médias iguais. Este resultado foi também confirmado pela análise de FTIR à amostra com 30% em volume de BaTiO_3 , com cura e polarização simultânea, onde não se verificaram alterações nas ligações, o que é reforçado pelos resultados da molhabilidade.

Em relação ao polímero e aos restantes compósitos, o compósito com 40% em volume apresenta-se como o mais hidrofílico e distingue-se pela maior dispersão de resultados, que pode ser devida à superfície menos regular obtida, criando desta forma diferentes condições de deposição da gota de água.

A literatura [55] relata técnicas específicas para modificar a superfície do sylgard 184 aumentando desta forma a molhabilidade da superfície do mesmo, nomeadamente descarga de plasma, descargas de Corona, ablação laser, irradiação de microondas e modificação por UV. Hillborg et. al [67]

relatam que a superfície de um PDMS, sujeito a descargas de Corona com voltagem de 20 kV em corrente AC com frequência de 50 Hz, se torna mais hidrofílica, o que se quantifica numa perda de 15° na medição do ângulo de contacto em amostras antes e após as descargas. No caso presente, conclui-se que o tratamento de polarização usado para que os compósitos apresentassem uma resposta piezoelétrica não provocou a degradação da superfície dos mesmos, nem a alteração das suas propriedades hidrofóbicas.

4.6 Absorção de água

A figura 4.19 apresenta o resultado do aumento percentual de peso, correspondente à absorção de água ao final de 24 horas a 37 °C, medido de acordo com a norma ASTM D570-98 (2005). Como é possível verificar os valores de AA determinados oscilam entre os 0,19% para as amostras poliméricas e 1,50% para as amostras com 40% em volume de BaTiO₃. O teor de água absorvida aumenta à medida que o teor em partículas cerâmicas também aumenta.

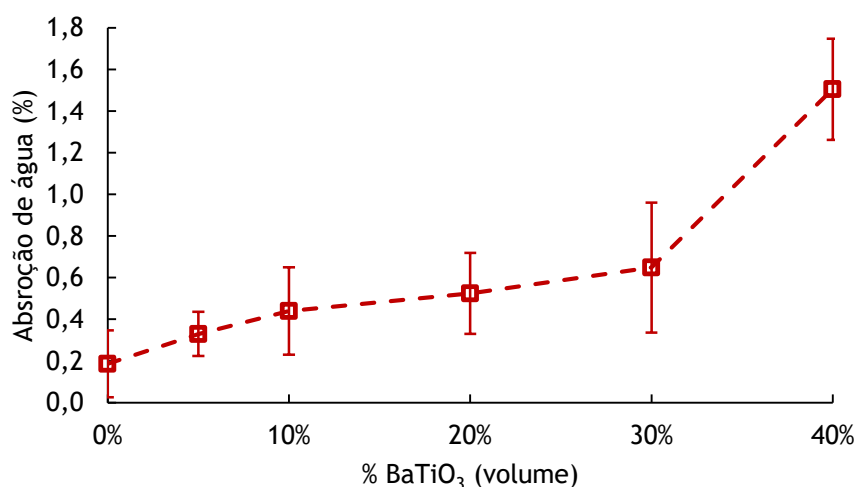


Figura 4.19 - Variação da percentagem de absorção de água em função da percentagem de BaTiO₃, em volume.

Como uma goteira está frequentemente em contacto com a saliva, é importante que os compósitos produzidos conservem o seu valor de absorção. Este parâmetro é relevante para indicar a estabilidade do material num ambiente aquoso (boca), sabendo que os materiais que apresentarem uma elevada absorção de água são suscetíveis a maior retenção de saliva bem como de bactérias. É importante referir que após a realização deste ensaio, macroscopicamente não se verificaram quaisquer deformações, fissurações ou

alterações na aparência das amostras. O ensaio foi realizado a 37 °C uma vez que a temperatura intraoral ronda este valor. Não foram realizados ensaios de saturação dada a finalidade do dispositivo, que é de uso limitado a algumas horas diárias e desta forma não estará em contacto permanente com a saliva. Os valores de absorção após 24 horas apresentam-se baixos e de acordo com as normas da American National Standards Institute (ANSI), é exigido que a absorção de água dos materiais de proteção bucal seja inferior a 0,5% em peso. Embora não se trate de uma comparação direta, a absorção de água poderá ser relacionada com a taxa de saliva que seria absorvida [39, 42].

Os valores de absorção de água indicam que existe alguma estabilidade dos compósitos em ambiente aquoso. Apenas o compósito com um teor de partículas de 40%, em volume, apresentou um valor significativamente superior. A amostra de 30% em volume de BaTiO₃, amostra compósita com melhor resposta piezoelétrica, apresenta um valor médio de absorção que excede o requerido pela norma (0,64%). No entanto é importante ter em consideração que o tempo de uso da goteira não contemplará as 24 horas consecutivas usadas no ensaio e o produto final deverá possuir melhores superfícies de acabamento. O corte das amostras para a realização do ensaio de absorção poderá ter influenciado a quantidade de água absorvida ao longo da espessura.

A permanência do material em água, ou em ambiente intraoral, não influenciará a resposta piezoelétrica do material, uma vez que após o tratamento de polarização, os compósitos permanecem permanentemente polarizados. Devem existir no entanto alguns cuidados a ter em consideração na manipulação das amostras, de forma a não promover a sua despolarização. A despolarização acontece por meio elétrico, mecânico ou térmico. A exposição a campos elétricos elevados de polaridade oposta ao campo de polarização pode despolarizar o material. A intensidade do campo para que efetivamente ocorra despolarização é dependente do material, temperatura bem como tempo de exposição. Em relação à despolarização mecânica, esta acontece quando a tensão mecânica a que o elemento piezoelétrico é submetido é de tal forma elevada que consegue perturbar as orientações dos domínios, destruindo os dipolos. A despolarização térmica ocorre quando se ultrapassa a temperatura

de Curie, uma vez que se promove a desorientação dos dipolos [68]. No entanto, em ambiente intraoral não são previstas estas perturbações, e deste modo espera-se que o desempenho do dispositivo seja mantido.

4.7 Massa específica

A figura 4.20 ilustra a massa específica dos compósitos e do polímero produzidos. Pela análise dos valores obtidos, e como seria de esperar há um aumento da massa específica em função do aumento do teor em partículas de BaTiO₃, uma vez que a massa específica do BaTiO₃ é 5,85 g/cm³ e a do sylgard 184 é de 1,04 g/cm³.

A medição desta propriedade revela-se importante dada a aplicação numa goteira, que deve apresentar-se leve, de forma a não causar problemas de fixação e ergonomia na boca do paciente.

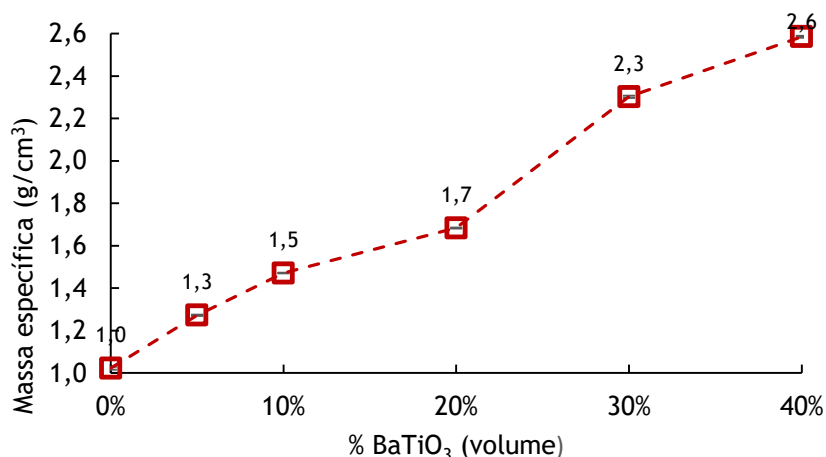


Figura 4.20 - Variação da massa específica em função do teor de BaTiO₃, em volume.

Nos compósitos elaborados, a partir dos 20% em volume ocorre um aumento considerável, no entanto, o compósito com 30% em volume possui uma massa específica aceitável, cerca de 2,30 g/cm³, para a aplicação em vista. Como se pode comprovar pela figura 4.21, os compósitos produzidos

apresentam também uma superfície regular e alta flexibilidade, propriedades muito importantes para um dispositivo médico em contacto com tecidos moles.

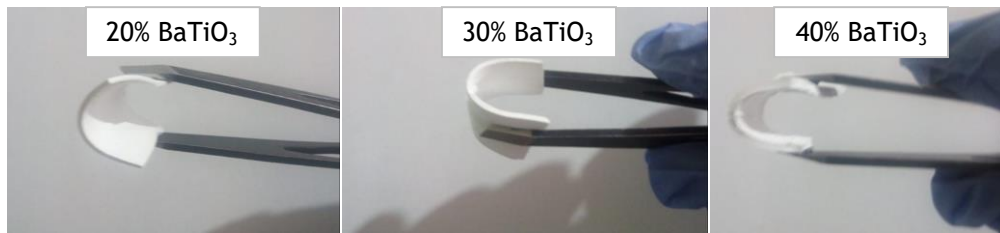


Figura 4.21 - Demonstração da flexibilidade dos compósitos com 20%, 30% e 40% de BaTiO₃, em volume.

As propriedades referidas podem ser modificadas pela variação da espessura final do material. No entanto, nos compósitos produzidos, em que se fez variar o teor de fase cerâmica até 40%, verificou-se sempre elevada flexibilidade na gama de espessuras produzidas, entre 1 e 2 mm.

V. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de obter um compósito piezoelétrico para o fabrico de uma goteira terapêutica para o tratamento da recessão gengival, a abordagem utilizada neste estudo incidiu na introdução de partículas cerâmicas piezoelétricas numa matriz polimérica. Os estudos atuais de materiais piezoelétricos na área biomédica incidem essencialmente sobre polímeros piezoelétricos, dada a sua facilidade de processamento e o seu baixo peso, característica essencial para aplicações *in vivo* em tratamentos de regeneração. No entanto, como a resposta piezoelétrica dos cerâmicos é bastante superior, o objetivo recaiu na produção de compósitos com enchimento cerâmico de BaTiO₃.

A modificação da superfície das partículas de BaTiO₃ com ácido esteárico revelou-se um tratamento eficaz para a diminuição do tamanho dos aglomerados e para a melhoria da dispersão da fase cerâmica. Os compósitos obtidos por via de dispersão em acetato de etilo revelaram maior homogeneidade e ausência de poros, contrariamente aos produzidos pelo método de mistura manual.

Com os testes realizados para controlo de material verificou-se que o sylgard 184 se comporta como um *piezoelectret* revelando valores elevados de coeficiente d_{33} ($11,7 \pm 1,5$ pC/N). Apenas se registou comportamento piezoelétrico quando a cura e a polarização dos compósitos teve lugar em simultâneo, resultado da maior mobilidade fornecida para o rearranjo dos dipolos. O compósito que apresentou maior resposta piezoelétrica foi o de 30%, em volume de BaTiO₃ ($d_{33}=11,7 \pm 1,5$ pC/N), verificando-se que, a partir daquele teor o aumento do conteúdo da carga cerâmica fez diminuir o valor de d_{33} .

Existem indícios de que voltagens, aplicadas no decorrer da polarização, superiores a 5 kV promovem a degradação do sylgard 184, traduzindo-se numa perda significativa da resposta piezoelétrica. Os resultados de absorção de água indicam que as amostras com um teor de BaTiO₃ até 30% em volume, estão de acordo com a norma ANSI que especifica que os materiais usados no fabrico de goteiras devem apresentar uma taxa de absorção de água inferior a 0,5%.

A abordagem experimental para funcionar como prova do conceito, mostrou que, mediante uma deformação, as amostras de sylgard 184 e o

compósito 30%, em volume de BaTiO₃, formavam campos elétricos entre 15 e 20 V/mm. Estes valores são suficientes para promover a regeneração de tecidos, uma vez que a literatura reporta a efetividade de campos de 10 V/cm.

Os resultados obtidos em relação ao sylgard 184 deverão ser alvo de investigação mais aprofundada, de forma a conhecer o comportamento de um *piezoelectret* e desta forma analisar as propriedades inerentes ao fabrico destes materiais que poderão ser manipuladas de acordo com a resposta piezoelétrica pretendida. Os compósitos produzidos neste trabalho apresentam também potencialidades que justificam a continuidade das pesquisas. A utilização de outros tipos de surfatantes, ou a utilização de partículas de BaTiO₃ de diferente tamanho poderão permitir melhorias na dispersão da fase cerâmica na matriz.

Os estudos efetuados com diferentes percentagens de BaTiO₃ e voltagens aplicadas permitiram obter compósitos com diferentes valores de d_{33} . A investigação de parâmetros como tempo e temperatura de polarização são uma área com potencialidade de pesquisa a ser explorada. A utilização de um equipamento de polarização de corrente AC poderá potenciar o alinhamento de partículas cerâmicas e os compósitos resultantes deverão ser também alvo de investigação.

Deverão também ser realizados ensaios *in vitro* para uma avaliação preliminar da citotoxicidade dos materiais desenvolvidos e das suas potencialidades regenerativas.

A goteira terapêutica deverá ser obtida através da termoformação do compósito com 30% em volume de BaTiO₃, e sobre este produto deverão ser realizados, no futuro, ensaios mecânicos, como determinação da dureza e ensaios de desgaste. A validação do produto final *in vivo*, e o estudo da influência da espessura da goteira na capacidade regenerativa deverão também ser alvo de investigação.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Ribeiro, V. Sencadas, D. M. Correia, and S. Lanceros-Méndez, "Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 136, pp. 46-55, december 2015.
- [2] S. J. Lee, J. J. Yoo, and A. Atala, "Fundamentals of In Situ Tissue Regeneration", *In Situ Tissue Regeneration*. Boston: Academic Press, 2016, pp. 3-17. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128022252000015>.
- [3] K. Rezavandi, "Periodontal Factors ", *Smile Design Integrating Esthetics and Function*, J. Levine, Ed.: Mosby, 2016, pp. 123-148.
- [4] S. Zwetchkenbaum and L. S. Taichman, "Oral Health", *Clinical Men's Health*, J. J. Heidelbaugh, Ed. Philadelphia: W.B. Saunders, 2008, pp. 243-262.
- [5] C. P. Company. (2018, 5 march). *Tratamento da doença gengival*. Available: <http://www.colgate.pt/app/CP/PT/OC/Information/Popular-Topics/Gum-Disease/article/Periodontal-Disease-and-Cardiovascular-Disease.cvsp>
- [6] H. L. Chan, Y. H. P. Chun, M. MacEachern, and T. W. Oates, "Does Gingival Recession Require Surgical Treatment?", *Dental Clinics of North America*, vol. 59, no. 4, pp. 981-996, october 2015.
- [7] U. M. E. W. Michael J. Danesh-Meyer, "Gingival recession defects and guided tissue regeneration: a review", *Journal of Periodontal Research*, vol. 36, pp. 341-354, december 2001.
- [8] M. Wyganowska-Swiatkowska, P. Urbaniak, D. Lipinski, M. Szalata, and M. Kotwicka, "Human gingival fibroblast response to enamel matrix derivative, porcine recombinant 21.3-kDa amelogenin and 5.3-kDa tyrosine-rich amelogenin peptide", *Human Cell*, vol. 30, no. 3, pp. 181-191, may 2017.
- [9] C. Ritchhart and A. Joy, "Reversal of drug-induced gingival overgrowth by UV-mediated apoptosis of gingival fibroblasts – an in vitro study", *Annals of Anatomy - Anatomischer Anzeiger*, vol. 217, pp. 7-11, may 2018.
- [10] P. Regtien, "Piezoelectric Sensors", in *Sensors for Mechatronics*. Elsevier, 2012, pp. 219-239. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kt00B RGE11/sensors-mechatronics/piezoelectric-materials>.
- [11] J. S. Wilson, *Sensor Technology Handbook*: Elsevier, 2005. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSTH0000A/sensor-technology-handbook/sensor-technology-handbook>.
- [12] L. APC International, *Piezoelectric cerâmics: Principle and Applications*. 2002.

- [13] V. Giurgiutiu, "Electroactive and Magnetoactive Materials", in *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*: Elsevier, 2008, pp. 13-37. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSHMPWAS3/structural-health-monitoring-2/structural-health-monitoring-2>.
- [14] K. Uchino, *Advanced Piezoelectric Materials - Science and Technology, Electronic and Optical Materials*: Woodhead Publishing, 2010. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPMST002/advanced-piezoelectric/advanced-piezoelectric>.
- [15] 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.
- [16] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press, 1971.
- [17] A. H. Rajabi, M. Jaffe, and T. L. Arinze, "Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review", *Acta Biomaterialia*, vol. 24, pp. 12-23, september 2015.
- [18] N. More and G. Kapusetti, "Piezoelectric material - A promising approach for bone and cartilage regeneration", *Medical Hypotheses*, vol. 108, pp. 10-16, october 2017.
- [19] M. Rouabhia, H. Park, S. Meng, H. Derbali, and Z. Zhang, "Electrical Stimulation Promotes Wound Healing by Enhancing Dermal Fibroblast Activity and Promoting Myofibroblast Transdifferentiation", *PLoS ONE*, vol. 8, no. 8, pp. 1-11, august 2013.
- [20] S. Ross, "Morphological responses of cells to exogenous ionic currents", presented at the Annu Int Conf IEEE Eng Med Biol, 1990.
- [21] L. Pardo, "5 - Piezoelectric ceramic materials for power ultrasonic transducers", in *Power Ultrasonics*. Oxford: Woodhead Publishing, 2015, pp. 101-125. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420286000053>.
- [22] C. Wong, Y. Y. Teng, J. Ashok, and P. L. H. Varaprasad, "Barium Titanate (BaTiO₃)", in *Handbook of Optical Constants of Solids* Burlington: Academic Press, 1997, pp. 789-803.
- [23] C. Mota, M. Labardi, L. Trombi, F. Chiellini, L. Bruschini, and S. Danti, "Design, fabrication and characterization of composite piezoelectric ultrafine fibers for cochlear stimulation", *Materials & Design*, vol. 122, pp. 206-219, may 2017.

- [24] A. C. Lopes, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, "Polímeros piezoelétricos: Caraterísticas, aplicações, perspetivas", *Gazeta da Física*, vol. 37, no. 3, pp. 2-6, december 2014.
- [25] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, "Classes Of Materials Used In Medicine", in *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine (3rd Edition)*. Elsevier, 2013, pp. 62-104. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBSAIMM06/biomaterials-science/biomaterials-science>.
- [26] X. Qian and H. Liu, "The Study Progress Of The Raw Materials Of Electrospinning And Their Application", in *Advanced Textile Materials, Part 1*. Elsevier: Trans Tech Publications Ltd, 2011, pp. 1268-1271. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpATMP000C/advanced-textile-materials/advanced-textile-materials>.
- [27] 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, pp. 1-26, december 2013.
- [28] K. S. Maxwell, "Finite element analysis of three-phase piezoelectric nanocomposites", Mater Thesis, Science, Texas A&M University, Texas, 2009.
- [29] A. K. Kulshreshtha and C. Vasile, *Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4*, Elsevier, ed.: Smithers Rapra Technology, 2002. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHPBCV001/handbook-polymer-blends/handbook-polymer-blends>.
- [30] TMS, *TMS 2012 141st Annual Meeting and Exhibition - Supplemental Proceedings, Volume 1 - Materials Processing and Interfaces*. : TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2012. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTMSAME41/tms-2012-141st-annual/tms-2012-141st-annual>.
- [31] C. P. Bowen, T. R. Shrout, R. E. Newnham, and C. A. Randall, "Tunable electric field processing of composite materials", *Journal of intelligent material systems and structures*, vol. 6, pp. 159-168, march 1995.
- [32] S. Batra and M. Cakmak, "Ultra-capacitor flexible films with tailored dielectric constants using electric field assisted assembly of nanoparticles", *RSC Advances*, vol. 7, no. 48, pp. 20571-20583, november 2015.
- [33] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978189519892850001X>.

- [34] L. L. Hench and J. R. Jones, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*, Elsevier: Woodhead Publishing, 2005. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBAOTE001/biomaterials-artificial/biomaterials-artificial>.
- [35] K. Cantor, "Materials for Blown Film", in *Blown Film Extrusion - An Introduction*. Elsevier: Hanser Publishers, 2006, pp. 5-20. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBFEAI00V/blown-film-extrusion/blown-film-extrusion>.
- [36] G. P. Willeke and E. R. Weber, "Glass And Other Encapsulation Materials", in *Semiconductors and Semimetals, Volume 89 - Advances in Photovoltaics, Part 2*. Elsevier, 2013, pp. 199-258. [Online]. Available: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSSVAPP23/semiconductors-semimetals/semiconductors-semimetals>.
- [37] K. Efimenko, W. E. Wallace, and J. Genzer, "Surface Modification of Sylgard-184 Poly(dimethyl siloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet/Ozone Treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 254, no. 2, pp. 306-315, october 2002.
- [38] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, "Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems", *Biomedical microdevices*, vol. 7, pp. 281-293, december 2005.
- [39] T. E. Gould, S. G. Piland, J. Shin, C. E. Hoyle, and S. Nazarenko, "Characterization of mouthguard materials: Physical and mechanical properties of commercialized products", *Dental Materials*, vol. 25, no. 6, pp. 771-780, june 2009.
- [40] 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", *Dental Materials*, vol. 25, no. 12, pp. 1593-1602, december 2009.
- [41] O. D. McNair, T. E. Gould, S. G. Piland, and D. A. 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. 3-11, january 2014.
- [42] J. J. Knapik *et al.*, "Mouthguards in Sport Activities: History, Physical Properties and Injury Prevention Effectiveness", *Sports Med*, vol. 37, no. 2, pp. 117-144, 2007.

- [43] J. V. Rosar, T. d. S. Barbosa, I. O. V. Dias, M. B. D. Gavião, L. R. Bonjardim, and P. M. Castelo, "Effect of interocclusal appliance on bite force, sleep quality, salivary cortisol levels and signs and symptoms of temporomandibular dysfunction in adults with sleep bruxism", *Archives of Oral Biology*, vol. 82, pp. 62-70, october 2017.
- [44] F. Alóe, L. R. Gonçalves, A. Azevedo, and R. C. Barbosa, "Bruxismo durante o Sono", *Rev. Neurociências*, vol. 11, no. 1, pp. 4-17, 2003.
- [45] E. B. K. Nishigawa, M. Nakano, "Quantitative study of bite force during sleep associated bruxism", *Journal of Oral Rehabilitation*, vol. 28, pp. 485-491, may 2001.
- [46] 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, january 2010.
- [47] A. A. Babar, V. A. Bhagavati, L. Ukkonen, A. Z. Elsherbeni, P. Kallio, and L. Sydänheimo, "Performance of High-Permittivity Ceramic-Polymer Composite as a Substrate for UHF RFID Tag Antennas", *International Journal of Antennas and Propagation*, vol. 2012, pp. 1-8, april 2012.
- [48] 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*, february 2017.
- [49] S. K. Sharma, H. Gaur, M. Kulkarni, G. Patil, B. Bhattacharya, and A. Sharma, "PZT-PDMS composite for active damping of vibrations", *Composites Science and Technology*, vol. 77, pp. 42-51, january 2013.
- [50] C. J. Borsa, M. M. Ebersold, P. Bowen, P. A. Farine, and D. Briand, "Characterization of Piezoelectric PDMS-Nanoparticle Composites", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 660, pp. 1-4, 2015.
- [51] R. Yair Haruvy, Israel; and Stephen E. Webber, "Electricfield curing of polymers", Austin, Texas, 1994.
- [52] Y. Zhu, K. Haji, M. Otsubo, and C. Honda, "Surface Degradation of Silicone Rubber Exposed to Corona Discharge", *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, no. 4, pp. 1094-1098, august 2006.
- [53] Y. Zhu, M. Otsubo, and C. Honda, "Degradation of polymeric materials exposed to corona discharges", *Polymer Testing*, vol. 25, no. 3, pp. 313-317, may 2006.

- [54] S. M. L. G. Camino, M. Laguard "Thermal polydimethylsiloxane degradation Part 2. The degradation mechanisms", *Polymer* vol. 43, no. 7, pp. 2011-2015, march 2002.
- [55] E. A. Waddell, S. Shreeves, H. Carrell, C. Perry, B. A. Reid, and J. McKee, "Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy", *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 17, pp. 5314-5318, june 2008.
- [56] D. H. Yoon, "Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 7, no. 4, pp. 343-354, january 2006.
- [57] A. T. Sepulveda, R. Guzman de Villoria, J. C. Viana, A. J. Pontes, B. L. Wardle, and L. A. Rocha, "Full elastic constitutive relation of non-isotropic aligned-CNT/PDMS flexible nanocomposites", *Nanoscale*, 10.1039/C3NR00753G vol. 5, no. 11, pp. 4847-4854, march 2013.
- [58] M. C. A. Bele, G. T. Stiubianua and S. Vlada, "Silicone - barium titanate composites with increased electromechanical sensitivity. The effects of the filler morphology", *RSC Advances*, vol. 4, no. 102, pp. 58522-58529, october 2014.
- [59] S. Risse, B. Kussmaul, H. Kruger, and G. Kofod, "A versatile method for enhancement of electromechanical sensitivity of silicone elastomers", *RSC Advances*, vol. 2, no. 24, pp. 9029-9035, july 2012.
- [60] M. A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, and C. Stirling, "Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications", *Carbon*, vol. 49, no. 13, pp. 4269-4279, november 2011.
- [61] *Dow Corning - 184 Silicone elastomer*, 2017.
- [62] T. S. Radhakrishnan, "Thermal degradation of poly(dimethylsilylene) and poly(tetramethyldisilylene-co-styrene)", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 5, pp. 2679-2686, march 2005.
- [63] D. B. Deutz, N. T. Mascarenhas, S. van der Zwaag, and W. A. Groen, "Poling piezoelectric (K,Na,Li)NbO₃-polydimethylsiloxane composites", *Ferroelectrics*, vol. 515, no. 1, pp. 68-74, october 2017.
- [64] B. Tandon, A. Magaz, R. Balint, J. J. Blaker, and S. H. Cartmell, "Electroactive biomaterials: Vehicles for controlled delivery of therapeutic agents for drug

- delivery and tissue regeneration", *Advanced Drug Delivery Reviews*, pp. 1-20, december 2017.
- [65] L. S. P. Vladimir N. Kestelman, Victor A. Goldade, *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. 2000.
- [66] A. Kachroudi, S. Basrour, L. Rufer, and F. Jomni, "Air-spaced PDMS piezo-electret cantilevers for vibration energy harvesting", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 773, p. 012072, 2016.
- [67] U. W. G. H. Hillborg, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", *Polymer* vol. 39, no. 10, pp. 1991-1998, may 1997.
- [68] J. Fialka, P. Benes, S. Klusacek, S. Pikula, and Z. Havranek, "Measurement of thermal depolarization effects in piezoelectric coefficients of soft PZT ceramics via the frequency and direct methods", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 11, pp. 2727-2738, september 2016.

ANEXO A

Tabela 2.5 - Compilação de vários estudos que reportam a dureza, resistência ao rasgo, resistência à tração e absorção de água de goteiras desportivas (adaptado) [42].

Estudo	Material (espessura em mm)	Dureza (shore A)	Resistência ao rasgo (N/cm)	Resistência à tração (MPa)	Ensaio de absorção de água (mg/cm ²)
Craig and Godwin (1967)	EVA (1,5)	67-90	245-455	7-14	0,01-0,05
Going et al. (1974)	EVA (25)	68-86	2100/368	3-20	0,13-2,07
	PMMA (25)	92	166	9	1,38
	Silicone (25)	25/63	88/158	2/9	0,35/0,36
Loehman et al. (1975)	EVA		280/359	3/20	
	PMMA		166	9	
	Silicone		63-151	3-5	
Bishop et al. (1985)	EVA (3,2) PE, 33% PVA		249		0,35
	EVA (3,2) PE, 24% PVA		294/370		0,31/0,30
	EVA (3,2) PE, 13% PVA		621		0,06
	EVA (3,2) PE, 8% PVA		749		0,07
Tran et al. (2001)	EVA (1)	85		17	
	EVA (2)	84		15	
	EVA (3)	84		12	

ANEXO B

Tabela 3.1 - Propriedades do sylgard 184 (adaptado) [61].

Fórmula química	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Proporção de utilização	Base : Agente de cura	10 : 1
Viscosidade a 23 °C	(mPa.sec)	3500
		150 (10 minutos)
Temperatura de cura	(°C)	125 (20 minutos)
		100 (35 minutos)
		48
Cura a 25 °C	(horas)	48
Massa específica	(g/cm ³)	1,04
Gama de utilização	(°C)	-45 a 200
Alongamento	%	120
Resistência à tração	MPa	7,1
Dureza	(Shore A)	50
Constante dielétrica	-	2,72 (100 Hz)
	-	2,68 (100 KHz)

ANEXO C

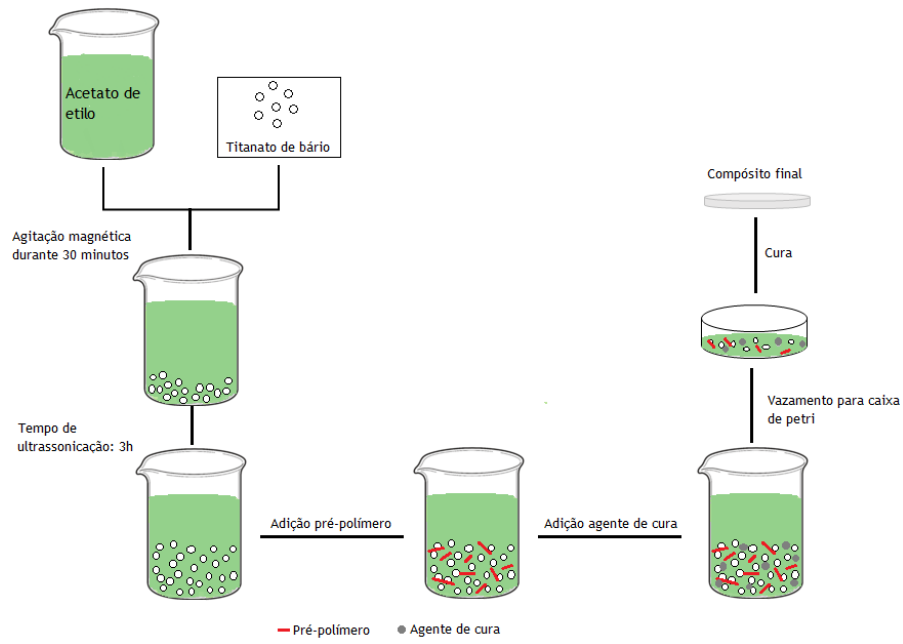


Figura 3.1 - Representação esquemática do procedimento experimental para a produção de compósitos.