



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Priscila Nogueira Lacerda

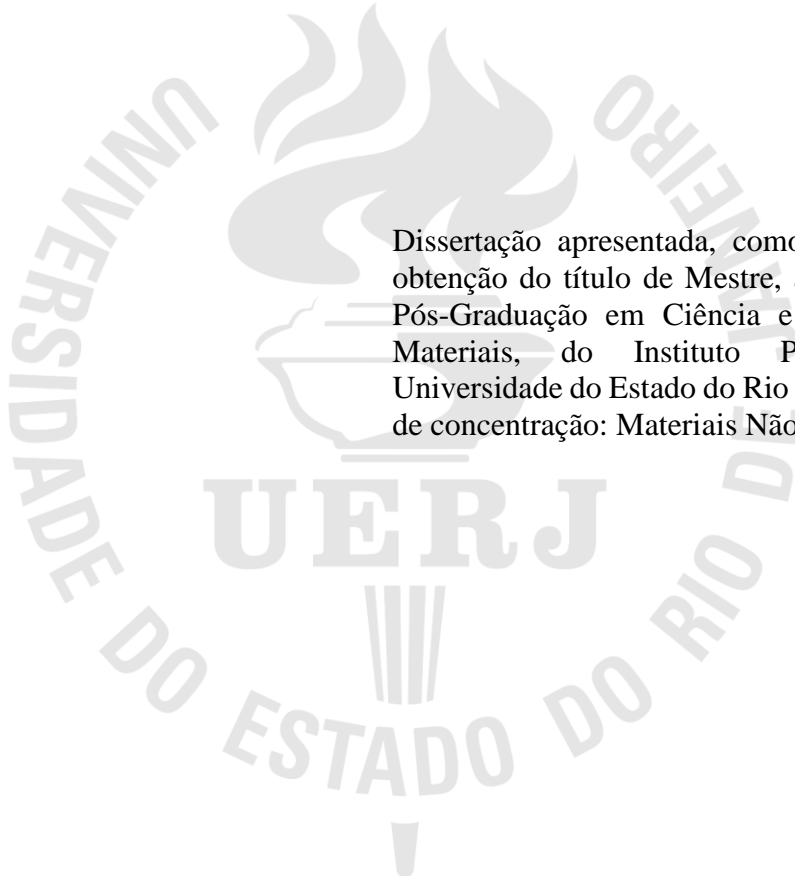
**Desenvolvimento de Osso Artificial de Baixo Custo Aplicado na Melhoria
de Qualidade de Vida da População**

Nova Friburgo

2019

Priscila Nogueira Lacerda

Desenvolvimento de osso artificial de baixo custo aplicado na melhoria da qualidade de vida da população



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientador: Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

L131 Lacerda, Priscila Nogueira.
Desenvolvimento de osso artificial de baixo custo aplicado na melhoria da qualidade de vida da população / Priscila Nogueira Lacerda. - 2019.
130 f. : il.

Orientador: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Materiais biomédicos - Teses. 2. Compositos poliméricos - Teses. 3. Materiais compostos - Teses. 4. Osseointegração - Teses. 5. Ossos - Transplante - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 66.09:61

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Priscila Nogueira Lacerda

Desenvolvimento de osso artificial de baixo custo aplicado na melhoria da qualidade de vida da população

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Aprovada em 31 de janeiro de 2019.

Banca examinadora:

Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dra. Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico – UERJ

Prof. Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo

2019

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Sebastião, que mesmo não estando mais presente entre nós, sempre me apoiou e se esforçou para que o meu sonho de fazer o curso de pós-graduação e obter título de mestre fosse realizado; a minha mãe Marina, por todo amor e apoio ao longo da minha vida; ao meu noivo Emerson, pela sua dedicação e companheirismo durante os momentos bons e ruins; aos meus colegas, por tantos momentos compartilhados, que contribuíram muito para esta trajetória e aos meus amigos, Fabricio, Matheus, Hiasmim, Ludimila, Mariana e Joana.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar sempre me acompanhando, dando-me sabedoria, saúde e auxílio em todos os momentos da minha vida. Agradeço a Ele por me guiar nesta caminhada e permitir que mais esta conquista fosse alcançada.

Agradeço aos meus pais, Marina Nogueira e Sebastião Lacerda, pelo apoio ao longo de toda a minha vida.

A minha professora orientadora, Marisa Cristina Guimarães Rocha, por ajudar e coordenar o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao meu noivo Emerson Sanches, por tanto amor, carinho e compreensão em toda minha jornada acadêmica.

Aos meus sogros, Adriano Sanches e Roberta Sanches por todo apoio, ao longo da pós-graduação.

Aos técnicos e amigos Jorge de Mattos Futigami e Verônica Alves da Rosa pela paciência e ajuda nas execuções dos experimentos realizados neste trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano (IMA/UFRJ), por conceder acesso aos seus equipamentos e laboratórios que foram fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

À agência de fomento à ciência Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por todo apoio financeiro promovido mediante o fornecimento de uma bolsa de estudo permanente.

Às demais agências de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelos equipamentos e estrutura disponibilizados.

Aos alunos Fabricio Mascouto, Emerson Sanches e Hiasmim Rohem por todo o conhecimento compartilhado e companheirismo.

Aos demais amigos e servidores da UERJ/IPRJ.

RESUMO

LACERDA, P. N., Desenvolvimento de osso artificial de baixo custo aplicado a melhoria de qualidade de vida da população. 2019. 132 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

A busca por biomateriais sintéticos com características mais semelhantes ao osso natural para aplicação em enxertos ósseos, vem sendo alvo de pesquisas de inúmeros pesquisadores, uma vez que esses materiais apresentam grande impacto na qualidade de vida da população. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de compósitos híbridos constituídos por polipropileno (PP), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e beta tri-cálcio-fosfato ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) e a avaliação o efeito da adição de partículas de nanopartículas de prata (AgNPs) com características antimicrobianas, indicada como uma melhor alternativa econômica para enxertos ósseos aplicados inicialmente à área odontológica. De forma a alcançar os objetivos propostos, o efeito da incorporação do Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ na matriz de PP foi investigado através das análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC), testes morfológicos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos convencionais (tração, flexão e impacto), análise de difração de raio X (DRX) e análise microbiológica. Em especial, para os compósitos híbridos contendo AgNPs foram realizados ensaios microbiológicos de forma a avaliar o efeito antimicrobiano desempenhado por estas partículas frente às bactérias *Escherichia coli*. Os resultados, a partir das análises térmica, mostraram que incorporação das cargas promoveu o aumento na estabilidade térmica e no grau de cristalinidade nos compósitos finais produzidos. As micrografias evidenciaram a ocorrência de adesão entre a carga e a matriz e a formação de pequenos aglomerados de partículas. Através da análise de DRX foi observado a formação de uma fase β sutil no PP utilizando 3,75% (m/m) de partículas de Nb_2O_5 e uma fase β mais intensa com a adição de 11,25% (m/m) de partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Além disso, foi evidenciado o aumento no grau de cristalinidade da matriz com a incorporação das cargas inorgânicas. Os ensaios mecânicos e microbiológicos mostraram que os compósitos híbridos formulados com 3,75% Nb_2O_5 e 11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ se destacaram entre os demais compósitos analisados. Esses compósitos híbridos aditivados com AgNPs apresentaram maior controle no crescimento das bactérias *Escherichia coli*.

Palavras-chave: Compósitos. Biomateriais. Enxerto Ósseo. Odontologia.

ABSTRACT

LACERDA, P. N., Development of low cost artificial bone applied to improve the quality of the population's life. 2019. 132 pages. Dissertation (MSc in Materials Science and Technology) – Polytechnic Institute, Rio de Janeiro State University, Nova Friburgo, 2019.

The search for synthetic biomaterials for application in bone grafts with characteristics more similar to natural bone has been the subject of studies by many researchers, since these materials with such characteristics impact in a positive way the quality of the population's life. In this context, the main objective of the present work is the development and the characterization of hybrid composites consisting of polypropylene (PP), niobium pentoxide (Nb_2O_5) and beta-tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) and the evaluation of the effect of the addition of silver nanoparticles (AgNPs) with antimicrobial characteristics, indicate as a better economic alternative for bone grafts applied to the dental area, is also one of this work's objectives. In order to achieve the proposed objectives, the effect of the incorporation of Nb_2O_5 and $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ in the PP matrix was investigated through conventional mechanical tests (traction, flexion impact), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), morphological tests by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and microbiological analysis. In particular, it was performed microbiological tests for the hybrid composites containing AgNPs in order to evaluate the antimicrobial effect played by these particles against the *Escherichia coli* bacteria. The results, from the thermal analyzes, showed that the incorporation of the filler promoted the increase in the thermal stability and the degree of crystallinity in the final composites produced. The micrographs evidenced the occurrence of adhesion between the filler and the matrix and the formation of small particle agglomerates. Through the XRD analysis the formation of a subtle β phase in the PP was observed using 3.75% (w/w) of particles of Nb_2O_5 and a more intense β phase with the addition of 11,25% (w/w) of particles of $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Besides that, the increase in the degree of crystallinity of the matrix by the incorporation of inorganic fillers was evidenced. The mechanical and microbiological analysis showed that the hybrid composites formulated with 3.75% Nb_2O_5 and 11.25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ stood out among the other composites analyzed. These hybrid composites doped with AgNPs showed greater control in the growth of *Escherichia coli* bacteria.

Keywords: Composites. Biomaterials. Bone Graft. Dentistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – PP H603.	41
Figura 2 – Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅).	42
Figura 3 – Beta-fosfato tricálcio.	43
Figura 4 – Nanopartículas de prata (AgNPs).	43
Figura 5 – Estufa Marconi MA-035/1080/E.	44
Figura 6 – Extrusoras mono rosca e extrusora de dupla rosca utilizadas nesse estudo.	45
Figura 7 – Design de mistura.	47
Figura 8 – Malvern Mastersizer 2000, hydro 2000MU.	48
Figura 9 – TA modelo Q500.	49
Figura 10 – TA Q1000 V9.9.	50
Figura 11 – Metalizador BAL-TEC.	51
Figura 12 – MEV modelo Hitachi acoplado ao EDS	51
Figura 13 – Injetora Arburg Allrounder.	52
Figura 14 – Corpos de prova.	52
Figura 15 – Máquina universal Shimadzu AG-X Plus.	53
Figura 16 – Aparato experimental - ensaio de tração.	53
Figura 17 – Shimadzu AG-X Plus 100KN.	55
Figura 18 – Posicionamento da amostra para ensaio de flexão.	55
Figura 19 – Instron Ceast Division.	57
Figura 20 – Pêndulo Ceast 9050.	57
Figura 21 – Prensa hidráulica.	58
Figura 22 – Difratômetro de raio X.	58
Figura 23 – Fresadora Roland MDX.	60
Figura 24 – Bancada Pachame.	61

Figura 25 – Placa para teste microbiológico.	61
Figura 26 – Espectrômetro e placa com poços preenchidos para análise em t_0	62
Figura 27 – CPs distribuídos na placa.	63
Figura 28 – Espectrômetro e placa para análise em t_{24}	64
Figura 29 – Análise granulométrica do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	66
Figura 30 – Análise granulométrica do Nb_2O_5	66
Figura 31 – Curvas TG dos compósitos PP/ Nb_2O_5	68
Figura 32 – Curvas DTG dos compósitos PP/ Nb_2O_5	68
Figura 33 – Curva TGA dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	70
Figura 34 – Curvas DTG dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	70
Figura 35 – Curva TG dos compósitos PP/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	71
Figura 36 – Curvas DTG dos compósitos PP/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	71
Figura 37 – Curvas de aquecimento dos compósitos PP/ Nb_2O_5	73
Figura 38 – Curvas de resfriamento dos compósitos PP/ Nb_2O_5	73
Figura 39 – Curvas de fusão dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	75
Figura 40 – Curvas de cristalização dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	75
Figura 41 – Curvas de fusão para PP/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	76
Figura 42 – Curvas de cristalização para PP/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	76
Figura 43 – Partículas de Nb_2O_5 com aumento de 250x.	77
Figura 44 – Partículas de Nb_2O_5 com aumento de 500x.	77
Figura 45 – Partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com aumento de 250x.	78
Figura 46 – Partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com aumento de 1000x.	78
Figura 47 – Micrografia da superfície de fratura do PP (200x).	78
Figura 48 – Micrografia de fratura dos compósitos: (a) 3,75%, (b) 7,50%, (c) 11,25% e (d)15% de Nb_2O_5 , respectivamente.	79
Figura 49 – Micrografia com EDS dos compósitos PP/ Nb_2O_5 : (a) 3,75%; (b) 7,50%; (c) 11,25%; (d) 15,00%.	80

Figura 50 – Micrografia de fratura dos compósitos contendo 2,50%, 5,00%, 11,25% e 15% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, respectivamente.	81
Figura 51 – Micrografia com EDS dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$: (a) 2,5% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$; (b) 5% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$; (c) 11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$; (d) 15,00% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	82
Figura 52 – Micrografia PP/3,75% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	83
Figura 53 – Micrografia PP/5,00% Nb_2O_5 /5,00% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	83
Figura 54 – Micrografia PP/3,75% Nb_2O_5 /7,50% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	83
Figura 55 – Micrografia PP/7,50% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	83
Figura 56 – Micrografia PP/3,75% Nb_2O_5 /11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	84
Figura 57 – Tensão de escoamento dos compósitos PP/ Nb_2O_5	86
Figura 58 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/ Nb_2O_5	87
Figura 59 – Dados experimentais e teóricos do Módulo de elasticidade dos compósitos PP/ Nb_2O_5	88
Figura 60 – Alongamento na ruptura dos compósitos PP/ Nb_2O_5	89
Figura 61 – Tenacidade dos compósitos PP/ Nb_2O_5	90
Figura 62 – Resistência à tração dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	91
Figura 63 – Tensão de escoamento do PP e dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	92
Figura 64 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	93
Figura 65 – Dados experimentais e teóricos obtidos para o Módulo de elasticidade do PP/ Nb_2O_5	93
Figura 66 – Alongamento na ruptura dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	94
Figura 67 – Tenacidade dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	95
Figura 68 – Tensão de escoamento para PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	96
Figura 69 – Módulo de Elasticidade do PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	97
Figura 70 – Alongamento na ruptura do PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	97
Figura 71 – Tenacidade para os compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	98
Figura 72 – Resistência à flexão dos compósitos PP/ Nb_2O_5	100

Figura 73 – Módulo de elasticidade em flexão para PP/ Nb ₂ O ₅	100
Figura 74 – Resistência à flexão dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	101
Figura 75 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	101
Figura 76 – Resistência à flexão para os compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	103
Figura 77 – Módulo de elasticidade em flexão para os compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	103
Figura 78 – Resistência ao impacto dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅	104
Figura 79 – Resistência ao Impacto dos compósitos PP/ Ca ₃ O ₈ P ₂	106
Figura 80 – Resistência ao impacto para PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	107
Figura 81 – Espectro de DRX do PP puro.....	108
Figura 82 – Espectro de DRX para o PP e para o compósito PP/3,75%Nb ₂ O ₅	109
Figura 83 – Espectro de DRX para o PP e para o compósito PP/11,25%Ca ₃ O ₈ P ₂	111
Figura 84 – Espectro de DRX para o PP e para os compósitos PP/5,00%Nb ₂ O ₅ /5,00%Ca ₃ O ₈ P ₂	112
Figura 85 – Valores de absorvância obtidos para tempo $t = 0$ (t_0) e para tempo $t = 24$ (t_{24}).	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação Ca/P para diferentes fosfatos de cálcio.....	36
Tabela 2 – Propriedades do PP H603.....	42
Tabela 3 – Composições dos compósitos produzidos.....	45
Tabela 4 – Composição dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂ /AgNPs.....	47
Tabela 5 – Compósitos para ensaio microbiológico.....	59
Tabela 6 – Mapa de distribuição dos CPs na placa para realização da 2º etapa microbiológica.	63
Tabela 7 – Tamanho de partículas das cargas particuladas obtido através de análise granulométrica.....	65
Tabela 8 – Resultados das análises termogravimétricas do PP e dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅ ..	67
Tabela 9 – Dados de TGA dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	70
Tabela 10 – Dados de TGA dos compósitos PP/ Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	71
Tabela 11 – Dados de DSC dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅	73
Tabela 12 – Dados de DSC dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	74
Tabela 13 – Dados de DSC dos compósitos PP/ Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	75
Tabela 14 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅	85
Tabela 15 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	91
Tabela 16 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	96
Tabela 17 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅	99
Tabela 18 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	101
Tabela 19 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	102
Tabela 20 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅	104
Tabela 21 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/ Ca ₃ O ₈ P ₂	105
Tabela 22 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ /P ₂	106

Tabela 23 – Grau de Cristalinidade (χ_c) calculados por DRX e DSC para os compósitos PP/Nb ₂ O ₅	109
Tabela 24 – Grau de Cristalinidade (χ_c) calculados por DRX e DSC para PP/ Ca ₃ O ₈ P ₂	111
Tabela 25 – Grau de Cristalinidade (%) calculados por DRX e DSC para os compósitos PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	113
Tabela 26 – Resultados de absorvância em $t = 0$ (t_0) e em $t = 24$ (t_{24}).	114

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
	OBJETIVO	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1	Implantes Ósseos	21
1.2	Biomateriais	24
1.3	Materiais Compósitos	27
1.3.1	<u>Compósitos poliméricos com pentóxido de nióbio</u>	31
1.3.2	<u>Compósitos utilizando beta-fosfato tricálcio</u>	35
1.4	Nanopartícula de Prata (AgNPs)	38
2	MATERIAIS E MÉTODOS	41
2.1	Materiais	41
2.1.1	<u>Polipropileno</u>	41
2.1.2	<u>Pentóxido de nióbio</u>	42
2.1.3	<u>Beta-fosfato tricálcio</u>	42
2.1.4	<u>Nanopartícula de prata</u>	43
2.2	Método de Preparação dos Compósitos	44
2.3	Desenvolvimento dos Compósitos Híbridos Aditivados com AgNPs	47
2.4	Caracterização dos Compósitos	48
2.4.1	<u>Análise granulométrica</u>	48
2.4.2	<u>Análise térmica</u>	48
2.4.2.1	Termogravimetria (TG)	49
2.4.2.2	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	50
2.4.3	<u>Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	51
2.4.4	<u>Ensaio mecânicos</u>	52
2.4.4.1	Preparação dos corpos de prova (CPs)	52
2.4.4.2	Propriedades em tração	53
2.4.4.3	Propriedades em flexão.....	54
2.4.4.4	Propriedades em impacto.....	56
2.4.5	<u>Análise de Difração de Raio X (DRX)</u>	58
2.4.6	<u>Análise microbiológica</u>	58

3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
3.1	Granulometria das Cargas Inorgânicas	65
3.2	Propriedades Térmicas	67
3.2.1	<u>Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivativa (DTG)</u>	67
3.2.2	<u>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</u>	72
3.3	Propriedades Morfológicas	77
3.3.1	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	77
3.4	Propriedades Mecânicas	84
3.4.1	<u>Propriedades em tração</u>	85
3.4.1.1	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅	85
3.4.1.2	Compósitos de PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	91
3.4.1.3	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	96
3.4.2	<u>Propriedades em flexão</u>	99
3.4.2.1	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅	99
3.4.2.2	Compósitos de PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	101
3.4.2.3	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	102
3.4.3	<u>Propriedades em impacto</u>	103
3.4.3.1	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅	104
3.4.3.2	Compósitos de PP/Ca ₃ O ₈ P ₂	105
3.4.3.3	Compósitos de PP/Nb ₂ O ₅ /Ca ₃ O ₈ P ₂	106
3.5	Análise das Fases Cristalinas	108
3.5.1	<u>Análise de Difração de Raio X (DRX)</u>	108
3.6	Análise Microbiológica	114
	CONCLUSÃO	119
	REFERÊNCIAS	121

INTRODUÇÃO

Reconstruir ou substituir partes humanas danificadas é uma necessidade detectada pela civilização há milhares de anos. Registros arqueológicos mostram que reparos em lesões cranianas utilizando placas de ouro e prata já eram realizadas pelo povo egípcio, assim como que o uso de material de sutura e implantes dentários eram empregados antes mesmo da era de Cristo (a.C.) (LAURENCIN, 2003). Contudo, foi no século XX, com a inclusão da assepsia e da esterilização, que se deu início a era dos biomateriais (RATNER, 1996; RATNER *et al.*, 2004).

Com o passar dos anos, as inovações tecnológicas e as descobertas de novos materiais possibilitaram a criação de biomateriais, que se tornou um campo de grande interesse de inúmeros pesquisadores. Tal atenção pode ser justificada pelo fato desses materiais impactarem à sociedade de forma significativa em diversos âmbitos, tais como saúde, economia e ciência, viabilizando uma melhoria significativa na qualidade de vida da população. É o caso, por exemplo, dos Estados Unidos, onde cerca de 2 a 3 milhões de implantes artificiais são realizados a cada ano devido à perda óssea ortopédica e dentária de grande parte da população (ORÉFICE *et al.*, 2006).

A perda óssea, seja ortopédica ou dentária, pode ser ocasionada por fatores diversos, como: traumas locais, doenças como osteoporose, cargas genéticas, práticas de esportes de alto risco e higiene deficiente. Pode também estar naturalmente associada ao envelhecimento, podendo, devido aos fatores citados anteriormente, apresentar graus de severidade variáveis (BECKER *et al.*, 2016). Devido a todos esses fatores apresentados, entre outros, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos biomateriais com características semelhantes ao osso natural, são de grande relevância.

Pessoas que sofrem especificamente de perda óssea dentária, podem apresentar problemas relacionados à manutenção do sistema bucal em condições adequadas e, ou à reabilitação oral, seja através de próteses convencionais ou de implantes dentários. Para o caso específico de reabilitação através de implantes, o procedimento só é indicado para pacientes com determinada qualidade, espessura e altura de osso de forma a se obter sucesso no procedimento. Em caso contrário, enxertos ósseos devem ser realizados (LEKHOLM E ZARB, 1985).

Dentre os tipos de enxertos ósseos utilizados na odontologia, destacam-se os de origem autógena, isógena, homogênea, heterogênea e aloplástica. Os enxertos autógenos são aqueles

doados pelo próprio paciente, a partir de sítios doadores e são considerados pela literatura, os mais próximos do ideal, pois possuem como principal vantagem seu potencial de integração ao sítio receptor com mecanismos de formação óssea de osteogênese, osteoindução e osteocondução (PELTONIEMI, 2002). O alto custo, a dificuldade de adaptação na área receptora e a necessidade de outro sítio de intervenção cirúrgica no paciente, o que consequentemente gera maior morbidade, desconforto e tempo prolongado de recuperação, são fatores considerados empecilhos para o emprego desse tipo de enxerto.

Os enxertos isógenos são enxertos obtidos a partir de outro indivíduo que apresenta a mesma carga genética do paciente. Já os homogêneos, embora também sejam obtidos de doador de mesma espécie, não apresentam o mesmo genótipo do receptor. Ambos podem apresentar características osteocondutoras e osteoindutoras, que se desenvolvem de forma mais lenta se comparado aos enxertos autógenos. Além disso, não requerem um segundo sítio cirúrgico do doador, diminuindo assim o número de anestésias, diminuição de perda sanguínea e o tempo cirúrgico para as reconstruções (ELLIS *et al.*, 1993). Porém apresentam algumas desvantagens relacionadas ao alto risco de contaminação infecciosa e pouca disponibilidade nos bancos de ossos existentes (GUTIERRES, 2006).

Outro tipo de enxerto ósseo, como mencionado anteriormente e denominado heterógeno, corresponde a enxertos cujo materiais são provenientes de outras espécies animais, como por exemplo, os de origem bovina. Para a utilização desse material, a matriz orgânica deve ser lavada para eliminação de sangue, gorduras e impurezas, posteriormente desproteinizada e descalcificada para eliminação de todo componente inorgânico (TADJOEDIN *et al.*, 2003). O uso crescente desse método é justificado por não requerer um leito doador, assim como pela grande disponibilidade de material disponível para o enxerto (WORTH *et al.*, 2005). Crenças religiosas e culturais, entretanto, comprometem a sua ampla utilização em pacientes (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Com o intuito de solucionar problemas relacionados à morbidade local, transmissão de doenças, disponibilidade, entre outros, estudos voltados para o desenvolvimento de substitutos ósseos artificiais vêm crescendo nas últimas décadas, visto que alguns biomateriais sintéticos não danificam tecidos saudáveis, não aumentam os riscos de contaminações virais ou bacterianas, além de serem disponibilizados comercialmente, e estimularem a formação óssea (WILLIAMS, 1987; CHEN *et al.*, 2009).

Existem diversas classes de materiais que são utilizados como base para a produção de enxertos ósseos artificiais, como os metais, as cerâmicas, os polímeros e os materiais compósitos (PARK E LAKES, 2003).

Os materiais metálicos são muito utilizados em reconstrução óssea e apresentam uma longa história na área dos biomateriais. Este fato se deve principalmente ao fato desses materiais apresentarem características necessárias à substituição óssea, tais como força, resistência e dureza. Porém, existem preocupações relacionadas à sua utilização, uma vez que podem promover liberação de íons prejudiciais à saúde, infecções devido à falta de biocompatibilidade entre a superfície do material implantado e o tecido vivo, assim como problemas relacionados à corrosão desses materiais em contato com substratos corpóreo (WILLIAMS *et al.*, 1981).

Os óxidos metálicos por apresentarem bioatividade e biocompatibilidade com o tecido vivo e resistência à corrosão, vêm se destacando. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) utilizado nesse trabalho, devido as suas propriedades e à grande abundância no Brasil vem despertando o interesse de pesquisadores devido ao seu potencial de aplicação em regeneração óssea (SOUZA, 2006).

Nas últimas décadas o uso de materiais cerâmicos e vitrocerâmicas como biomateriais, denominados biocerâmicas, vem ganhando papel de destaque na área de implantes, sendo algumas já reconhecidas como substitutos ósseos (HENCH, 1991). A compatibilidade com o corpo humano apresentada por essas biocerâmicas é uma grande aliada na escolha por sua utilização em implantes, e está ligada, principalmente a sua composição química, visto que apresentam íons como cálcio (Ca), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), entre outros, que são facilmente encontrados na estrutura óssea.

Dentre as biocerâmicas destacam-se as compostas por fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita e o beta-tri-cálcio fosfato ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$), os quais apresentam propriedades bioativas que induzem à formação de uma ligação forte entre o material implantado e o tecido vivo hospedeiro (ZUIDERDUIN *et al.*, 2003; FOOK *et al.*, 2010). Porém, a natureza frágil apresentada pelas cerâmicas em geral, limitam a sua utilização e promovem o aumento de pesquisas relacionadas à otimização de suas propriedades mecânicas.

Uma classe de materiais que também vem ganhando destaque na área de biomateriais, são os materiais poliméricos, como o polipropileno, poliamida, poliacetato, entre outros. Estes materiais são considerados bioestáveis, possuem boas propriedades mecânicas, resistência à fadiga, baixo custo, entre outras características que possibilitam o seu uso em conjunto com outros materiais, como, por exemplo, as biocerâmicas, que promovem maior compatibilidade com tecidos humanos e diminua o risco de infecções (RAMAKRISHNA *et al.*, 2001).

O uso de nanopartículas de prata (AgNPs) na produção de biomateriais também vem se destacando, principalmente devido as suas características antimicrobianas, que conferem ao material uma barreira contra contaminações bacterianas (BAPAT *et al.*, 2018).

De forma a solucionar as limitações encontradas na aplicabilidade dos diferentes materiais como substitutos ósseos, pesquisas voltadas para a criação de materiais compósitos que consigam aliar a obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias a outras desejáveis, como biocompatibilidade e bioatividade, se tornam de extrema relevância (RAMAKRISHNA *et al.*, 2001; REZWAN *et al.*, 2006; MEHAR *et al.*, 2018).

Devido à grande importância da utilização dos biomateriais como substitutos ósseos em implantes e ao fato do Nb_2O_5 , ser um material bioinerte abundante no país e, portanto, de baixo custo, o estudo da sua utilização como elemento de reforço de material compósito voltado para essa aplicação, se tornou um tema de interesse do Grupo de Pesquisa: “Processamento de Polímeros que atua no Instituto Politécnico”. Trabalho anterior demonstrou que os compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio, de uma forma geral, apresentam Módulo de Young elevado e um aumento da tenacidade em tração. Esse comportamento mecânico se mostrou bastante atraente, em virtude da hidroxiapatita, material cerâmico amplamente utilizado na área de biomateriais, apresentar propriedades similares as do osso humano, e, entretanto, apresentar também baixa tenacidade à fratura. Sendo assim, o desenvolvimento de um compósito híbrido constituído de polipropileno carregado com um reforço híbrido de hidroxiapatita e de pentóxido de nióbio poderia promover a obtenção de um biomaterial com propriedades adequadas. A utilização do fosfato beta tricálcio ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$), material bioativo, de mais fácil absorção pelo corpo humano e menor custo do que a hidroxiapatita, como componente do biomaterial, se tornou bastante atraente.

As nanopartículas de prata (AgNPs) são conhecidas por apresentarem características antimicrobianas. Sendo assim, a avaliação da introdução desse material no compósito híbrido (PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) se mostrou extremamente atraente e promissora para potencializar a possível aplicação deste biocompósito como substituto ósseo e inicialmente com potencial de aplicação na área odontológica.

OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização dos compósitos binários: PP/Nb₂O₅ e PP/Ca₃O₈P₂, e dos compósitos híbridos: PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ e PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ aditivado com AgNPs, visando avaliar o potencial de aplicação desses materiais como substitutos ósseo em implantes odontológicos.

Para alcançar esse objetivo principal, alguns objetivos específicos foram necessários, tais como:

- Avaliar o efeito da proporção dos constituintes dos compósitos nas propriedades mecânicas;
- Avaliar o efeito da adição de nanopartículas de prata nas propriedades antibacterianas dos compósitos híbridos.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados os principais estudos reportados na Literatura associados ao tema principal desse trabalho.

1.1 Implantes Ósseos

A utilização de materiais não biológicos no corpo humano é descrita através de relatos de inúmeras descobertas arqueológicas ocorridas em diversas partes do mundo. Algumas dessas descobertas descrevem a partir da análise de cadáveres de povos antigos, a utilização de materiais como: conchas marinhas, pinos e lanças, empregados com a função de substituir partes dentárias e membros de sustentação, como quadris, no corpo humano. Em alguns casos, mesmo sem um estudo científico envolvido, o implante desses materiais propiciou uma boa resposta do tecido vivo.

Em 1859, Olivier realizou implantes ósseos em um animal (receptor), utilizando o osso retirado de outro animal (doador), obtendo sucesso. Os resultados obtidos foram importantes para as pesquisas de inúmeros outros pesquisadores, interessados em desenvolver substitutos ósseos para o corpo humano (OLLIER, 1859).

Em 1918, Gallie relatou os resultados de seus experimentos com o uso de ossos fervidos em implantes ósseos, e mostrou que esses enxertos ósseos eram absorvidos com o tempo e substituídos por osso vivo (GALLIE, 1918). Ossos fervidos foram usados por Gallie em muitas operações cirúrgicas, incluindo fusões da coluna vertebral, que observou que esses materiais funcionavam praticamente como osso autógeno fresco, quando havia contato completo do enxerto com o sangramento do hospedeiro. Gallie também preparou parafusos e pinos de osso de boi e os utilizou como elementos de fixação em processos de redução de fraturas, com bons resultados.

Embora implantes ósseos efetuados sem o devido cuidado tenham apresentado resposta biológica considerável em alguns casos, de acordo com a literatura, a maior parte dos implantes efetuados antes de 1950, não apresentavam sucesso devido à falta de compreensão de conceitos, tais como design, biocompatibilidade, bioatividade e osteointeração, de importância na área médica voltada para substituição óssea.

Em 1952, Brånemark e colaboradores desenvolveram estudos voltados para analisar o processo de reações biológicas que ocorriam no tecido ao redor de implantes ósseos em diferentes intervalos de tempo, com o intuito de obter padrões e mecanismos de lesões envolvidos (BRÄNEMARK *et al.*, 1964; BRÄNEMARK *et al.*, 1969). Diferentes testes foram realizados, inclusive em alguns casos, lesões teciduais foram feitas intencionalmente com o intuito de avaliar a influência do trauma operatório na recuperação pós-implante do paciente. Os primeiros testes foram realizados em coelhos, nos quais uma câmara ótica feita de titânio era cirurgicamente instalada no fêmur, para observar a osteogênese. Após meses de testes e estudos, notou-se que os cilindros de titânio não podiam ser removidos do tecido ósseo, pois haviam se integrado ao osso. A esse fenômeno, Brånemark atribuiu o nome de osseointegração, que definiu como sendo uma conexão estrutural direta e funcional entre o osso organizado e a superfície de um implante de titânio capaz de receber carga funcional. Graças aos estudos desenvolvidos por Brånemark nos anos de 1964 e 1969, um grande salto na área de implantes odontológicos foi observado.

Em 1969, Branemark publicou uma pesquisa sobre a possibilidade do uso de implantes em reabilitação oral (BRÄNEMARK *et al.*, 1969). Nesse trabalho, foram realizadas extrações dentárias em cães, e instalados implantes de 4 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento em titânio. Após um intervalo de tempo entre 3 e 4 meses, os cães foram reabilitados com próteses fixas e acompanhados durante cinco anos quando, então, foram submetidos a dezessete análises radiográficas e histológicas, que possibilitaram uma melhor compreensão dos princípios biológicos da osseointegração. Nos resultados, foram observadas ligações estruturais entre o implante de titânio e o osso dos cães, possibilidade de ancoragem por mais de 10 anos e nenhum sinal de rejeição.

A partir desses estudos, os parafusos de titânio passaram a ser muito utilizados como implantes dentários, e inúmeros estudos sobre diferentes materiais aplicados, como substitutos ósseos na área odontológica, foram desenvolvidos ao longo dos anos.

Em 1969, Levitt *et al.* relataram um método para a preparação de uma cerâmica de fosfato de cálcio, e sugeriram o possível uso dessa cerâmica, constituída principalmente por apatita, em implantes dentários e médicos (LEVITT *et al.*, 1969). Em seu trabalho as propriedades químicas, estruturas físicas, biológicas, geológicas e sintéticas dos compostos de apatita produzidos foram submetidas à investigação intensiva por vários anos.

Em 1973, Clarke *et al.* (CLARKE *et al.* 1973) relataram um método de preparação de uma cerâmica de fosfato tricálcico e sugeriram seu uso como material de enxerto ósseo. Em

1974, Levin *et al.* relataram uma das primeiras aplicações odontológicas de uma cerâmica de fosfato tricálcico em defeitos periodontais em cães (LEVIN *et al.*, 1974).

Em 1975, Nery e colaboradores relataram a utilização de uma cerâmica de fosfato de cálcio poroso em implantes efetuados em cães e demonstraram que a cerâmica de fosfato de cálcio foi não tóxica, biocompatível, e não causou alterações hematológicas significativas nos níveis de cálcio e fósforo (NERY *et al.*, 1975) dos animais. Os estudos de Nery também demonstraram a presença de crescimento ósseo nos poros da cerâmica porosa.

Em 1995, Wetzel *et al.* desenvolveram estudos para avaliar o nível de osseointegração decorrente de três diferentes tipos de enxertos ósseos (WETZEL *et al.*, 1995). Em seu estudo foram testados: enxerto oral utilizando titânio, e preenchimento dos vazios entre o implante e o tecido com osso humano desmineralizado, disponível em bancos de ossos; preenchimento dos vazios entre o implante e o tecido com hidroxiapatita e preenchimento com ossos naturais esponjosos bovinos. Wetzel observou após cinco meses, que a utilização do osso humano desmineralizado não provocou a formação de um novo osso na interface entre o tecido vivo e o implante. Os enxertos efetuados com o preenchimento dos vazios entre o implante e o tecido com sítios da hidroxiapatita e com osso bovino apresentaram melhores resultados, visto que promoveram a formação rápida de uma nova fase óssea e a remodelagem óssea.

Embora muitos enxertos tenham sido realizados utilizando materiais orgânicos, os problemas voltados às possíveis transmissões de doenças infecciosas e o grande número de cirurgias necessárias para reparação e substituição óssea realizadas a todo ano, vem despertando o interesse de inúmeros pesquisadores no desenvolvimento de estudos voltados para enxertos ósseos artificiais.

Em 2005, Murugan e Ramakrishna, relataram que em 2005, mais de 400 mil cirurgias de reparação óssea ortopédica ou dentária foram realizadas e em cerca de 15 % foram utilizados enxertos artificiais (MURUGAN E RAMAKRISHNA, 2005). Em seu estudo, esses pesquisadores demonstraram o interesse e o desafio enfrentado pelos cientistas, em produzir materiais artificiais, com características cada vez mais semelhante à estrutura óssea natural.

Em 2010, Nandi *et al.* apresentaram as principais propriedades que devem estar presentes nos enxertos ósseos artificiais produzidos afim de garantir o bom desempenho nas diferentes partes do corpo humano nos quais são solicitados (NANDI *et al.*, 2010).

Em 2017, Hikita *et al.* apresentou técnicas para produção de ossos artificiais com geometria semelhante ao osso natural que apresenta necessidade de ser implantado (HIKITA *et al.*, 2017). Foi desenvolvido em seu estudo um osso artificial feito sob encomenda chamado osso de tomografia computadorizada (TC). A eficácia da CT-bone foi comprovada em sua

pesquisa e ensaio clínico, mostrando boa manipulabilidade, estabilidade e satisfação do paciente. Embora seja relatado a importância de estudos envolvendo a produção de materiais artificiais que estimulem cada vez mais a formação óssea no local implantado.

Atualmente há vários estudos que mencionam que dentre os materiais sintéticos mais utilizados como substitutos ósseos, encontram-se: a hidroxapatita, o fosfato beta-tri-cálcio, o nióbio, inclusive materiais compósitos constituídos por todos esses materiais mencionados.

A seguir serão apresentadas as evoluções sofridas ao longo do tempo no uso dos enxertos ósseos, juntamente com as definições desses biomateriais.

1.2 Biomateriais

O termo biomaterial como é conhecido nos dias atuais, começou a ser introduzido na sociedade na década de 50. Embora há relatos na literatura demonstrando que, antes dos anos 50, diversos materiais foram utilizados para fixação óssea e implantes dentários, não havia nessa época procedimentos normatizados que estabelecessem se esses materiais apresentavam propriedades inerentes aos biomateriais, como por exemplo, biocompatibilidade e bioatividade. Assim, esses procedimentos geraram muitos resultados insatisfatórios.

Segundo Willians (WILLIANS, 1987), os biomateriais são dispositivos constituídos de compostos artificiais ou naturais que são integrados aos sistemas biológicos com objetivo de substituir, complementar ou tratar determinado órgão ou tecido, cuja função foi perdida ou danificada. Esta definição embora venha sofrendo pequenas alterações ao longo dos anos, se aplica de forma satisfatória aos dias atuais.

Uma característica importante e necessária para um bom desempenho dos biomateriais está relacionada com sua biocompatibilidade, característica necessária para o seu bom desempenho. A biocompatibilidade, segundo Willians (WILLIANS, 1987), é a capacidade de um determinado material exercer a função para a qual foi designado, causando uma resposta adequada do receptor. O material deve, portanto, promover uma boa resposta biológica do receptor e, em consequência, quando em contato com o tecido vivo, promover resistência a proliferações de bactérias, a infecções e bom processo de cura.

Outro critério relevante a ser considerado quanto à aplicabilidade de um dado biomaterial é a biofuncionalidade, que representa o conjunto de propriedades mecânicas, físico-

químicas e biológicas que permitem que um determinado dispositivo possua a capacidade de desempenhar a função desejada pelo tempo que foi determinado (PROBAUSTA, 1999).

Pesquisadores de diversas áreas, como médicos, engenheiros mecânicos, engenheiros químicos e outros, após 1950 direcionaram suas pesquisas para o desenvolvimento de biomateriais (RATNER *et al.*, 2004).

Em 1954, um grupo de revolucionários fundou, provavelmente a primeira sociedade relacionada ao uso de biomateriais, que foi nomeada Sociedade Americana de Implantes de Órgãos Internos. Estes estudiosos buscavam desenvolver dispositivos para implantes dentários, de rins e de coração a partir de biomateriais. (RATNER *et al.*, 2004).

Importante salto foi dado no campo dos materiais durante a Segunda Guerra Mundial. O período pós-guerra foi também extremamente importante no âmbito dos biomateriais, visto que inúmeros soldados sofreram perdas e ferimentos em diversos membros do corpo e se buscava meios para substituir partes ósseas e evitar a amputação de membros. Em consequência, o campo dos biomateriais foi evoluindo a partir dessa época (RATNER *et al.*, 2004).

A evolução dos biomateriais aplicados à área médica pode ser dividida em três gerações importantes. A primeira geração se refere aos biomateriais inertes; a segunda geração aos biomateriais ativos e biodegradáveis e a terceira geração aos biomateriais regeneradores, sendo todas essas gerações extremamente importantes para a compreensão e utilização dos biomateriais nos dias de hoje (RATNER *et al.*, 2006).

Os materiais bioinertes apresentam como característica a promoção de uma resposta mínima entre o tecido vivo e o material implantado. Neste caso apenas tecidos fibrosos são observados ao redor do implante, não permitindo uma ligação íntima e direta entre tecido/implante (GUASTALDI *et al.*, 2010). Materiais como a zircônia, o carbono, o titânio e suas ligas se encaixam nesta definição (DA SILVA *et al.*, 2011).

Os materiais bioativos possuem propriedades que permitem que haja uma interação química forte entre o material implantado e o tecido vivo, propriedade conhecida como osteointegração. Essa característica permite que ocorra a neoformação e regeneração óssea, fazendo com que a interface implante/tecido diminua e, conseqüentemente, aumente a vida útil do implante (HENCH, *et al.*, 1984). Materiais como os biovidros, as vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compósitos de fosfato de cálcio se enquadram nessa categoria (VALLET-REGI; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).

Já os biomateriais reabsorvíveis são materiais, que apresentam taxas de degradação adaptadas aos requisitos da aplicação pretendida. Assim, a interface discreta entre o local do

implante e o tecido hospedeiro vai sendo eliminada ao longo do tempo, devido à degradação do material que ocorre enquanto o tecido ósseo se formava (HENCH *et al.*, 2002). Materiais como o beta-fosfato tricálcio (β -TCP), os polímeros poli(ácido láctico) (PLA) e poli(ácido glicólico) (PGA) (BARBANTI *et al.*, 2005) se enquadram nessa classificação.

Embora alguns pesquisadores acreditem que a evolução dos biomateriais segue um padrão conceitual e não cronológico, uma vez que sua evolução se deu à medida que novas necessidades iam surgindo (NAVARRO *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010), pesquisas efetuadas na área, entretanto, mostram que as gerações dos biomateriais, apresentadas anteriormente, seguiram um padrão cronológico (RATNER *et al.*, 2006; PIRES *et al.*, 2015). Dessa forma, serão apresentados, a seguir, alguns trabalhos que foram sendo desenvolvidos no decorrer dos anos, na área dos biomateriais.

Em 1965, Braley (BRALEY, 1965) traz em sua pesquisa a possibilidade do uso de compósitos no desenvolvimento de substitutos ósseo, utilizando silicone como ferramenta para engenharia biológica. Em seu estudo, observou a formação de tecidos fibrosos ao redor dos implantes, e considerou o biomaterial produzido como sendo bioinerte e biocompatível, e, portanto, adequado para essa aplicação.

Em 1971, Benson (BENSON, 1971) estuda o uso de carbono com alta pureza como substituto ósseo, em função das características mecânicas e de bioinércia apresentada por esse material. Amostras dos substitutos ósseos foram avaliadas *in vivo*, produzindo bons resultados com relação à aceitação desse material pelo corpo humano. Projetos específicos foram gerados para uma ampla gama de próteses implantáveis e protótipos também foram fornecidos para avaliação preliminar da adequação desses materiais através de testes em outros pacientes.

Em 1984, Henri *et al.* (HENRI *et al.*, 1984) trazem estudos e relatos da aplicação dos materiais com superfícies ativas na área de implantes, e relata que a importância do uso de materiais bioativos decorre basicamente de três motivos principais: há evidência clínica de que a vida útil dos biomateriais inertes é mais curta do que a dos materiais bioativos; a falha no implante normalmente acontece na interface implante/tecido, e a tendência crescente do emprego de biomateriais ativos na área muscular e dentária.

Henri *et al.* (HENRI *et al.*, 1984) também observaram propriedades relacionadas à similaridade das biocerâmicas com a matriz óssea. Porém, devido à fragilidade mecânica, característica dos materiais cerâmicos, destacaram as vantagens relacionadas ao uso dos materiais compósitos bioativos. Até aquele momento, entretanto, muitas dificuldades ainda estavam presentes na produção desses materiais.

Em 1995, Gao *et al.* (GAO *et al.*, 1995) realizam implantes utilizando fosfato de cálcio e outros biomateriais e observam a formação de tecido fibroso ao redor desses materiais, e a presença de osteocondução e ósseointegração em extensões próximas ao osso implantado.

Em 2004, Wei e Ma (WEI E MA, 2004) desenvolvem um material compósito com característica osteocondutora, constituído por matriz polimérica carregada com partículas de fosfato de cálcio. Nesse estudo, esses pesquisadores tinham como objetivo a produção de material bioativo com características mecânicas satisfatórias.

Em 2005, Yoneda *et al.* (YONEDA *et al.*, 2005) desenvolvem um biomaterial compósito que apresentava em sua formulação proteínas, copolímeros, ácidos e beta tri-cálcio-fosfato, e observou que esse material biodegradava ao ser implantado como substituto ósseo em fêmur. Os resultados obtidos mostraram boa osteocondução do biomaterial e eficiência em reparar defeitos ósseos com dimensões maiores.

Além de propriedades de bioatividade e biodegradabilidade, a busca por biomateriais com características antimicrobianas também foi observada. Em 2016, Lu *et al.* (LU *et al.*, 2016) apresentam alguns agentes antimicrobianos muito promissores no desenvolvimento de biomateriais com tais características, dentre eles, a prata em escala nanométrica.

A terceira geração vem progredindo ao longo dos anos e engloba os materiais com características de regeneração do tecido funcional, ou seja, capazes de substituir tecidos e órgãos perdidos, estimulando respostas celulares em nível molecular (SINHORETI, 2013). Os avanços observados na ciência, na medicina regenerativa e na engenharia de tecidos, demonstram que grandes avanços nesta área estão sendo obtidos. Pesquisas estão em crescente desenvolvimento, estimulando o surgimento da quarta geração com mecanismos ainda mais sofisticados, envolvendo conceitos ainda mais complexos da engenharia de tecidos e engenharia óssea de forma que a regeneração óssea possa ocorrer de forma mais rápida e eficiente através do uso de impulsos bioelétricos (ALMEIDA, 2014; NING *et al.*, 2016).

1.3 Materiais Compósitos

Com a necessidade de se atender requisitos mais elevados e aplicações cada vez mais específicas, os materiais comuns utilizados de forma isolada passaram a ser combinados de forma a se obter melhores propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas. A essa combinação de materiais deu-se o nome de compósitos.

Segundo Callister (CALLISTER, 2008), material compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira que possibilite a obtenção de uma melhor combinação de propriedades. Diversos materiais compósitos são formados por somente duas fases, onde uma é denominada matriz e a outra fase denominada fase dispersa. A matriz consiste em uma fase contínua que envolve a fase dispersa, podendo ser material polimérico, metálico, cerâmico e outros. É importante salientar que as propriedades exigidas pelos materiais compósitos dependem fortemente das propriedades de cada fase que o constitui, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, que normalmente podem se apresentar em forma de fibras ou partículas (CALLISTER, 2008).

O módulo de elasticidade de um compósito de matriz polimérica reforçado com carga particulada é geralmente determinado pelas propriedades elásticas de seus componentes, fração volumétrica e razão de aspecto das partículas de reforço. Quando a razão de aspecto é próxima de 1 (assumindo-se então que as partículas são esféricas), o módulo do compósito irá depender do módulo e/ou do tamanho da carga particulada. Várias equações empíricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas a fim de prever o módulo de elasticidade de compósitos reforçados com carga particulada (FU *et al.*, 2008).

Uma equação muito utilizada para calcular o módulo de elasticidade dos materiais compósitos refere-se a chamada regra da mistura. De acordo com a regra da mistura, o módulo elástico pode ser calculado pela seguinte equação (EIRAS *et al.*, 2009):

$$E_c = E_p V_p + E_m V_m \quad (1)$$

onde E_c corresponde o módulo de elasticidade do compósito, V_p a fração volumar da carga, E_p o módulo de elasticidade da carga, V_m a fração volumar da matriz e E_m o módulo da matriz.

Uma outra alternativa baseada na regra da mistura foi proposta por Reuss (CALLISTER, 2008), também denominada Regra da Mistura Inversa, sendo representada matematicamente pela seguinte expressão:

$$E_c = \frac{E_p E_m}{E_p V_m + E_m V_p} \quad (2)$$

Ambas as regras da mistura, i.e. Eqs. (1) e (2), não contemplam a presença de vazios, bem como consideram perfeita a interação na interface entre carga e matriz. Além disso, tais modelos representam os limites do intervalo no qual o módulo de elasticidade avaliado se encontra com a Eq. (1) como a referência superior e a Eq. (2) como a referência inferior.

Para que a adesão interfacial possa ser levada em consideração no cálculo do módulo de elasticidade dos materiais compósitos, uma correção no termo referente ao material particulado na Eq. (1) foi proposta, com a adição de um fator chamado reforçabilidade x_p (COX, 1952; GOMMERS *et al.*, 1996), a saber:

$$E_c = x_p E_p V_p + E_m V_m \quad (3)$$

Com base na suposição de que as partículas incorporadas são rígidas e perfeitamente esféricas, uma outra equação foi proposta por Einstein (FU *et al.*, 2008) para estimar o módulo de elasticidade de um material compósito. Essa equação é dada pela Eq. (4) abaixo.

$$E_c = E_m (1 + 2,5V_p) \quad (4)$$

A equação simples de Einstein para prever o módulo de elasticidade de um material compósito particulado funciona bem apenas para concentrações muito pequenas de carga e assume que a adesão matriz/reforço é perfeita além da dispersão efetiva das partículas na matriz. Nesta equação, o módulo de elasticidade do compósito é independente do tamanho de partícula e há uma relação linear entre E_c e V_p .

Algumas modificações na equação proposta por Einstein, com base em observações experimentais, adicionaram um termo referente à interação das partículas. Sendo assim, uma melhor estimativa do módulo pode ser obtida através da equação abaixo:

$$E_c = E_m (1 + 2,5V_p + 14,1V_p^2) \quad (5)$$

Com o objetivo de estimar o módulo de elasticidade de um compósito com reforço particulado esférico, uma outra equação foi proposta por Kerner (FU *et al.*, 2008), e é dada pela Eq. (6) abaixo:

$$E_c = E_m \left[1 + \frac{V_p}{(1-V_p)} \cdot \frac{15(1-\nu_m)}{(8-10\nu_m)} \right] \quad (6)$$

onde ν_m é o coeficiente de Poisson da matriz. Observa-se que para estas equações possam ser aplicadas com propriedade, o módulo de elasticidade do elemento de reforço deve ser muito maior que E_m .

A utilização de materiais compósitos como biomateriais é descrita, de forma resumida a seguir.

Em 1986, Higashi *et al.* (HIGASHI *et al.*, 1986) realiza testes *in vitro* incorporando cargas particuladas em matriz de poli(ácido láctico) (PLA), em busca da produção de um osso artificial para uso odontológico com melhores propriedades. Em sua pesquisa foi observado que ao se combinar os dois materiais, realmente se tornou possível obter propriedades superiores às apresentadas pelo uso dos materiais de forma isolada.

Em 1989, Higashi *et al.* realiza a incorporação de diversas cerâmicas em matriz metálica para avaliar se havia aumento na biocompatibilidade destes materiais (HAYASHI *et al.*, 1989) com o tecido vivo. Testes *in vivo* foram efetuados utilizando cachorros e análises comparativas foram realizadas durante um intervalo de 96 semanas, obtendo resultados positivo para algumas concentrações de carga utilizada. Esse estudo tornou evidente o papel efetivo da produção de materiais compósitos com propriedades inerentes para aplicação na área de biomateriais, gerando dessa forma materiais denominados biocompósitos.

Em 1999, Ignjatović *et al.* (IGNJATOVIĆ *et al.*, 1999) incorporou mecanicamente partículas cerâmicas em uma matriz de PLA afim de obter propriedades mecânicas superiores e melhores características de biocompatibilidade.

Em 2006, Rezwan *et al.* (REZWAN *et al.*, 2018) relata em seu trabalho o interesse crescente dos pesquisadores em produzir enxertos ósseos com característica cada vez mais semelhantes ao osso natural, evidenciando a produção de materiais compósitos constituídos de matriz polimérica reforçada com partículas cerâmicas com propriedades mecânicas satisfatórias e com alto grau de compatibilidade.

Em 2013, Perez *et al.* direcionou estudos visando a produção de enxertos ósseos inteligentes, com propriedades osteocondutoras utilizando materiais compósitos, de forma a conciliar em um só material, propriedades essenciais características de um substituto ósseo ideal (PEREZ *et al.*, 2013).

Em 2018, Hein *et al.* produziram materiais compósitos utilizando partículas de pentóxido de nióbio e partículas de zircônia para produção de um biomaterial com características mecânicas e osteocondutoras voltadas para aplicação em implantes dentários (HEIN *et al.*, 2018). Em seu estudo, Hein e colaboradores observaram alta proliferação celular em torno da superfície do material implantado, concluindo que os materiais compósitos produzidos apresentavam uma boa alternativa para enxertos ósseos dentários.

Compósitos híbridos, que segundo Callister são definidos como aqueles que são obtidos incorporando dois ou mais tipos de cargas distintas em uma única matriz, de modo que promova uma melhor combinação global de propriedade, do que o em relação ao compósito constituído apenas por um único tipo de carga, também tem sido utilizado na área de implantes. (CALLISTER, 2008).

Estudo desenvolvido por Shankar *et al.* relata a incorporação de partículas de óxido de zinco (ZnO) e nano partículas de prata (AgNPs) em matriz de celulose, buscando desta forma produzir um compósito híbrido para utilização como biofilmes (SHANKAR *et al.*, 2018). Esse compósito híbrido produzido apresentou alta atividade antimicrobiana frente às bactérias *Escherichia Coli*, sendo uma ótima alternativa para preparação de biofilmes para aplicação em embalagens antibacterianas.

Em resumo, biomateriais compósitos e biocompósitos híbridos vêm mostrando ao longo dos anos, resultados extremamente satisfatórios na produção de implantes ósseos com melhores propriedades mecânicas, aliada à boa biocompatibilidade, atividade bioativa e regeneradora. Sendo, portanto, um estímulo para o desenvolvimento dos compósitos híbridos para a área odontológica efetuado nesse trabalho.

1.3.1 Compósitos poliméricos com pentóxido de nióbio

Os materiais poliméricos vêm se destacando no âmbito mundial, seja no setor da engenharia, como também na área médica. O uso de polímeros como elementos para fabricação de próteses e implantes vem apresentando um importante crescimento e se destacando nos últimos anos (RATNER, 2004).

Os benefícios do uso de materiais poliméricos em comparação com os materiais cerâmicos ou metálicos engloba a fabricação facilitada de formas variadas (partículas, filmes, fios, geometrias complexas, etc), sendo, portanto, facilmente adaptáveis a diferentes

funcionalidades. O custo dos materiais poliméricos e a disponibilidade em encontrar materiais com propriedades mecânicas e físicas desejadas para determinada aplicação também são motivos que levam a sua grande utilização (BRONZINO *et al.*, 2012).

Os polímeros que mais são utilizados na fabricação de biomateriais são: o polipropileno, as poliamidas, o polietileno, os poliuretanos, os poliacrilatos, dentre outros (TIAN *et al.*, 2012). Dentre os materiais citados, o polipropileno apresenta grande destaque na área biomédica, graças principalmente à suas propriedades mecânicas e térmicas, como: alta rigidez, alta resistência à fadiga, resistência à corrosão, resistência à temperaturas mais elevadas quando comparado a outros polímeros, e também por se tratar de um material inerte e de fácil processabilidade, entre outras características (RABELO, 2000).

As propriedades do polipropileno podem ser ainda significativamente otimizadas quando o polímero é empregado como matriz em materiais compósitos carregados com cargas inorgânicas, aumentando desse modo, ainda mais a sua efetividade e funcionalidade (GIROTTO *et al.*, 2012).

As cargas inorgânicas podem se apresentar em formas de partículas ou fibras, atuarem como elemento de reforço ou apenas como enchimento, serem ativas ou inertes, podendo, portanto, desempenharem diferentes papéis na matriz de polipropileno (RABELLO, 2000). Segundo Rabello (RABELLO, 2000), diferentes cargas inorgânicas são muito utilizadas no Brasil como constituintes de materiais compósitos, entre as quais se destacam os talcos, as micas, os carbonatos, os óxidos metálicos, entre outras. Essas cargas apresentam características distintas e, conseqüentemente, promovem a obtenção de comportamentos diferenciados nas matrizes poliméricas.

Parâmetros importantes como propriedades físico-químicas da superfície das partículas, responsáveis pela interação carga/matriz e a razão de aspecto relacionada à área superficial da partícula por volume, são elementos que precisam ser considerados para alcançar resultados satisfatórios de um material compósito (LIMA, 2007).

O pentóxido de nióbio é uma carga inorgânica pouco utilizada como elemento de reforço de matrizes poliméricas. Um dos objetivos desse trabalho é avaliar o efeito da adição do pentóxido de nióbio ao polipropileno, visando a obtenção de substitutos ósseos.

O nióbio é um dos minerais mais abundantes do território brasileiro e aproximadamente 90% das reservas mundiais desse elemento pertencem ao Brasil (NASCIMENTO, 2009). Segundo Berçot (BERÇOT, 2018), o óxido de nióbio é responsável por 13% do mercado mundial do elemento, dos quais 99% se apresentam na forma do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Embora apresente propriedades mecânicas e físicas semelhantes ao titânio, o número de pesquisas internacionais voltados para a aplicação do nióbio é atualmente menos expressiva.

O nióbio além de apresentar características semelhantes ao titânio (material muito utilizado em implantes ósseos), como propriedades mecânicas satisfatórias e alto ponto de fusão, também apresenta afinidade com o oxigênio, podendo formar diferentes óxidos, como por exemplo: o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e óxido de nióbio (NbO) (NASCIMENTO, 2009). O óxido de nióbio mais estável e que vem se destacando no mercado é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). O Nb_2O_5 pode ser produzido em atmosfera livre e em temperaturas mais baixas que o nióbio, portanto a sua produção se torna de menor custo, não requerendo técnicas sofisticadas para esse processo (NASCIMENTO, 2009).

O Nb_2O_5 pode se apresentar na forma amorfa ou cristalina e apresenta polimorfismo considerável, e cada fase pode apresentar mais de uma estrutura cristalina. As fases mais comuns e mais estudadas são as denominadas: TT- Nb_2O_5 , T- Nb_2O_5 , M- Nb_2O_5 e H- Nb_2O_5 , sendo a fase H- Nb_2O_5 a mais estável do ponto de vista termodinâmico (SOUZA, 2015).

A fase cristalina TT- Nb_2O_5 é formada em temperaturas muito baixas e apresenta estrutura pseudo-hexagonal, constituída por octaedros distorcidos e pirâmides pentagonais. Já a fase T- Nb_2O_5 é formada em temperaturas baixas, e apresenta célula unitária ortorrômbica constituída por oito átomos de nióbio, presentes em octaedros distorcidos e oito átomos de nióbio formando pirâmides pentagonais. A fase M é formada em temperaturas médias e é similar à fase H, porém apresenta menor cristalinidade. A fase H é a fase cristalina com estrutura monoclinica, formada em alta temperatura, com estrutura de lâminas constituída por blocos octaédricos (3×4 e 3×5), compartilhados pelos vértices no próprio bloco e pelas arestas com octaedros de outros blocos (BRAGA, 2007).

O Nb_2O_5 embora seja utilizado em inúmeras aplicações, como por exemplo: componente de células solares e de materiais para a indústria eletrônica, adsorvente em sensor de gases, entre outras, vem recentemente se destacando também na produção de biomateriais, devido principalmente às suas características de alta resistência à corrosão, estabilidade termodinâmica, bioatividade e biocompatibilidade (PEREIRA, 2015). Essas características aliadas à sua abundância no Brasil têm motivado o desenvolvimento de pesquisas voltadas para sua utilização na área de implantes ósseos. Alguns avanços são relatados na literatura como descrito a seguir.

Estudo efetuado por Zanetta *et al.* em 2002 (ZANETTA *et al.*, 2002) relata que a avaliação de um implante efetuado com estrutura à base de pentóxido de nióbio gerou a formação de uma camada fina fibrosa em torno do tecido vivo, sem a presença de células

inflamatórias. Esse resultado demonstrou a biocompatibilidade do pentóxido de nióbio com o tecido humano.

Em 2005, Araújo (ARAÚJO, 2005) desenvolve um compósito constituído por matriz de poli(cloreto de vinila) carregada com partículas e Nb_2O_5 para avaliar a influência das partículas cerâmicas nos efeitos proporcionados pela radiação gama, em embalagens alimentícias e hospitalares, sujeitas a processos de esterilização. Os resultados derivados da determinação das propriedades mecânicas, térmicas e microbiológicas dos compósitos mostraram que houve diminuição no módulo de Young, na resistência à tração, no alongamento na ruptura dos materiais formulados com 1, 3 e 5% da carga. Variação significativa nas propriedades térmicas e características microbianas das amostras não foi observada.

A avaliação de implantes efetuada por Souza em 2006 com estruturas à base de titânio e de Nb_2O_5 , mostrou que melhores resultados foram derivados dos enxertos efetuados com Nb_2O_5 , devido à maior bioatividade do biomaterial e a melhor osteointegração do implante com o tecido vivo (SOUZA, 2006).

Há relativamente poucos estudos publicados na literatura sobre a utilização de pentóxido de nióbio como elemento de reforço de matrizes de polipropileno. Alguns dos poucos artigos que descrevem o desenvolvimento de compósitos constituídos por esses elementos são descritos a seguir.

Leitune desenvolveu compósitos poliméricos contendo diferentes concentrações de Nb_2O_5 com o intuito de produzir um novo produto de reconstrução odontológica (LEITUNE, 2012). Com essa finalidade, produziu cimentos odontológicos contendo partículas de Nb_2O_5 e comparou suas propriedades com as de resinas já existentes no mercado. Os resultados obtidos demonstraram que o novo compósito produzido apresentava melhores propriedades de radiopacidade e dureza que os demais analisados.

Ranan e colaboradores (RANAN *et al.*, 2018) desenvolveram membranas constituídas por matriz de alginato carregada com partículas de Nb_2O_5 para serem utilizadas como elementos de substituição óssea. Esses pesquisadores observaram que a presença do Nb_2O_5 provocou um aumento considerável na bioatividade das membranas e um controle maior na liberação de íons de cálcio e fosfato no fluido corpóreo do paciente analisado.

Berçot em seu estudo (BERÇOT, 2018) avaliou o efeito da incorporação de partículas de Nb_2O_5 em uma matriz de PP H605 e observou que a carga utilizada provocou um aumento na resistência à tração, no módulo de Young, na tenacidade e na estabilidade térmica da matriz polimérica. O pesquisador citou o mercado automotivo, o da construção civil, e também o de biomateriais como possíveis segmentos de mercado passíveis de ocupação pelo material obtido,

Diante dos relatos acima citados, é possível concluir que a incorporação de partículas de Nb₂O₅ em matrizes de polipropileno é bastante interessante, visto que alia as propriedades bioativas e mecânicas dessa carga inorgânica na produção de biomaterial com propriedades adequadas para uso como enxerto ósseo.

1.3.2 Compósitos utilizando beta-fosfato tricálcio

As cerâmicas de fosfato de cálcio merecem destaque na área de implantes ósseos, por apresentarem grande similaridade com a estrutura óssea humana, gerando, conseqüentemente, ótima interação entre o tecido vivo e o material implantado e também fortes ligações biológicas (ORÉFICE, 2006).

A hidroxiapatita sintética (HA) é uma das cerâmicas de fosfato de cálcio mais utilizadas para implantes ósseos, pois sua composição química é composta basicamente por cálcio e fósforo, principais componentes da estrutura óssea e possibilita a formação de ligações covalentes fortes entre o tecido vivo e o implante, induzindo alta biocompatibilidade, osteointegração e suporte mecânico satisfatório (RIBEIRO, 2003).

Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2007) produziram compósitos constituídos por HA e PP e observaram que as partículas de HA proporcionaram melhorias na resistência à tração, na resistência ao impacto, na estabilidade térmica e dimensional do PP. Observaram também que os compósitos produzidos apresentavam biocompatibilidade, característica importante para o seu possível uso como implantes ósseos.

Bonner *et al.* (BONNER *et al.*, 2001) incorporaram partículas de HA em uma matriz de PP afim de observar os efeitos provocados por essa carga nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos através de extrusão hidrostática. Esses estudiosos observaram melhorias nas propriedades de resistência à flexão do PP pela presença da HA.

Mehar *et al.* (MEHAR *et al.*, 2018) incorporaram partículas de HA a uma matriz de PP para avaliar as condições de processamento, como: taxa de alimentação, diâmetro de rosca, pressão e velocidade de rotação, nas propriedades dos compósitos produzidos voltados para utilização em implantes ósseos.

Embora a hidroxiapatita apresente estrutura química muito similar à matriz óssea e seja muito utilizada em enxertos ósseos, o grau de biodegradação, ou seja, a sua degradação quando implantado no paciente é muito baixa, sendo um empecilho em casos onde a regeneração óssea

do local implantado acontece simultaneamente à medida que o material utilizado para o implante vai sendo degradado (RATNER, 2013).

O grau de biodegradação das diferentes cerâmicas de fosfato de cálcio, é normalmente definido pela relação molar cálcio/fosfato (Ca/P), que pode variar entre 0,5 e 2 (BOANINI *et al.*, 2010). Quanto maior for a relação Ca/P, menor será o grau de absorção apresentado pelo material. A Tabela 1 abaixo apresenta algumas relações Ca/P observadas para diferentes fosfatos de cálcio.

Tabela 1 – Relação Ca/P para diferentes fosfatos de cálcio.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,00
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Fosfato Tricálcico (α , β , γ)(TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6.5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Mono-hidrogênio fosfato cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,00
Pirofosfato de Cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7.2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2.\text{H}_2\text{O}$	0,50

Fonte: Dorozhkin, 2009.

Como pode ser notado através da Tabela 1, a HA apresenta Ca/P igual a 1,67, um valor considerado alto, o que significa, conseqüentemente, que baixas taxas de degradação são observadas quando a HA é implantada no paciente.

Existem também outros fosfatos de cálcio que são utilizados como biomateriais como por exemplo, o fosfato tricálcico (β -TCP ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$)), que pode apresentar estrutura cristalina α , β e γ . Dentre suas estruturas cristalinas a que mais se destaca é a fase β , que vem sendo utilizada em estudo de inúmeros pesquisadores, por apresentar velocidade de degradação apreciável de

1,5, como pode ser observado na Tabela 1. Além disso, essa fase apresenta as propriedades de biocompatibilidade e biodegradação, o que possibilita a sua absorção parcial entre 6 a 15 semanas após o implante (SANTOS, 2007). Desta forma, embora a estrutura da HA seja mais parecida com a do osso natural do que o $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, a propriedade de reabsorção da HA é bem menor do que a do fosfato tricálcio, chegando a apresentar velocidade de dissolução 3 a 12 vezes menor. Sendo assim, enquanto a HA demora entre 4 e 5 anos para ser absorvida pelo organismo, o $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ pode levar semanas.

A fase β apresenta célula unitária romboédrica com as medidas de $a = 10,43 \text{ \AA}$ e $b = c = 37,37 \text{ \AA}$, e apresenta imperfeições na estrutura que levam a grande instabilidade (OKAZAKI E SATO, 1990). O tamanho das partículas do fosfato tricálcio e suas propriedades variam de acordo com os parâmetros de síntese.

Kotani *et al.* (KOTANO *et al.*, 1991) realizaram estudos sobre o uso de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ em regiões subcutâneas de ratos para observar o mecanismo e as ligações que ocorriam entre o tecido vivo e o material implantado no animal. Os resultados obtidos demonstraram que o biomaterial apresentava excelente propriedades biocompatíveis, osteointegráveis e promovia a reabsorção pelo organismo após oito semanas do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ ter sido implantado.

Hossain *et al.* realizaram experimentos em cães, utilizando enxertos ósseos dentários autógenos e também adotando enxerto ósseo à base de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ para avaliar a resposta biológica apresentada por estes enxertos ao serem submetidos a movimentos ortodônticos (HOSSAIN *et al.*, 1996). Os resultados demonstraram que ambos os enxertos apresentaram resposta adaptativa ao osso original dos cães, porém a estrutura de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ apresentou maior biodegradação e excelente adaptação quando o implante é exposto a movimentos ortodônticos.

Ogose *et al.* realizaram implantes ósseos em mais de 30 pacientes com câncer nos ossos, utilizando enxertos constituídos de HA e outros constituídos por $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ para avaliar o papel regenerativo dos dois diferentes materiais implantados (OGOSE *et al.*, 2005). Em todos os pacientes nos quais foram utilizados enxerto de HA foi possível observar integração do implante com o tecido vivo, porém não se observou biodegradação do implante no período de análise do experimento. Já para o caso em que o $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ foi utilizado, o enxerto de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ foi, pelo menos parcialmente, absorvido e substituído pelo osso neoformado. De acordo com esses pesquisadores, o enxerto de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ para intervenções cirúrgicas em tumores ósseos se mostrou vantajoso quando comparado aos implantes efetuados utilizando HA, e isso ocorreu devido às superiores propriedades de remodelamento e osteocondutividade apresentada pelo $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Owen e colaboradores produziram cerâmicas bifásicas constituídas por HA e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com o intuito de obter um material para enxerto ósseo com características de ambas as partículas

adotas, podendo assim conciliar alta similaridade com osso natural (característica apresentada pela HA) e alta taxa de reabsorção pelo organismo (característica pertinente ao $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) (OWEN *et al.*, 2018).

Ahamad *et al.* (AHAMAD *et al.*, 2012) produziram compósitos constituídos por nanopartículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ incorporadas a uma matriz de PP, e observaram que a incorporação do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ provocou aumento no alongamento na ruptura se comparado ao PP puro.

Ramay *et al.* (RAMAY *et al.*, 2004), produziram compósitos porosos utilizando $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e HA para possível utilização na engenharia óssea. Os resultados obtidos evidenciaram a formação de compósitos com resistência à compressão e tenacidade apreciáveis.

Inzana *et al.* (INZANA *et al.*, 2014) desenvolveram um componente voltado para implante ósseo formado por partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ dispersas em uma matriz de colágeno utilizando uma impressora 3D. Os resultados obtidos evidenciaram o aumento da osteointegração entre implante/tecido vivo devido à presença das partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Embora apresente excelentes propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e reabsorção pelo organismo, características essas que são necessárias para bons resultados em implantes ósseos, essas biocerâmicas apresentam baixa propriedade mecânica, sendo assim a utilização do polipropileno, material considerado bioestável, que possuem propriedades mecânicas satisfatórias, resistência à fadiga e baixo custo, aliado com o uso de partículas de Nb_2O_5 se mostrou extremamente estimulante para a realização deste trabalho.

1.4 Nanopartícula de Prata (AgNPs)

Na busca por biomateriais para utilização como enxertos ósseos também se torna importante avaliar meios que estimulem a ação dos materiais enxertados frente a possíveis infecções bacterianas, aumentando ainda mais as chances de sucesso pós-implante.

Desta forma, este trabalho propõe a utilização de AgNPs como agentes antibacterianos, visto que este material apresenta propriedades que previnem o crescimento de bactérias em próteses, cateteres e materiais odontológicos (PANÁCEK *et al.*, 2006). Sua estrutura nanométrica potencializa seu efeito bactericida devido à grande área superficial apresentada por estas partículas.

Segundo a literatura os processos envolvidos na ação bacteriana apresentada pelas AgNPs podem envolver três mecanismos distintos: liberação de íons Ag^+ , que podem se ligar

ao agrupamentos tiol (-SH), desestabilizando a estrutura de enzimas e proteínas da membrana celular; adsorção das AgNPs na membrana celular bacteriana, ocorrendo a formação de poros, liberação do conteúdo citoplasmático e, conseqüentemente, a morte da bactéria; liberação de radicais livres derivados do oxigênio, que podem causar desestabilização da estrutura do DNA e desnaturação das bactérias (MARAMBIO E HOEK, 2010).

Morones *et al.* realizou estudos sobre os efeitos das AgNPs frente a bactérias Gram-negativas, constatando bons resultados para o uso deste material, porém evidenciou que o seu potencial antibacteriano é dependente da faixa de tamanho das AgNPs adotado (MORONES *et al.*, 2005).

Zhao *et al.* realizou estudos envolvendo a incorporação de AgNPs ao titânio afim de produzir possíveis substitutos ósseos com potencial antimicrobiano, visto que em seu estudo ele observou que embora o titânio puro ainda seja amplamente utilizado como implantes ósseos, existem sérios riscos relacionados a possíveis infecções pós-operatórias (ZHAO *et al.*, 2011). Zhao e colaboradores constataram que o compósito formado por titânio e AgNPs apresentavam capacidade antibacteriana relativamente longa e boa integração entre o tecido vivo e o material implantado, apresentando ser, portanto uma aplicação promissora em ortopedia, odontologia e outros dispositivos biomédicos.

Acosta e colaboradores (ACOSTA *et al.*, 2012) estudaram os efeitos da incorporação das AgNPs em resina odontológica de uma matriz de poli (metacrilato de metila), e observou o aumento nas propriedades antimicrobiana das resinas graças à incorporação das AgNPs.

Ribeiro *et al.* (RIBEIRO *et al.*, 2017), avaliaram a incorporação de AgNPs e nanopartículas de ouro (AuNPs) em hidrogel constituído de hidroxiapatita para avaliar a propriedade das nanopartículas sobre o desempenho antimicrobiano do compósito produzido. Estudos antimicrobianos *in vitro* realizados por esses pesquisadores revelaram que os hidrogéis com AgNPs e AuNPs exibiram capacidade de inibição significativa contra bactérias gram-positivas e gram-negativas. Os estudos de citocompatibilidade realizados por esses estudiosos, utilizando células osteoblásticas revelaram que até 0,5% em massa de AgNPs, e para todas as concentrações de AuNPs, os hidrogéis poderiam ser efetivamente utilizados como materiais antimicrobianos, sem comprometer o comportamento celular. Evidenciando desta forma, que os hidrogéis produzidos com nanopartículas são muito atrativos para a engenharia de tecido ósseo.

Shankar e colaboradores (SHANKAR *et al.*, 2018) desenvolveram compósitos constituídos de matriz de celulose microcristalina, partículas de óxidos de cobre (CuO), partículas de óxido de Zinco (ZiO) e AgNPs. Nesse compósito híbrido produzido por esses

pesquisadores, foi observada que a incorporação das AgNPs e dos óxidos metálicos provocaram um aumento na estabilidade térmica da celulose microcristalina e também na atividade antimicrobiana contra as bactérias *Escherichia Coli* (E.Coli) e *Listeria Monocytogenes* (L.monocytogenes). Destacando desta forma, a possível utilização desse material produzido na fabricação de filmes de embalagens antibactericida.

Sodagar *et al.* (SODAGAR *et al.*, 2016) analisaram os efeitos antimicrobianos desempenhado pela incorporação de partículas de HA e AgNPs em material adesivo já utilizada na odontologia. Nos testes realizados por esses pesquisadores, observaram que a incorporação de 5% em massa de cada uma das cargas provocou aumento considerável na atividade antimicrobiana dos adesivos, inibiam o crescimento de cáries e a formação de biofilmes.

Aurore *et al.* (AURORE *et al.*, 2018) investigou a capacidade antimicrobiana das AgNPs frente a osteoclastos humanos infectados por bactéria. Os osteoclastos são células importantes relacionadas à infecção óssea, que não apresentam em sua forma natural mecanismos contra bactérias. Esses pesquisadores observaram que as AgNPs desempenharam um efeito bactericida eficiente contra as bactérias *Staphylococcus*, bactérias causadoras de infecções ósseas agudas. De acordo com os resultados obtidos, esses estudiosos indicaram que os compostos de AgNPs devem ser considerados como uma opção eficaz no tratamento e prevenção de infecções bacterianas causadas por implantes ortopédicos e ósseos.

De acordo com os resultados das pesquisas apresentadas nesta seção, as AgNPs desempenham um papel antimicrobiano muito relevante, contribuindo desta forma pela escolha deste material como um componente de aditivação dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ produzidos neste trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho são descritos a seguir.

2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo foram: polipropileno (PP) H603, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), fosfato beta-tri-cálcio ($\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) e nanopartículas de prata (AgNPs). As características desses materiais, assim como seus fornecedores são descritos abaixo.

2.1.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) utilizado neste trabalho foi o PP H603, lote SPHAGC038E, fornecido em forma de pellets pela empresa Braskem S/A, conforme a Figura 1 abaixo.

Figura 1 – PP H603.



Fonte: O Autor, 2018.

As propriedades desse polímero são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do PP H603.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	1,5
Densidade (23°C)	D-792A	g /cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,3
Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	33
Alongamento no Escoamento	D-638	%	14
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	43

Fonte: Braskem LTDA, 2018.

2.1.2 Pentóxido de nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em forma de pó com coloração branca, empregado neste trabalho, foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) (Figura 2).

Figura 2 – Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5).



Fonte: Catálogo da Alibaba Group, 2018.

2.1.3 Beta-fosfato tricálcio

O beta-fosfato tricálcio ($Ca_3O_8P_2$) com pureza maior que 99%, lote BCBV4506, utilizado nesse estudo foi fornecido, em forma de pó com coloração branca, pela empresa Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (Figura 3).

Figura 3 – Beta-fosfato tricálcio.

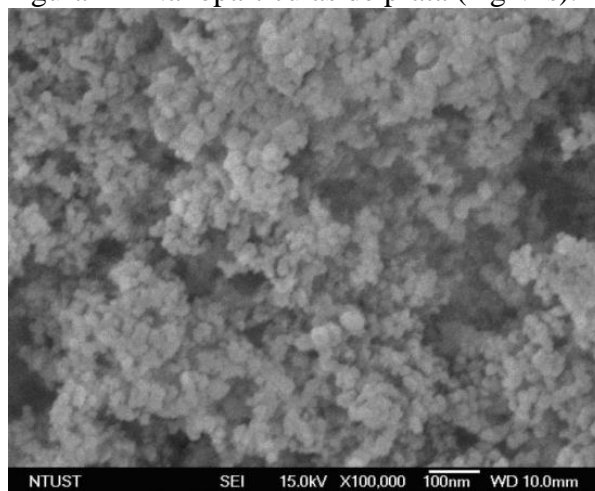


Fonte: O Autor, 2018.

2.1.4 Nanopartícula de prata

As nanopartículas de prata (AgNPs) em forma de pó cinza e com pureza de 99,9% utilizadas nesse estudo foram adquiridas da empresa Skyspring Nanomaterials. Segundo o fabricante, as partículas apresentam geometria aproximadamente esférica (Figura 4), com diâmetro entre 20-30 nanômetros (nm) e densidade de $10,5 \text{ g/cm}^3$.

Figura 4 – Nanopartículas de prata (AgNPs).



Fonte: Skyspring Nanomaterials, Inc, 2018.

2.2 Método de Preparação dos Compósitos

O PP puro, bem como as cargas utilizadas (Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) foram inicialmente condicionados em estufa com circulação de ar Marconi MA-035/1080/E (UERJ/IPRJ) (Figura 5) a 60°C durante 24 horas, para que a umidade não interferisse no processamento subsequente.

Figura 5 – Estufa Marconi MA-035/1080/E.



Fonte: O Autor, 2018.

Após o período de condicionamento, o PP puro e os compósitos $\text{PP}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{PP}/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e $\text{PP}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ nas concentrações apresentadas na Tabela 3, foram processados em uma extrusora monorosca AX Plástico, modelo 3032 (UERJ/IPRJ) (Figura 6).

A extrusora monorosca AX Plástico, possui 5 zonas de aquecimento com diâmetro de 30 mm, razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 32. O perfil de temperatura adotado da zona de alimentação até a matriz, foi igual a $165/175/190/210/230^\circ\text{C}$ e a velocidade de rotação foi de 90 rpm.

A configuração do parafuso da extrusora monorosca não possui alto poder de mistura. Sendo assim, de forma a haver maior homogeneização da mistura, após as etapas descritas acima, todo o material foi processado em extrusora de rosca dupla, ZSE 18 Maxx 40 D (UERJ/IPRJ) (Figura 6). A extrusora rosca dupla utilizada contém 10 zonas de aquecimento,

diâmetro de 18,5 mm, é equipada com dosador gravimétrico, e possibilita que a configuração dos parafusos seja ajustada, de modo a atender os requerimentos de um dado processo. Nesse estudo, as condições adotadas no processo de extrusão foram: perfil de temperatura isotérmico de 170°C, velocidade de rotação de 500 rpm e taxa de alimentação de 2kg/h.

Figura 6 – Extrusoras mono rosca e extrusora de dupla rosca utilizadas nesse estudo.



Fonte: O Autor, 2018.

Embora possua alto poder de homogeneização, não é aconselhável que materiais em pó sejam misturados com materiais em forma de pellets. Por esta razão, inicialmente o PP em forma de pellets foi misturado com as cargas inorgânicas em forma de pó utilizando a extrusora monorosca, para produzir compósitos em forma de pellets, que posteriormente foram homogeneizados utilizando a extrusora de rosca dupla.

Todo o extrusado após a matriz da extrusora foi resfriado em água à temperatura ambiente, granulado e colocado novamente em estufa Marconi MA-035/1080/E (UERJ/IPRJ) por 48 h a 60°C. O processo de granulação é necessário para que a etapa de injeção para a confecção dos compósitos seja realizada mais facilmente.

As concentrações do PP, do Nb_2O_5 e do $Ca_3O_8P_2$ adotadas na preparação dos compósitos podem ser observadas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Composições dos compósitos produzidos (continua).

Amostras	PP (% , m/m)	Nb_2O_5 (% , m/m)	$Ca_3O_8P_2$ (% , m/m)
PP puro	100,00	0,00	0,00
PP/3,75% Nb_2O_5	96,25	3,75	0,00

Tabela 3 – Composições dos compósitos produzidos (conclusão).

Amostras	PP (% , m/m)	Nb ₂ O ₅ (% , m/m)	Ca ₃ O ₈ P ₂ (% , m/m)
PP/7,5% Nb ₂ O ₅	92,50	7,50	0,00
PP/11,25% Nb ₂ O ₅	88,75	11,25	0,00
PP/15% Nb ₂ O ₅	85,00	0,00	15,00
PP/2,50% Ca ₃ O ₈ P ₂	97,50	0,00	2,50
PP/5,00% Ca ₃ O ₈ P ₂	95,00	0,00	5,00
PP/11,25% Ca ₃ O ₈ P ₂	88,75	0,00	11,25
PP/15,00% Ca ₃ O ₈ P ₂	85,00	0,00	15,00
PP/3,75% Nb ₂ O ₅ /3,75% Ca ₃ O ₈ P ₂	92,50	3,75	3,75
PP/5,00% Nb ₂ O ₅ /5,00% Ca ₃ O ₈ P ₂	90,00	5,00	5,00
PP/3,75% Nb ₂ O ₅ /7,50% Ca ₃ O ₈ P ₂	88,75	3,75	7,50
PP/7,50% Nb ₂ O ₅ /3,75% Ca ₃ O ₈ P ₂	88,75	7,50	3,75
PP/3,75% Nb ₂ O ₅ /11,25% Ca ₃ O ₈ P ₂	85,00	3,75	11,25

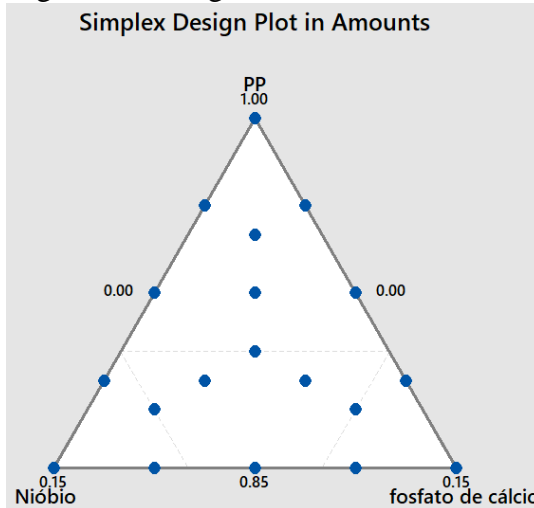
Fonte: O Autor, 2018.

Nesse trabalho, o software *Minitab 2017*[®] foi utilizado para o projeto de planejamento com misturas para estipular o número de misturas necessárias e quais as concentrações que deveriam ser utilizadas para uma boa análise de propriedades dos compósitos produzidos. Em projeto de modelagem de misturas, a proporção de cada componente na mistura (no caso no compósito) pode variar entre zero e um. A soma da proporção de todos os componentes, entretanto, deve ser igual a um. Como resultado, a superfície de resposta, quando a mistura contém três componentes é um triângulo equilátero definido pelos pontos (0,0,1), (0,1,0) e (1,0,0). Os vértices do triângulo correspondem às misturas contendo 100% de cada componente; os lados do triângulo correspondem a misturas binárias e os pontos no interior do triângulo representam composição com uma dada proporção de cada um dos três componentes da mistura. Polipropileno (PP), pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e fosfato beta-tricálcico (Ca₃O₈P₂) foram as variáveis de entrada escolhidas e representadas respectivamente, por PP, Nb₂O₅ e Ca₃O₈P₂. Como o maior teor de polipropileno adotado no sistema ternário foi de 85%, os componentes da mistura foram submetidos as seguintes restrições: $0,85 \leq PP \leq 1,0$; $0 \leq Nb_2O_5 \leq 0,15$; $0 \leq Ca_3O_8P_2 \leq 0,15$.

A Figura 7 apresenta a região de interesse do experimento ou região de restrição, onde os círculos representam as 19 composições de compósitos que deveriam ser preparadas para gerar uma superfície de resposta apropriada usando uma equação polinomial de grau n. Porém,

é importante enfatizar, que devido a não disponibilidade do equipamento para injeção e preparação de todos os corpos de provas necessários, 5 compósitos não puderam ser produzidos, sendo, portanto, apenas os compósitos apresentados na Tabela 3 confeccionados. A não realização de todos os compósitos fez com que a avaliação da equação de grau n e o comportamento estatístico de mistura fossem adiados para trabalho futuro.

Figura 7 – Design de mistura.



Fonte: O Autor, 2018.

2.3 Desenvolvimento dos Compósitos Híbridos Aditivados com AgNPs

Após avaliação dos resultados das análises das propriedades mecânicas dos compósitos (PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂) produzidos, a composição que apresentou maior tenacidade foi escolhida para a incorporação da AgNPs, dando início a preparação do compósito híbrido aditivado com AgNPs. Dentro desse contexto, o compósito PP/3,75%Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂ foi escolhido para a incorporação das nanopartículas de AgNP, cuja concentração (0,04%) foi sugerida por pesquisa bibliográfica realizada. A Tabela 4 apresenta a composição do compósito produzido.

Tabela 4 – Composição dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂/AgNPs.

Amostras	PP (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Ca ₃ O ₈ P ₂ (%)	AgNPs (%)
PP/3,75%Nb ₂ O ₅ /11,25%Ca ₃ O ₈ P ₂ /0,040AgNPs	84,96	3,75	11,25	0,040

Fonte: O Autor, 2018.

2.4 Caracterização dos Compósitos

A caracterização dos materiais produzidos foi efetuada através de ensaios tradicionais usados na análise de materiais, como: análise granulométrica, termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto), difração de raio X (DRX) e análise microbiológica.

2.4.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica do Nb_2O_5 e do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ foi efetuada através do analisador de tamanho de partículas a laser, Malvern Mastersizer 2000, unidade de dispersão - hydro 2000MU (UERJ/IPRJ) (Figura 8), utilizando água destilada como meio dispersante e ondas de ultrassom para facilitar a dispersão.

Figura 8 – Malvern Mastersizer 2000, hydro 2000MU.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.2 Análise térmica

Para o estudo do comportamento térmico de um material, utilizam-se técnicas para detectar variações nas propriedades físicas e químicas de um determinado material em função

do tempo ou da temperatura. As técnicas de termogravimetria (TG) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC) estão entre as técnicas mais utilizadas.

2.4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) foi utilizada tanto para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos, quanto para determinar o teor real de carga incorporada nesses materiais, visto que geralmente ocorrem perdas de material durante o processamento. Nessa análise, a variação de massa das amostras é registrada continuamente em função da temperatura (curva TG), assim como a derivada primeira da variação da massa em função da temperatura ou tempo, gerando a curva Termogravimétrica Derivativa (curva DTG). A primeira inflexão na curva de TG de uma substância ou material define sua temperatura inicial de decomposição (T_{onset}), possibilitando a determinação da estabilidade térmica da amostra. A temperatura onde ocorre a decomposição de 50% da amostra é denominada T_{50} . A curva derivativa é utilizada geralmente para obter informações sobre a temperatura na qual a velocidade de decomposição é máxima (T_{pico}).

Nesse estudo, as análises termogravimétricas foram conduzidas na presença de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, variando de 25°C a 700°C , utilizando-se aproximadamente 3mg de massa para as amostras. Essas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico TA modelo Q500 V6.7 Build 203 (IMA/UFRJ) (Figura 9). As propriedades foram determinadas no terceiro aquecimento e no segundo resfriamento.

Figura 9 – TA modelo Q500.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.2.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (χ_c) dos compósitos produzidos, foram determinadas através da técnica DSC.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras analisadas foi obtido através da Eq. (7) (LIU E WANG, 2007).

$$\chi_c = \frac{(\Delta H_f / \phi_{pp})}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100 \quad (7)$$

onde $\Delta H_{100\%}$ representa a entalpia de fusão teórica do PP 100% cristalino, igual a 209 J/g (FERMINO, 2011) e ϕ_{pp} o percentual em massa de matriz de PP no compósito, levando em consideração a porcentagem real de carga incorporada, cujo o valor foi retirado da análise de TGA. As análises de cerca de 3 mg de amostra foram efetuadas em equipamento TA, modelo DSC Q1000 V9.9 Build 303 (IMA/UFRJ) (Figura 10), em atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e a faixa de temperatura se situou entre 25°C e 270°C . As propriedades foram obtidas no 3º aquecimento e no 3º resfriamento e apenas um teste de cada amostra foi realizado.

Figura 10 – TA Q1000 V9.9.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.3 Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise detalhada da morfologia dos compósitos, os corpos de prova confeccionados para o ensaio de tração foram fraturados manualmente em nitrogênio líquido. Posteriormente, as superfícies de fratura desses corpos de prova foram revestidas por um filme condutor de ouro pelo processo sputtering, utilizando metalizador BAL-TEC SCD-005 (CETEM/UFRJ). A superfície dos corpos de prova dos compósitos PP/Nb₂O₅, entretanto, foi revestida com carbono, em virtude da interferência do ouro na análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras, e em seguida os CPs foram fixados em um porta amostra com fita de carbono.

As amostras foram analisadas com alta resolução e profundidade em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Hitachi TM3030 Plus (CETEM/UFRJ), utilizando filamento de Cu e a incidência de feixe de elétrons secundários de 10 a 15 KV.

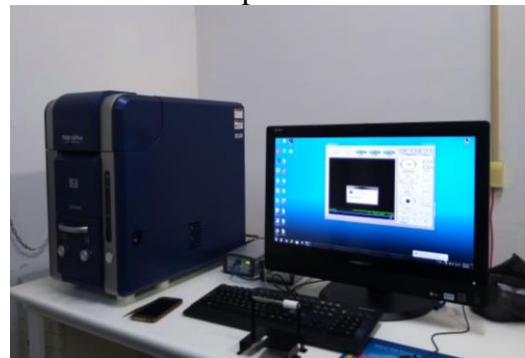
Para a análise da dispersão das cargas utilizadas na matriz polimérica foi realizada uma microanálise através de (EDS) utilizando um equipamento Xflash Min SVE acoplado ao MEV. As Figuras 11 e 12 apresentam, respectivamente, o metalizador BAL-TEC SCD-00 e o microscópio eletrônico de varredura, modelo Hitachi TM3030 Plus acoplado ao EDS.

Figura 11 – Metalizador BAL-TEC



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 12 – MEV modelo Hitachi acoplado ao EDS .



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.4 Ensaio mecânicos

2.4.4.1 Preparação dos corpos de prova (CPs)

A confecção dos corpos de prova para realização dos ensaios mecânicos foi efetuada de acordo com as normas técnicas da American Society Testing for Materials (ASTM), respectivamente, para os ensaios mecânicos em tração (ASTM D-1238, tipo I), flexão (ASTM D-790) e impacto (ASTM D256, corpo de prova com entalhe) e realizada através de injetora Arburg Allrounder 270 S (400-170) (UFRJ/IMA).

As condições de injeção utilizadas nesta etapa foram: perfil de temperatura igual a 160/170/180/190/200, pressão de injeção e pressão de recalque iguais a 1200 bar e 550 bar, respectivamente, velocidade de injeção de 10 cm³/s, tempo de resfriamento de 30s, volume de comutação de 3 cm³, força de fechamento do molde igual a 300 KN e tempo de recalque de 2s. Para os corpos de prova dos ensaios em tração foi utilizado volume de dosagem de 28 cm³ e para os ensaios em flexão e de impacto foi utilizado volume de dosagem de 23 cm³.

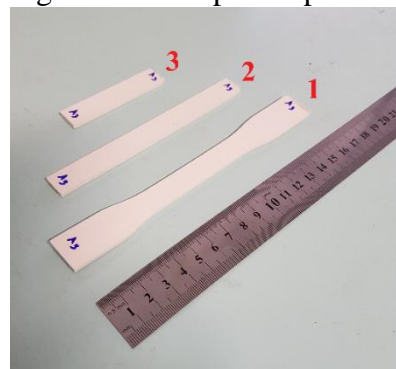
As Figuras 13 e 14 representam, respectivamente, a injetora citada acima, bem como os corpos de prova (CP) produzidos com suas respectivas geometrias utilizadas para realização dos ensaios mecânicos, sendo 1 o CP para tração, 2 o CP para flexão e 3 o CP para impacto.

Figura 13 – Injetora Arburg Allrounder.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 14 – Corpos de prova.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.4.2 Propriedades em tração

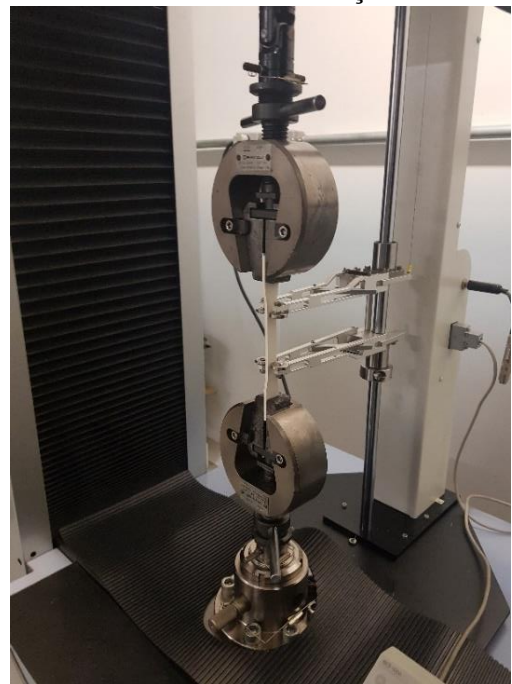
O ensaio de tração realizado nas amostras produzidas nesse trabalho foi de acordo com a norma ASTM D-638, e dez corpos de prova do tipo I foram ensaiados para cada amostra. As análises foram realizadas na máquina de ensaio universal Shimadzu AG-X Plus 100KN (UERJ/IPRJ), equipada com célula de carga de 5 KN e com velocidade de afastamento das garras de 45 mm/min. Extensômetro modelo SES-1000 Shimadzu foi conectado a máquina de ensaios de forma que o alongamento na ruptura dos corpos de prova pudesse ser avaliado de forma mais precisa. A máquina de ensaios universal Shimadzu e o extensômetro utilizado para o ensaio de tração uniaxial dos materiais são ilustrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 – Máquina universal Shimadzu AG-X Plus.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 16 – Aparato experimental - ensaio de tração.



Fonte: O Autor, 2018.

As propriedades em tração: módulo de Young, tensão de escoamento, tensão e alongamento na ruptura foram determinadas com o auxílio do software *Trapezium X*, versão 1.3.0, associado à máquina de ensaio universal Shimadzu. Os valores de tensão de escoamento foram determinados em 0,2 % de deformação, e o Módulo de Young (entre 10-20 MPa) foi determinado através do método de corda. Os valores de tenacidade, energia absorvida por unidade de volume até a fratura, dos compósitos produzidos foram obtidos através da Eq. (8).

O valor de energia foi obtido através da integração da área sob a curva: tensão *versus* deformação pelo software *Trapezium X*.

$$T_e = \left(\frac{E_n(J)}{(Larg(m) \cdot Esp(m) \cdot G_l(m))} \right) \div 10^6 \quad (8)$$

onde:

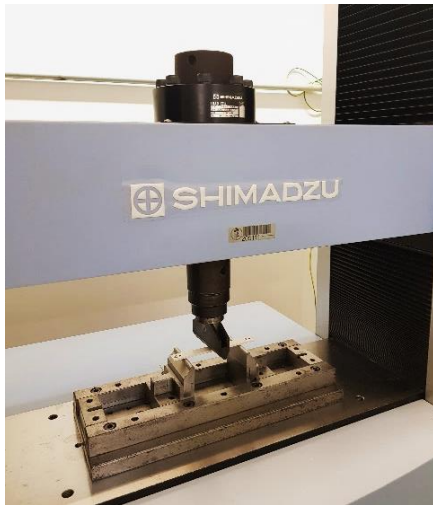
- T_e representa o valor de tenacidade dado em MJ/m³;
- E_n é o valor da energia calculada pelo Software fornecida em Jaules (J);
- $Larg$ representa a medida da largura do CP em metro (m);
- Esp a espessura do CP em (m);
- G_l é descrito como o valor de Gauss Land, ou seja, o valor da distância entre as garras do estensômetro dada em metro, que para este trabalho será adotada segunda a norma ASTM D-638 igual 0,050 m.

2.4.4.3 Propriedades em flexão

Para a realização do teste de flexão adotou-se a norma ASTM D-790, teste do Tipo I e o procedimento tipo B. Dez corpos de prova foram analisados nesse experimento para cada amostra, através da máquina universal Shimadzu AG-X Plus 100KN (UERJ/IPRJ), equipada com célula de carga de 100 KN (Figura 17).

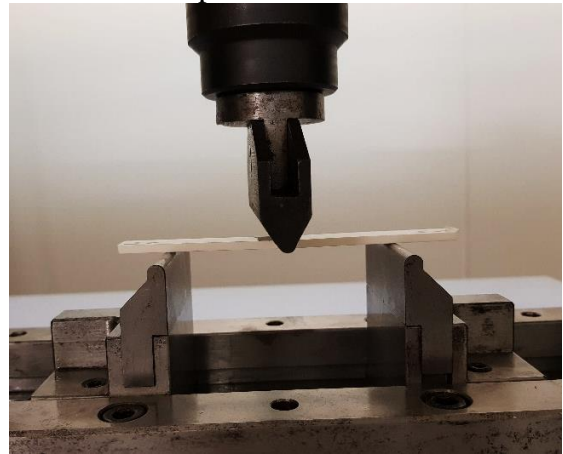
Para a realização do ensaio de flexão foi adotado o sistema de carregamento em três pontos. Nos ensaios de flexão com carregamento em três pontos, o corpo de prova é ajustado em dois apoios fixados em uma travessa fixa, e o carregamento é realizado através de um terceiro apoio (travessa móvel) no ponto médio entre os apoios fixados no suporte (Figura 18).

Figura 17 – Shimadzu AG-X Plus 100KN.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 18 – Posicionamento da amostra para ensaio de flexão.



Fonte: O Autor, 2018.

A velocidade utilizada no ensaio foi de 10 mm/min, calculada segundo procedimento padrão, onde a velocidade do suporte móvel foi definida aplicando a taxa de deformação de 10% na Eq. (9).

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (9)$$

onde:

- R = velocidade do suporte móvel (mm/min);
- Z = taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento;
- L = distância entre os apoios (adotado igual a 44 mm);
- d = espessura média dos corpos de prova.

Em ensaio de flexão realizado em três pontos, a tensão máxima de deflexão (σ_f) ocorrerá na superfície oposta da aplicação da carga, ou seja, no ponto médio entre os apoios fixos. Esse valor foi calculado pelo software *Trapezium* utilizando a Eq. (10) abaixo, adotando um limite de deformação máxima de 0,05 mm/mm.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (10)$$

onde:

- σ_f = tensão na superfície oposta ao carregamento (Mpa);
- P = valor da carga fornecida no limite de deformação adotado no ensaio (N);
- L = distância entre os apoios fixos (mm);
- b = largura do CP;
- d = espessura do CP.

O valor do Módulo de Young Tangente (E_f) também foi calculado pelo software Trapezium. Para esse cálculo foi traçado uma reta tangente na porção linear inicial da curva carga x deformação e adotada a Eq. (11) abaixo.

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (11)$$

onde:

- E_f = Módulo de Young (MPa);
- L = distância entre os apoios fixos (mm);
- m = inclinação da tangente da curva carga x deformação na porção inicial (N/mm);
- b = largura do CP (mm);
- d = espessura do CP (mm).

2.4.4.4 Propriedades em impacto

A resistência ao impacto de um determinado material é uma propriedade extremamente relevante, e pode muitas vezes está relacionada ao fracasso ou sucesso do seu uso em determinadas utilizações.

No teste de impacto é aplicado um choque mecânico, produzido pela queda de um martelo ou pêndulo de uma altura conhecida em um corpo de prova com dimensões

padronizadas. O pêndulo em seu estado inicial apresenta uma determinada energia potencial. O pêndulo é liberado de forma que se choque com o CP, havendo, portanto, a ruptura total ou parcial da amostra. Após o choque é possível observar uma redução no valor da altura do pêndulo, e conseqüentemente, uma diminuição no valor de sua energia potencial. Desta forma através da diferença de altura calculada no experimento, juntamente com os valores da massa do martelo e da aceleração da gravidade, é possível calcular a energia absorvida pelo corpo de prova, ou seja, sua resistência ao impacto.

Foram analisados para cada amostra produzida 10 CPs com entalhes em V, produzidos para ensaio tipo Izod. Estes entalhes foram produzidos pelo equipamento Instron Ceast apresentado na Figura 19. A máquina tipo pêndulo Ceast 9050 Impactor II (UERJ/IPRJ) (Figura 20) foi utilizada para a realização dos ensaios de impacto, no qual foi adotado a norma ASTM D-256.

Todos os CPs foram deixados a uma temperatura de 20°C durante 48 horas antes da realização dos ensaios e foram ensaiados utilizando um martelo de 0.5 J acoplado à máquina Ceast 9050 Impactor II. O valor médio encontrado para os correspondentes 10 CPs de cada amostra foram considerados os valores finais e serão apresentados através de gráficos e tabelas em suas seções correspondentes.

Figura 19 – Instron Ceast Division.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 20 – Pêndulo Ceast 9050.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.5 Análise de Difração de Raio X (DRX)

Para realização das análises de DRX, inicialmente foram produzidos filmes com espessura, largura e comprimento de 2 cm, utilizando uma prensa hidráulica Carver, modelo 3851-00, na temperatura de 190°C, pressão de 10 KN e tempo de moldagem de 5 min. Esses filmes posteriormente foram resfriados à temperatura ambiente, através de choque térmico em água. As análises foram efetuadas utilizando o difratômetro de raios X Rigaku, modelo Última IV. A radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), gerada em voltagem de 40 KV e corrente de 20 mA, assim como a taxa de varredura de $3^\circ / \text{min}$, na faixa de medição de 2θ , de 5° a 60° foram utilizadas na análise. As Figuras 21 e 22 apresentam, respectivamente, a prensa e o difratômetro adotado para as análises.

Figura 21 – Prensa hidráulica.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 22 – Difratômetro de raio X.



Fonte: O Autor, 2018.

2.4.6 Análise microbiológica

Análises microbiológicas dos compósitos $\text{PP/Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, com os melhores balanços de propriedades, assim como do compósito $\text{PP/Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2/\text{AgNPs}$ foram

efetuadas, visando avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais produzidos frente a bactérias *Escherichia Coli*. As características antimicrobianas de um dado material estão diretamente relacionadas à capacidade das amostras de liberarem algumas substâncias capazes de matar ou inibir o crescimento bacteriano. Essa propriedade é extremamente importante para possível e futura utilização desses materiais *in vivo*.

A Tabela 5 abaixo as amostras utilizadas nos ensaios microbiológicos.

Tabela 5 – Compósitos para ensaio microbiológico.

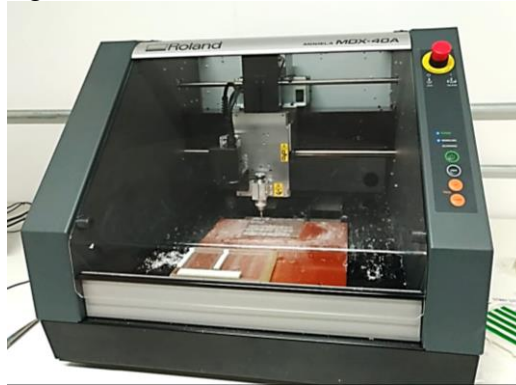
Amostras	PP (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Ca ₃ O ₈ P ₂ (%)	AgNPs (%)
PP puro	100,00	0,00	0,00	0,00
PP/3,75%Nb ₂ O ₅ /3,75%Ca ₃ O ₈ P ₂	92,50	3,75	3,75	0,00
PP/7,5% Nb ₂ O ₅ /3,75%Ca ₃ O ₈ P ₂	88,75	7,50	3,75	0,00
PP/3,75% Nb ₂ O ₅ / 11,25%Ca ₃ O ₈ P ₂	85,00	3,75	11,25	0,00
PP/3,75% Nb ₂ O ₅ / 11,25%Ca ₃ O ₈ P ₂ /0,040% AgNPs	84,96	3,75	11,25	0,040

Fonte: O Autor, 2018.

Para a realização dos testes microbiológicos foi necessário, primeiramente, a produção de CPs com geometrias cilíndricas, de diâmetro de 4mm e espessura de apenas 2mm. Desta forma, para a obtenção desses CPs foram utilizadas as técnicas de moldagem por compressão e posteriormente o uso da técnica de fresagem.

No processo de moldagem por compressão foram produzidas placas retangulares (108x100x2mm) a partir de cada amostra apresentada na Tabela 5, utilizando a prensa hidráulica Carver modelo 3851-00, na temperatura de 190°C, pressão de 10 KN e tempo de moldagem de 5 min. Em seguida, as placas produzidas foram resfriadas à temperatura ambiente, através de choque térmico em um recipiente com água. Posteriormente, os CPs com a geometria descrita anteriormente foram confeccionados utilizando a Fresadora Roland, modelo MDX-40 A (UERJ/IPRJ) (Figura 23), adotando-se uma rosca Mastercut de 4mm 2FL SQ EM, com velocidade nos eixos X/Y de 15 mm/s e 7,5 mm/s no eixo Z e rotação de 9000 rpm.

Figura 23 – Fresadora Roland MDX.



Fonte: O Autor, 2018.

Após a confecção dos CPs, cada grupo de amostras foi colocado em pacotes plásticos, selados através de máquina seladora e levados para esterilização em uma autoclave vertical durante 15 minutos, a 121°C e 1 atm.

Para realização dos testes microbiológicos desenvolvidos nesse trabalho, adotou-se como meio de cultura, um caldo de nutrientes denominado Brain Heart Infusion (BHI), que foi denominado controle negativo durante os ensaios, por se tratar de um meio livre de bactérias.

Uma solução com a presença de bactérias *Escherichia coli* ATCC 25922, também foi utilizada durante os testes, de forma a possibilitar a avaliação do desempenho antimicrobiano apresentado pelas amostras, frente a essas bactérias.

A solução contendo as bactérias *Escherichia coli* foi denominada controle positivo, durante os testes realizados. Nos experimentos, solução de nano prata líquida (AgN) e solução de clorexidina (CHX) também foram utilizadas, de forma a avaliar o desempenho antimicrobiológico desses dois produtos, quando confrontados com as bactérias *Escherichia coli* ATCC 25922. É importante enfatizar que os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra analisada.

O ensaio microbiológico desenvolvido neste trabalho pode ser dividido em 2 etapas, sendo ambas realizadas dentro de uma bancada de fluxo laminar vertical Pachane, modelo Pcr T2 ECO com lâmpadas de luz ultravioleta, e que pode ser visualizada na Figura 24. A luz ultravioleta impede que ocorra contaminação tanto do meio interno da bancada para o meio externo, quanto do meio externo para o interior da bancada.

Figura 24 – Bancada Pachame.



Fonte: O Autor, 2018.

A primeira etapa desenvolvida no ensaio microbiológico consiste na utilização de uma placa contendo 96 poços, que são, basicamente, pequenos orifícios circulares na superfície da placa com uma profundidade específica. Tais poços são distribuídos em 8 fileiras contendo 12 poços cada, igualmente espaçados, conforme esquematizado na Figura 25.

Figura 25 – Placa para teste microbiológico.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
B	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
C	●	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
D	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Fonte: O Autor, 2018.

Destes 96 poços, apenas 43 foram utilizados, como pode ser visualizado pelos poços coloridos na Figura 25. Nessa primeira etapa, os 3 primeiros poços (A1-A3) foram preenchidos com 200 microlitros (μl) do meio de cultura BHI (controle negativo) e os três subsequentes (A4-A6) com 100 μl de meio de cultura BHI + 100 μl de solução com bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*). Os três poços seguintes (A7-A9) foram preenchidos com 100 μl de meio de cultura BHI + 100 μl de solução com bactéria *E. coli* + 20 μl de AgN líquida. Os três poços posteriores (A10-A12) foram preenchidos com 100 μl de meio de cultura BHI + 100 μl de solução com

bactéria *E. coli* + 20 µl de CHX, preenchendo dessa forma a primeira fileira de poços da placa utilizada (Figura 25).

Dando prosseguimento a análise, foram preparados respectivamente, 15 poços contendo 100 µl de meio de cultura BHI + 100 µl de solução com bactéria *E. coli* (B1-C3), e 15 poços contendo 100 µl de meio de cultura BHI + 100 µl de solução com bactéria *E. coli* + 20 µl de AgN líquida (C5-D7). Com os poços devidamente preenchidos, a placa foi levada para realização de medições de absorbância no tempo $t = 0$ (t_0) através do método espectrométrico de placas. O equipamento Epoch (UFF, Nova Friburgo) foi utilizado para esta análise, adotando-se comprimento de onda padrão de 550 nm. Através da Figura 26 abaixo é possível observar a introdução das amostras no espectrômetro de placas.

Figura 26 – Espectrômetro e placa com poços preenchidos para análise em t_0 .



Fonte: O Autor, 2018.

A segunda fase do experimento microbiológico consiste da análise do comportamento das amostras escolhidas (Tabela 5), frente aos vários meios de cultura. Com essa finalidade, placa e os poços utilizados na etapa 1 foram preenchidos pelas soluções utilizadas previamente.

As amostras escolhidas para análise, entretanto, foram dispostas em triplicatas (Tabela 6) onde G_1 representa a amostra de PP puro, G_2 as amostras de PP/3,75%Nb₂O₅/11,25Ca₃O₈P₂/0,040%AgNPs, G_3 as amostras de PP/3,75%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂, G_4 as amostras de PP/7,5%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂ e G_5 as amostras de PP/3,75%Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂. Algumas amostras, G_1^N a G_5^N , foram mergulhadas em nano prata líquida durante 1 minuto, antes de serem colocadas nos poços para análise.

Tabela 6 – Mapa de distribuição dos CPs na placa para realização da 2ª etapa microbiológica.

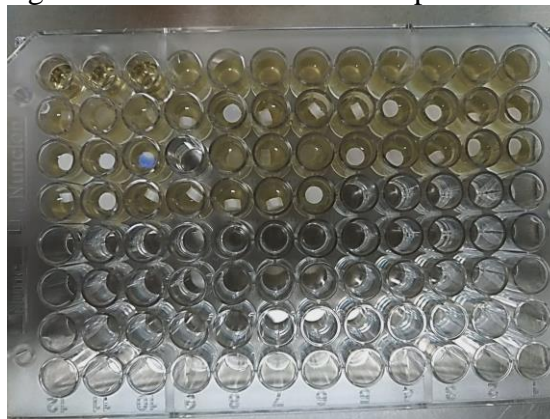
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A												
B	G ₁	G ₁	G ₁	G ₂	G ₂	G ₂	G ₃	G ₃	G ₃	G ₄	G ₄	G ₄
C	G ₅	G ₅	G ₅		G ₁ ^N	G ₁ ^N	G ₁ ^N	G ₂ ^N	G ₂ ^N	G ₂ ^N	G ₃ ^N	G ₃ ^N
D	G ₃ ^N	G ₄ ^N	G ₄ ^N	G ₄ ^N	G ₅ ^N	G ₅ ^N	G ₅ ^N					
E												
F												
G												
H												

Legenda: G₁ = Amostra de PP puro; G₂ = Amostras de PP/3,75%Nb₂O₅/11,25Ca₃O₈P₂/0,040%AgNPs; G₃ = Amostra de PP/3,75%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂; G₄ = Amostra PP/ 7,5%Nb₂O₅/ 3,75%Ca₃O₈P₂; G₅ = PP/3,75%Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂; G₁^N-G₅^N=G₁-G₅ mergulhadas por 1 minuto em nano prata líquida.

Fonte: O Autor, 2018.

Após o preenchimento dos poços, as referidas amostras foram mantidas em repouso por 24 horas, para verificar se liberavam alguma substância com atividade antimicrobiana. A Figura 27 abaixo apresenta a placa, preenchida com as amostras teste dispostas da forma descrita anteriormente.

Figura 27 – CPs distribuídos na placa.



Fonte: O Autor, 2018.

Decorrido as 24 horas, as amostras foram retiradas de seus poços e a placa foi submetida às medições de absorvância no tempo $t = 24$ (t_{24}) através do método espectrométrico de placas, de forma a avaliar se houve liberação de alguma substância pelas amostras, que pudesse causar alguma diminuição no valor da absorvância previamente obtido no tempo $t = 0$ (t_0). A redução dos valores de absorvância nos poços analisados representa amostras com

características inibidoras, frente ao crescimento das bactérias *Escherichia coli* ATCC 25922. As determinações de absorvância foram realizadas com o equipamento Epoch (Figura 28), e comprimento de onda de 550 nm, de forma equivalente às condições experimentais utilizadas na primeira etapa.

Figura 28 – Espectrômetro e placa para análise em t₂₄.



Fonte: O Autor, 2018.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse item, os principais resultados obtidos nesse trabalho serão apresentados e discutidos. Esses resultados detalhados nos subitens seguintes são derivados de ensaios granulométricos das cargas utilizadas e dos ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto), térmicos (TG, DTG e DSC), morfológicos (MEV), e de caracterização estrutural: ensaios de difração (DRX), efetuados nos compósitos binários e híbridos sem o uso de AgNPs.

Os resultados microbiológicos realizados nos compósitos híbridos formulados com as AgNPs, de forma a avaliar sua atividade antimicrobiana, também serão apresentados nesta seção.

3.1 Granulometria das Cargas Inorgânicas

Análises dos materiais que constituem os compósitos produzidos são extremamente importantes para compreensão dos resultados obtidos nos testes adotados neste trabalho.

Inúmeros autores têm avaliado o efeito do tamanho de partícula no desempenho mecânico dos compostos e demonstrado que de fato as dimensões das cargas particuladas, as suas concentrações e a interação com a matriz influenciam diretamente no comportamento dos materiais compósitos produzidos (Dubnikova *et al.*, 1997; Cho *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2017; Naito *et al.*, 2018).

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos através do ensaio granulométrico efetuado com as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e de Nb_2O_5 , após o uso de ondas de ultrassom para retirada dos aglomerados apresentados pelas partículas.

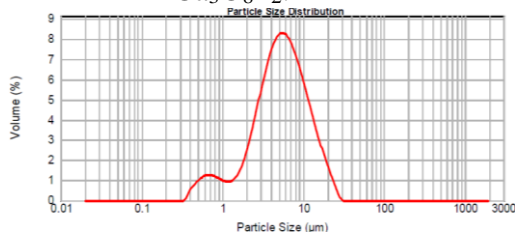
Tabela 7 – Tamanho de partículas das cargas particuladas obtido através de análise granulométrica.

	D10[μm]	D50[μm]	D90[μm]
$\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	1,63	5,53	13,12
Nb_2O_5	2,74	6,74	13,84

Fonte: O Autor, 2018.

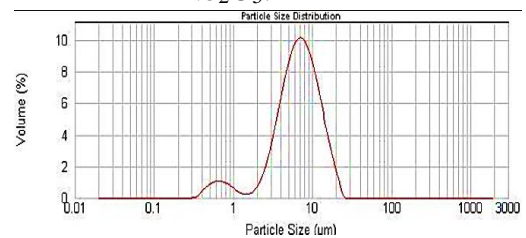
Os resultados apresentados na Tabela 7 também podem ser visualizados através das Figuras 29 e 30, onde as curvas granulométricas obtidas para as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e o Nb_2O_5 , respectivamente, são apresentadas.

Figura 29 – Análise granulométrica do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 30 – Análise granulométrica do Nb_2O_5 .



Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com os dados apresentados pela Tabela 7, pode ser inferido que 10% das partículas apresentam diâmetro inferior a $1,63 \mu\text{m}$ (D10), 50% apresentam diâmetro inferior a $5,53 \mu\text{m}$ (D50) e 90% apresentam diâmetro inferior $13,12 \mu\text{m}$ (D90). Através da Figura 29, é possível visualizar que as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ apresentam distribuição de tamanho entre $0,363$ e $30,02 \mu\text{m}$ e dois picos, sendo o primeiro em $0,63 \mu\text{m}$ e o segundo muito intenso em $5,75 \mu\text{m}$.

Com relação às partículas de Nb_2O_5 observa-se pela Tabela 7 que 10% das partículas apresentam diâmetro inferior a $2,74 \mu\text{m}$ (D10), 50% apresentam diâmetro inferior a $6,74 \mu\text{m}$ (D50) e 90% apresentam diâmetro inferior $13,84 \mu\text{m}$ (D90). A Figura 30 indica que a distribuição de tamanho de partículas do Nb_2O_5 ocorre entre $0,316$ e $26,303 \mu\text{m}$, e apresenta um pico em $0,631$ e outro bastante intenso em $7,586 \mu\text{m}$.

Desta forma, pode se concluir que as cargas utilizadas neste trabalho se apresentam na escala micrométrica e possuem distribuição larga de tamanho de partículas, podendo gerar diferentes forças de interação carga/matriz ao longo das amostras produzidas, uma vez que partículas menores, com maior área superficial, tendem a interagir de forma mais eficiente com a matriz (FU *et al.*, 2008).

Com relação às nanopartículas de AgNP empregadas, não foi possível a realização das análises granulométricas, devido a pequena quantidade disponível para uso. Porém, foi adquirido através do fornecedor um certificado do produto, no qual consta a informação de que suas partículas são quase esféricas e possuem diâmetro entre 20 e 30 nm.

3.2 Propriedades Térmicas

O comportamento das amostras produzidas quando sujeitas à variação de temperatura, será apresentado a seguir através de gráficos e tabelas com os dados obtidos por meios das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi utilizada tanto para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos em relação ao teor concentração das cargas incorporadas, quanto para determinar o teor real de carga incorporada nesses biomateriais, visto que geralmente ocorrem perdas durante o processamento.

A Tabela 8 a seguir, apresenta os resultados das temperaturas T_{onset} , T_{50} e T_{pico} do PP e dos compósitos produzidos, assim como o teor real de carga incorporado ao polipropileno, obtidos através das técnicas de TG/DTG.

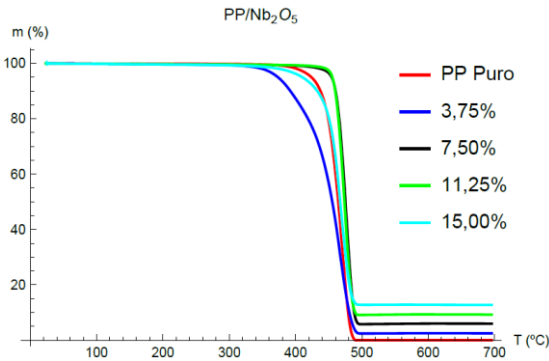
Tabela 8 – Resultados das análises termogravimétricas do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		T_{onset} (°C)	T_{50} (°C)	T_{pico} (°C)	Teor de carga real (% mássica)	Teor de carga real (% volumar)
PP	Nb ₂ O ₅					
100,00	0,00	421,72	464,37	470,19	0,00	0,00
96.25	3,75	426,00	455,29	466,10	2,50	0,50
92.50	7,50	462,04	475,19	475,30	6,02	1,24
88.75	11,25	460,08	473,59	474,44	10,01	2,14
85,00	15,00	447,72	467,26	468,07	13,30	2,93

Fonte: O Autor, 2018.

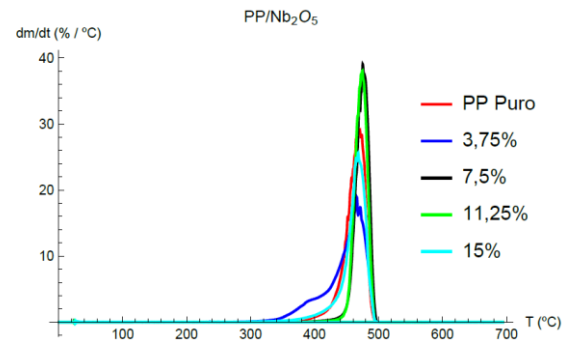
Os resultados da TG e DTG dos compósitos PP/Nb₂O₅ apresentados na Tabela 8, podem ser também visualizados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Curvas TG dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 32 – Curvas DTG dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

De uma forma geral, a incorporação de cargas inorgânicas a matrizes poliméricas contribui para o aumento da estabilidade térmica dos compósitos, em virtude do menor calor específico e da maior condutividade térmica que as cargas inorgânicas apresentam quando comparadas com os polímeros.

É possível observar através da Tabela 8 e também através das Figuras 31 e 32 que houve um aumento nos valores de T_{onset} para todas as concentrações Nb₂O₅ utilizadas, se comparadas ao PP puro. O valor de T_{50} também apresentou aumento para todas as composições de carga utilizada, com exceção para o compósito com 2,5% de carga realmente incorporada. Para o compósito PP/7,5%Nb₂O₅ nota-se um aumento de aproximadamente 40°C na temperatura de início da degradação (T_{onset}), evidenciando a influência do Nb₂O₅ no aumento da estabilidade térmica dos compósitos PP/Nb₂O₅. Esse efeito era esperado em virtude do calor específico do pentóxido de nióbio ($c_p = 600 J/kgK$) ser muito menor do que o do polipropileno ($c_p = 1700 J/kgK$), e a sua condutividade térmica ($k = 0,30 W/mK$) ser maior do que a do PP ($k = 0,25 W/mK$). Pode ser observado que a incorporação de uma concentração de 13,30% de carga ao PP promoveu o aumento menos pronunciado na estabilidade térmica do compósito se comparado ao uso de 6,02 % e 10,01 % de carga. Esse efeito talvez possa ser atribuído ao menor efeito de blindagem dos cristais ao calor, em virtude da redução do grau de cristalinidade desse compósito, se comparado aos maiores valores obtidos para o uso de 6,02 % e 10,01 % de carga, e que será apresentado posteriormente.

Em relação a T_{pico} , observa-se através da análise da Tabela 8 e da curva DTG (Figura 32), que as concentrações de Nb₂O₅ não afetaram de forma significativa a temperatura onde a taxa de degradação dos compósitos produzidos é máxima. O maior acréscimo de T_{pico} obtido foi em torno de 5°C para o compósito PP/7,5%Nb₂O₅ e o maior decréscimo foi observado em torno de 4°C para o compósito PP/3,75%Nb₂O₅.

Berçot, em seu estudo de compósitos de PP/Nb₂O₅ observou que a adição de concentração de 6,5% de pentóxido de nióbio ao polipropileno provocou o aumento da temperatura de início da degradação do polímero. A temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima, entretanto, não foi alterada de forma significativa (Berçot, 2018).

Há, entretanto, resultados publicados na literatura que mostram que a incorporação de nióbio a matrizes poliméricas pode reduzir a estabilidade térmica dos materiais produzidos. Estudo realizados por Prado *et al.* (PRADO *et al.*, 2005) mostra que a incorporação de concentrações baixas de Nb₂O₅ em superfície de acetato de celulose provocou um decréscimo suave da estabilidade térmica do polímero (PRADO *et al.*, 2005).

Trevisani (TREVISANI, 2013) observou que o pentóxido de nióbio pode apresentar atividade fotocatalítica na presença de compostos orgânicos. Sendo assim, pode se inferir que há uma possibilidade do pentóxido de nióbio acelerar a degradação de polímeros orgânicos, levando, conseqüentemente, a obtenção de menores valores de T_{pico}.

A termogravimetria permitiu também a obtenção do percentual real de carga incorporada aos compósitos PP/ Nb₂O₅, uma vez que em aproximadamente 500°C toda massa polimérica foi degradada, restando apenas a carga inorgânica incorporada, uma vez que o Nb₂O₅ é completamente inerte na faixa de temperatura adotada.

É possível observar através da Tabela 8 e da Figura 32, que ocorreram variações entre a concentração de carga estabelecida e o valor efetivamente incorporado nas amostras. Esse resultado já era esperado pelo fato do Nb₂O₅ ser um pó constituído por partículas micrométricas e, assim, ao ser misturado aos pellets de PP apresentar uma tendência de se aderir na parede dos equipamentos durante o processamento.

É importante ressaltar também que as análises de TGA são efetuadas com quantidades muito pequenas de amostras, na ordem de miligramas, fato que pode contribuir para um teor real de carga ainda distinto dos apresentados pela análise de TGA na Tabela 8. Desta forma, o ideal seria a realização de várias análises termogravimétricas para uma dada amostra, de forma que o erro da determinação pudesse ser aferido. A indisponibilidade do equipamento, entretanto, não possibilitou a estimativa dos erros associados a essa determinação.

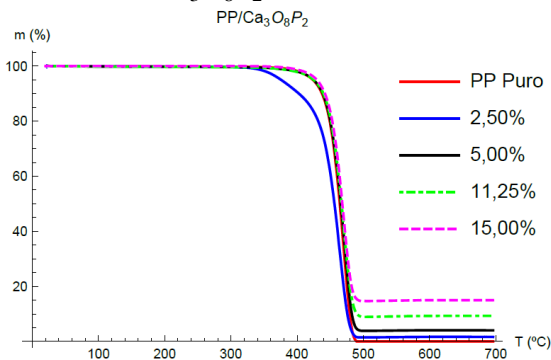
Os dados obtidos através da TGA para o PP puro e para os compósitos PP/Ca₃O₈P₂ podem ser visualizados na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9 – Dados de TGA dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.

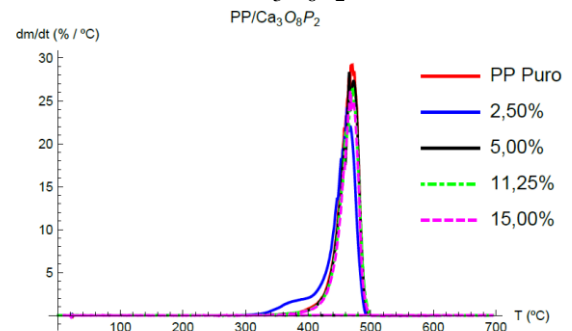
Composição (%)		T _{onset} (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{pico} (°C)	Teor de carga real (% mássica)	Teor de carga real (% volumar)
PP	Ca ₃ O ₈ P ₂					
100,00	0,00	421,72	464,37	470,19	0,00	0,00
97,50	2,50	432,70	456,26	462,06	1,70	0,50
95,00	5,00	445,34	465,71	465,46	4,05	1,23
88,75	11,25	447,57	467,00	470,05	10,30	3,26
85,00	15,00	448,41	468,08	467,48	14,98	4,92

Fonte: O Autor, 2018.

Através dos dados apresentados na Tabela 9 se tornou possível plotar curvas de TGA e DTG para todos os compósitos PP/ Ca₃O₈P₂ processados. As Figuras 33 e 34 representam, respectivamente, as curvas de TGA e DSC obtidas.

Figura 33 – Curva TGA dos compósitos PP/ Ca₃O₈P₂.

Fonte: O Autor, 2018.

Figura 34 – Curvas DTG dos compósitos PP/ Ca₃O₈P₂.

Fonte: O Autor, 2018.

É possível notar através dos dados apresentados pela Tabela 9 e representados pela Figura 33 e 34, que ocorreu um aumento gradual na T_{onset} dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂ em função do aumento da concentração da carga adotada, mostrando que o Ca₃O₈P₂ proporcionou um aumento na estabilidade térmica da matriz polimérica. O aumento da temperatura de início de degradação, T_{onset}, em torno de 27°C, proporcionado pela incorporação de 15% das partículas de Ca₃O₈P₂ ao polímero, entretanto, foi menos expressivo do que o causado pela incorporação do Nb₂O₅ ao PP. É possível observar que com exceção ao compósito contendo 1,70% de Ca₃O₈P₂, os compósitos apresentaram um aumento em T₅₀ se comparado ao PP. A temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima aparentemente não variou significativamente.

A concentração real de carga incorporada nos compósitos PP/Ca₃O₈P₂ também foi obtida através da análise termogravimétrica, como pode ser visto na Tabela 9. Pode ser observado que houve uma leve perda de carga durante a incorporação do Ca₃O₈P₂ na matriz polimérica. Possivelmente essa perda se deu durante o processamento do compósito na extrusora monorosca utilizada, devido à granulometria fina da carga em forma de pó e ao fato de algumas partículas terem ficado aderidas nas paredes desse equipamento ao serem colocadas dentro do funil de alimentação misturadas com os pellets de PP.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para T_{onset}, T₅₀ e T_{pico}, e também o percentual real das cargas incorporadas nos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

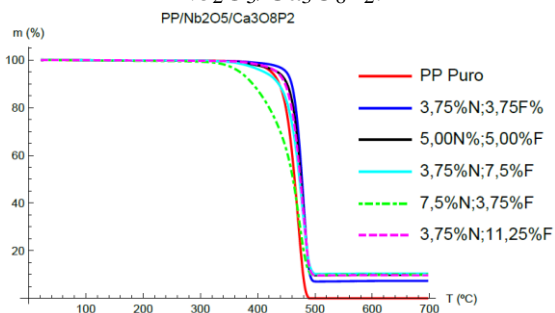
Tabela 10 – Dados de TGA dos compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)			T _{onset} (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{pico} (°C)	Teor de carga real (% mássica)
PP	Nb ₂ O ₅	Ca ₃ O ₈ P ₂				
100,00	0,00	0,00	421,72	464,37	470,19	0,00
92,50	3,75	3,75	463,03	477,27	480,39	7,30
90,00	5,00	5,00	458,32	475,38	476,14	9,88
88,75	3,75	7,50	451,44	472,84	477,90	10,39
88,75	7,50	3,75	432,82	461,55	472,85	10,01
85,00	3,75	11,25	455,67	474,26	479,99	10,80

Fonte: O Autor, 2018.

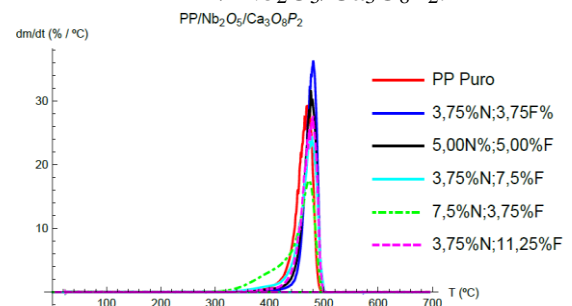
As Figuras 35 e 36 representam, respectivamente, as curvas TG e DTG para o PP puro e para os compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂, de acordo com os dados apresentados na Tabela 10.

Figura 35 – Curva TG dos compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 36 – Curvas DTG dos compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível perceber através da Tabela 10 e também das Figuras 35 e 36, que houve aumento tanto de T_{onset} quanto de T_{pico} para todos os compósitos híbridos produzidos, se

comparado ao PP puro. Desta forma, o uso do reforço híbrido de Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ proporcionou o aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica e elevou a temperatura na qual a taxa de degradação é máxima. Aparentemente, a incorporação de teores iguais de ambas as cargas promove a obtenção de valores mais altos de T_{onset} e T_{pico} . Com relação ao T_{50} , é possível notar que com exceção do compósito PP/7,50% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, todos os compósitos híbridos apresentaram aumento em seu valor.

A comparação dos compósitos binários produzidos com os compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ mostra que aparentemente a maior estabilidade térmica foi alcançada para o compósito ternário constituído de PP/3,75% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, pois seus valores de T_{onset} , T_{50} e T_{pico} foram superiores tanto aos apresentados pelos compósitos PP/ Nb_2O_5 , quanto aos apresentados pelos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

É importante enfatizar desta forma, que o uso dos compósitos ternários PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ se mostrou vantajoso para situações onde o desempenho do material requer uma maior estabilidade térmica.

Em relação a porcentagem de carga realmente incorporada, percebe-se que assim como ocorreu para os compósitos binários, houve também diferença entre o teor previsto e o teor efetivamente incorporado. Esse resultado era esperado devido aos fatores que propiciaram as perdas das cargas particuladas, já mencionados anteriormente. Não há entretanto forma de quantificar, através das condições adotadas nessa análise, o teor de cada uma das cargas incorporadas nos compósitos híbridos. É importante enfatizar que devido à falta de disponibilidade do equipamento, apenas uma análise para cada amostra foi realizada. Desta forma, podem haver algumas variações no teor realmente incorporada de carga.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As variações de entalpia que acompanham as transformações de fases dos materiais compósitos produzidos foram obtidas através das análises de DSC. Através dessas variações foram obtidos os valores de T_f , ΔH_f , T_c , ΔH_c e χ_c para os compósitos binários e híbridos produzidos, os quais serão apresentados a seguir. É importante enfatizar que os dados foram obtidos a partir do terceiro aquecimento e segundo resfriamento, e para os cálculos de χ_c foi utilizada a Eq. (7).

A Tabela 11 abaixo, apresenta os resultados de T_f , ΔH_f , T_c , ΔH_c e χ_c obtidos para o PP puro e para os compósitos PP/Nb₂O₅ durante o terceiro aquecimento e o segundo resfriamento obtidos durante o ensaio de DSC.

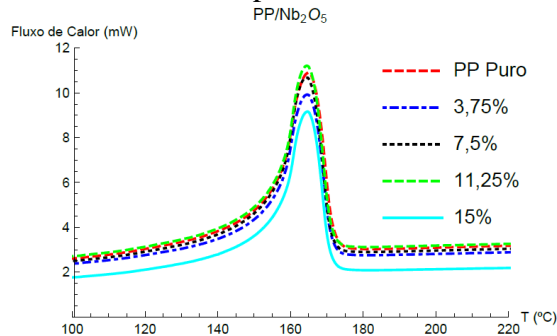
Tabela 11 – Dados de DSC dos compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)
PP	Nb ₂ O ₅					
100,00	0,00	164,91	84,58	116,58	89,16	40,47
96.25	3,75	164,62	82,78	116,88	92,50	40,62
92.50	7,50	164.48	80,17	117,34	93,16	40,89
88.75	11,25	164,41	81,45	117,70	88,92	43,31
85,00	15,00	164,72	68,31	118,03	76,85	37,69

Fonte: O Autor, 2018.

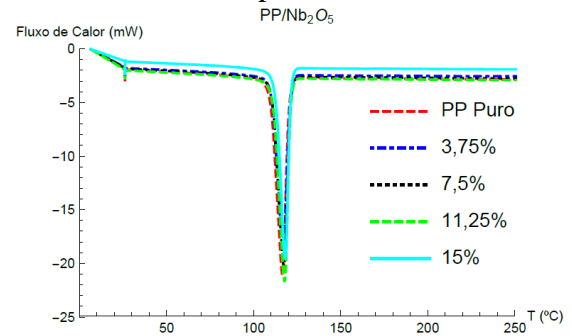
O comportamento térmico do PP puro e dos compósitos PP/Nb₂O₅ também pode ser visualizado nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 – Curvas de aquecimento dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 38 – Curvas de resfriamento dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar pela Tabela 11 e também pelas figuras acima que a T_f e a T_c da matriz polimérica não sofreram modificações significativas com a inclusão do Nb₂O₅ em nenhuma concentração utilizada. A maior diferença observada entre as temperaturas de fusão e de cristalização do polipropileno e as dos compósitos PP/Nb₂O₅ foi de apenas 0,5°C e 1,45°C, respectivamente. Os resultados obtidos de T_c indicam que as partículas de Nb₂O₅ não atuaram como agentes de nucleação. Resultado semelhante foi encontrado por Boukriba e Sedire (BOUKRIBA E SEDIRE, 2014), que estudaram a incorporação do Nb₂O₅ em uma matriz

constituída de uma amina aromática e também por Maschio e autores (MASCHIO *et al.*, 2012), que caracterizaram compostos de celulose carregados com Nb₂O₅.

Os dados da Tabela 11 mostram que houve redução nos valores de ΔH_f quando partículas de Nb₂O₅ foram incorporadas ao PP, redução que se tornou mais evidente quando uma concentração de 13.30% foi utilizada (redução de aproximadamente 16J/g da ΔH_f do PP).

É possível perceber que houve um decréscimo do χ_c ao se incorporar maiores teores do Nb₂O₅. Com a incorporação de 13,30% da carga ocorreu uma queda de aproximadamente 7 % de χ_c . Esta redução do grau de cristalinidade pode estar associada a defeitos introduzidos pela carga na matriz polimérica, principalmente devido à formação de aglomerados.

Li e colaboradores em 2017 (LI *et al.*, 2007) observaram que a inserção de teores mais elevados de alumina em uma matriz polimérica, causou a redução do grau de cristalinidade do polímero analisado. Esse fenômeno foi atribuído à presença de aglomerados quando alto teor de carga era utilizado, fazendo com que a área de superfície de contato entre carga e matriz, não fosse suficiente para que a carga atuasse como um agente de nucleação eficaz.

Alguns artigos, entretanto, atribuem a redução da cristalinidade de materiais carregados com partículas, ao fenômeno de impedimento cinético (MAURER *et al.*, 1982; KOWALESKI *et al.*, 1986; GRECO *et al.*, 1988), que ocorre devido à redução da mobilidade das cadeias poliméricas causada pela adição das cargas particuladas, promovendo a formação de pequenos e imperfeitos cristalitos e, conseqüentemente, de uma fase cristalina com baixo ΔH_f e baixo χ_c .

Os resultados de T_f , ΔH_f , T_c , ΔH_c e χ_c encontrados para o PP puro e para os compósitos PP/Ca₃O₈P₂ são apresentados na Tabela 12.

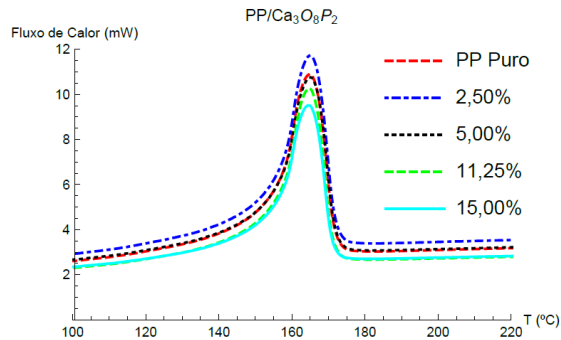
Tabela 12 – Dados de DSC dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)		T _f (°C)	ΔH_f (J/g)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)
PP	Ca ₃ O ₈ P ₂					
100,00	0,00	164,91	84,58	116,58	89,16	40,47
96.25	2,50	164,96	87,52	116,26	95,68	42,60
92.50	5,00	165,07	90,40	116,44	95,06	45,08
88.75	11,25	164,73	74,07	117,11	83,41	39,51
85,00	15,00	164,65	80,48	117,12	88,58	45,29

Fonte: O Autor, 2018.

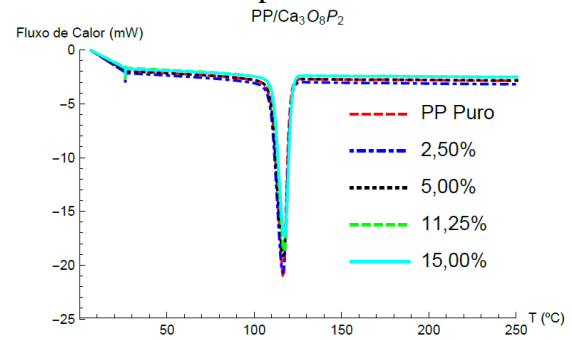
Curvas de aquecimento e de resfriamento para o PP puro e para os compósitos PP/Ca₃O₈P₂ são apresentadas nas Figuras 39 e 40, respectivamente.

Figura 39 – Curvas de fusão dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 40 – Curvas de cristalização dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

A análise da Tabela 12 e das Figuras 39 e 40 mostram que a incorporação do Ca₃O₈P₂ à matriz de PP causou apenas pequenas variações na T_f e na T_c do polímero.

Estudos realizados por Liu e colaboradores (LIU E WANG, 2007), nos quais o efeito da incorporação de diferentes concentrações de hidroxiapatita (HA) ao PP, carga semelhante ao Ca₃O₈P₂, no comportamento térmico do polímero foi analisado apresentaram resultados similares aos obtidos nesse trabalho. Esses estudiosos atribuem esse acontecimento ao fato das cargas diminuírem a mobilidade das cadeias poliméricas e não conseguirem atuar como agentes nucleantes tão eficazes.

Os resultados obtidos (Tabela 12) mostram que ocorreu um aumento de χ_c para as todas as concentrações de carga, com exceção do teor de 11,25% de Ca₃O₈P₂. Esse aumento na cristalinidade, entretanto não foi observado por Liu e Wang (LIU E WANG, 2007). Esse resultado foi atribuído pelos autores ao impedimento no crescimento dos cristalitos na matriz polimérica causado pela carga.

A Tabela 13 a seguir, apresenta os resultados de T_f , ΔH_f , T_c , ΔH_c e χ_c obtidos para o PP puro e para os compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

Tabela 13 – Dados de DSC dos compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ (continua).

Composição (%)			T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)
PP	Nb ₂ O ₅	Ca ₃ O ₈ P ₂					
100,00	0,00	0,00	164,91	84,58	116,58	89,16	40,47
96,25	3,75	3,75	168,63	80,20	116,75	93,44	41,40

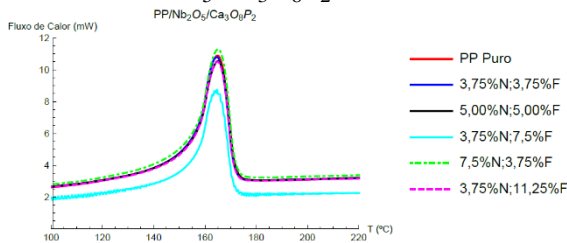
Tabela 13 – Dados de DSC dos compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ (conclusão).

Composição (%)			T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	χ _c (%)
PP	Nb ₂ O ₅	Ca ₃ O ₈ P ₂					
90,00	5,00	5,00	165,16	82,83	116,44	88,64	43,02
88,75	3,75	7,50	164,65	85,83	116,79	98,09	45,82
88,75	7,50	3,75	165,15	80,34	116,91	89,72	42,72
85,00	3,75	11,25	164,86	80,44	116,52	87,64	43,15

Fonte: O Autor, 2018.

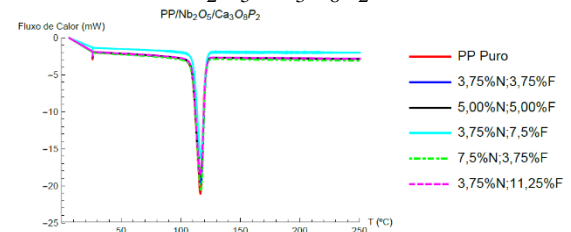
Curvas de aquecimento e de resfriamento para o PP puro e para os compósitos PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ são apresentadas nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

Figura 41 – Curvas de fusão para PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 42 – Curvas de cristalização para PP/ Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar pela Tabela 13, bem como pelas Figuras 41 e 42, que não houve mudanças significativas em T_f e T_c dos compósitos híbridos produzidos, comportamento similar ao observado para ambos os compósitos binários discutidos anteriormente. O maior aumento em T_f para os compósitos híbridos, comparado ao PP puro, foi em torno de 4°C para a amostra contendo 3,75% de Nb₂O₅ e de Ca₃O₈P₂.

A Tabela 13 mostra também que todos os compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ produzidos apresentam maiores valores de χ_c em comparação ao PP, com destaque para o que contém 3,75% de Nb₂O₅ e 7,5% de Ca₃O₈P₂, que apresentou um aumento de mais de 13% na sua cristalinidade. Uma hipótese para explicar os resultados obtidos é o fato do diâmetro médio das partículas de Ca₃O₈P₂ ser inferior ao das partículas de Nb₂O₅, não contribuindo de forma significativa para a formação de defeitos, contribuindo para uma maior cristalização e, conseqüentemente, para o aumento em χ_c . Outro possível motivo para esse aumento é o fato de que, nas proporções citadas, provavelmente não houve aglomeração muito expressiva das partículas que impedisse o crescimento dos cristalitos, e, assim, diminuir a cristalinidade.

3.3 Propriedades Morfológicas

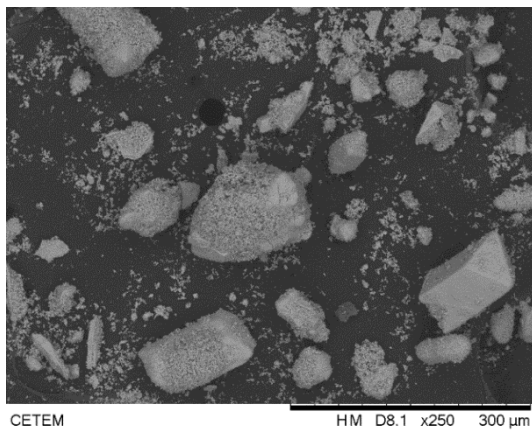
A determinação das propriedades morfológicas é muito relevante, uma vez que as propriedades dos materiais estão intrinsecamente relacionadas com a morfologia da amostra, e, conseqüentemente, com a qualidade da mistura e da dispersão das cargas inorgânicas na matriz.

Essa seção tem como objetivo apresentar as micrografias nas superfícies de fratura obtidas através do MEV (acoplado com o EDS) dos materiais utilizados, bem como, dos compósitos binários e híbridos sem aditivação com AgNPs.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

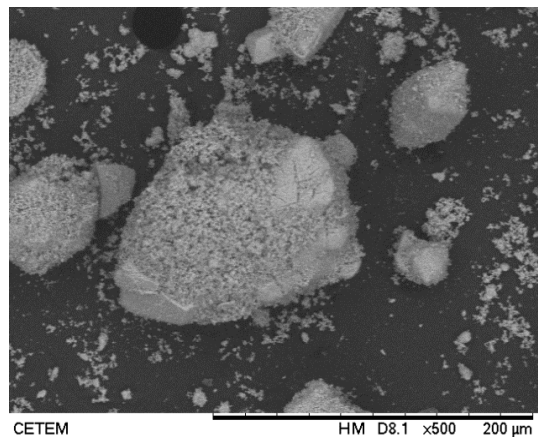
A micrografia do Nb_2O_5 adquirida através de MEV é apresentada nas Figuras 43 e 44 a seguir, utilizando aumento de 250 e 500x, respectivamente.

Figura 43 – Partículas de Nb_2O_5 com aumento de 250x.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 44 – Partículas de Nb_2O_5 com aumento de 500x.

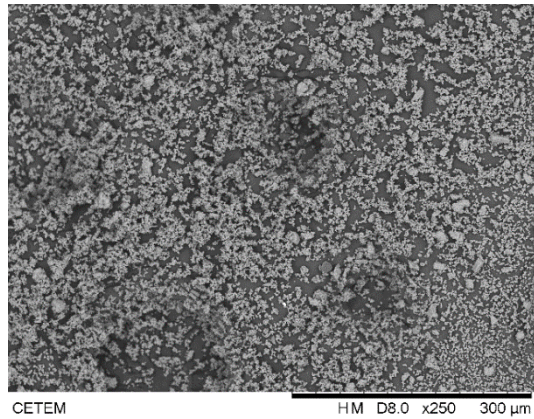


Fonte: O Autor, 2018.

É possível notar que grande parte das partículas do Nb_2O_5 apresentam formatos irregulares, e que apenas poucas partículas apresentam geometria esférica. As micrografias indicam também a formação de aglomerados das partículas de Nb_2O_5 . Esse resultado é semelhante ao encontrado por Leitune e colaboradores (LEITUNE *et al.*, 2013) ao analisarem amostras de Nb_2O_5 também cedidas pela empresa CBMM.

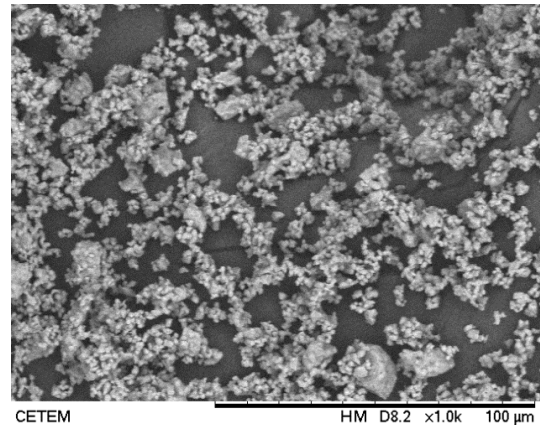
As Figuras 45 e 46 mostram a morfologia obtida através do MEV para as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ utilizando, respectivamente, aumento de 250 e 1000x.

Figura 45 – Partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com aumento de 250x.



Fonte: O Autor, 2018.

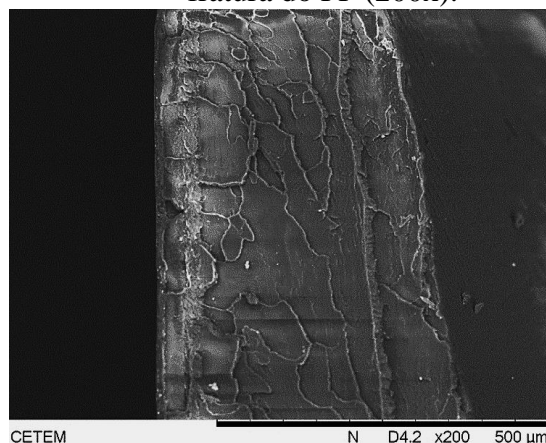
Figura 46 – Partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com aumento de 1000x.



Fonte: O Autor, 2018.

Através das figuras acima é possível notar que as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ apresentam pequenos aglomerados e formas geométricas irregulares. A micrografia da superfície de fratura obtida para o CP constituído apenas de PP, pode ser visualizada na Figura 47 abaixo, utilizando uma ampliação de 200x.

Figura 47 – Micrografia da superfície de fratura do PP (200x).



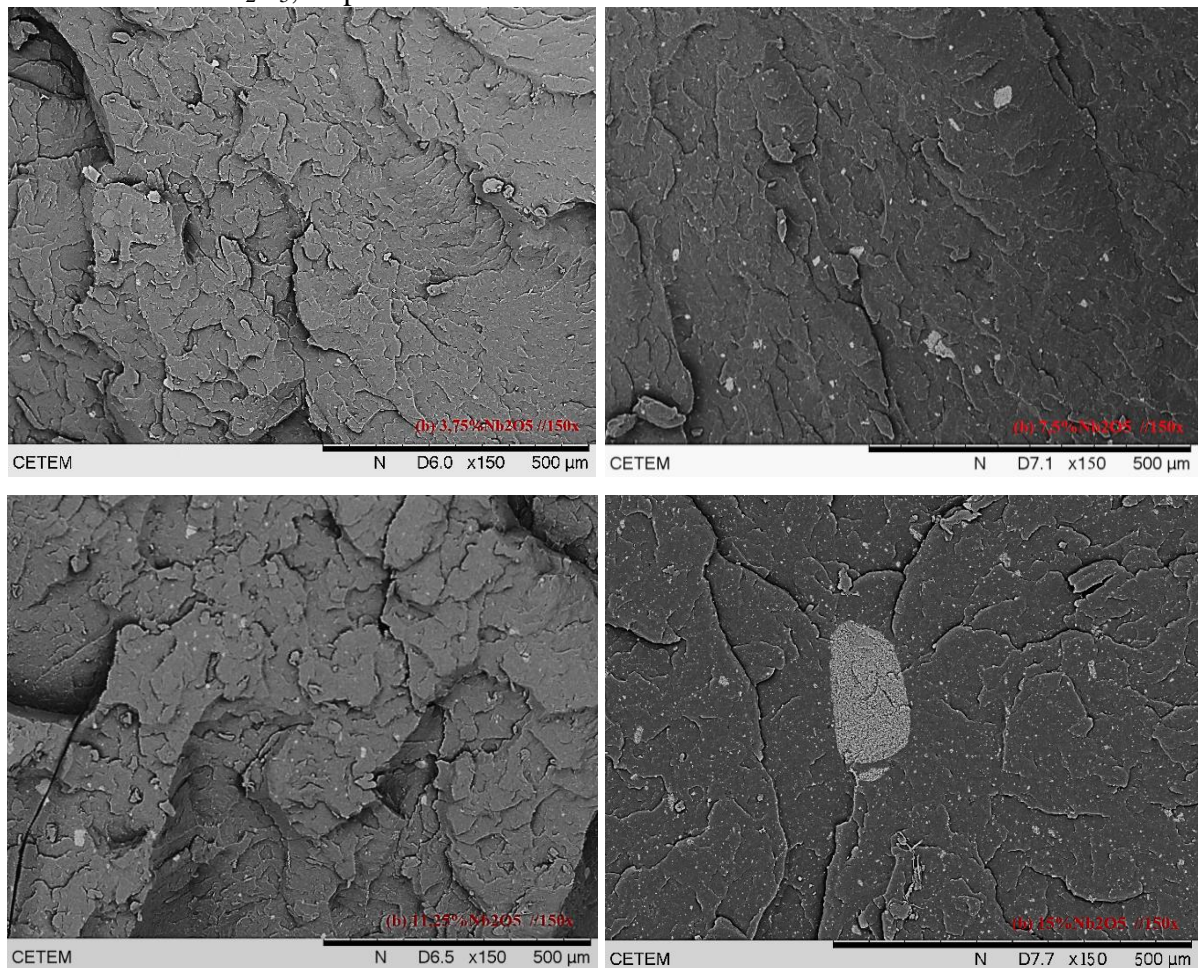
Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar na Figura 47 algumas pequenas partículas na matriz de PP, que de acordo com a análise realizada utilizando o equipamento de EDS acoplado ao MEV, que possivelmente segundo os dados da análise representam pequenas partículas de Silício (Si) e Alumínio (Na) como impurezas ou resíduo de catalisador.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido amplamente utilizada para avaliar as morfologias obtidas dos compósitos poliméricos e correlaciona-las com as propriedades obtidas. Há alguns estudos publicados na literatura nos quais micrografias de compósitos poliméricos carregados com pentóxido de nióbio foram obtidas e usadas para avaliar a microestrutura dos materiais produzidos.

As Figura 48 a seguir, apresentam as micrografias obtidas das superfícies de fratura dos compósitos PP/Nb₂O₅ para as diferentes concentrações de Nb₂O₅ adotadas, utilizando aumentos de 150x para cada uma das amostras.

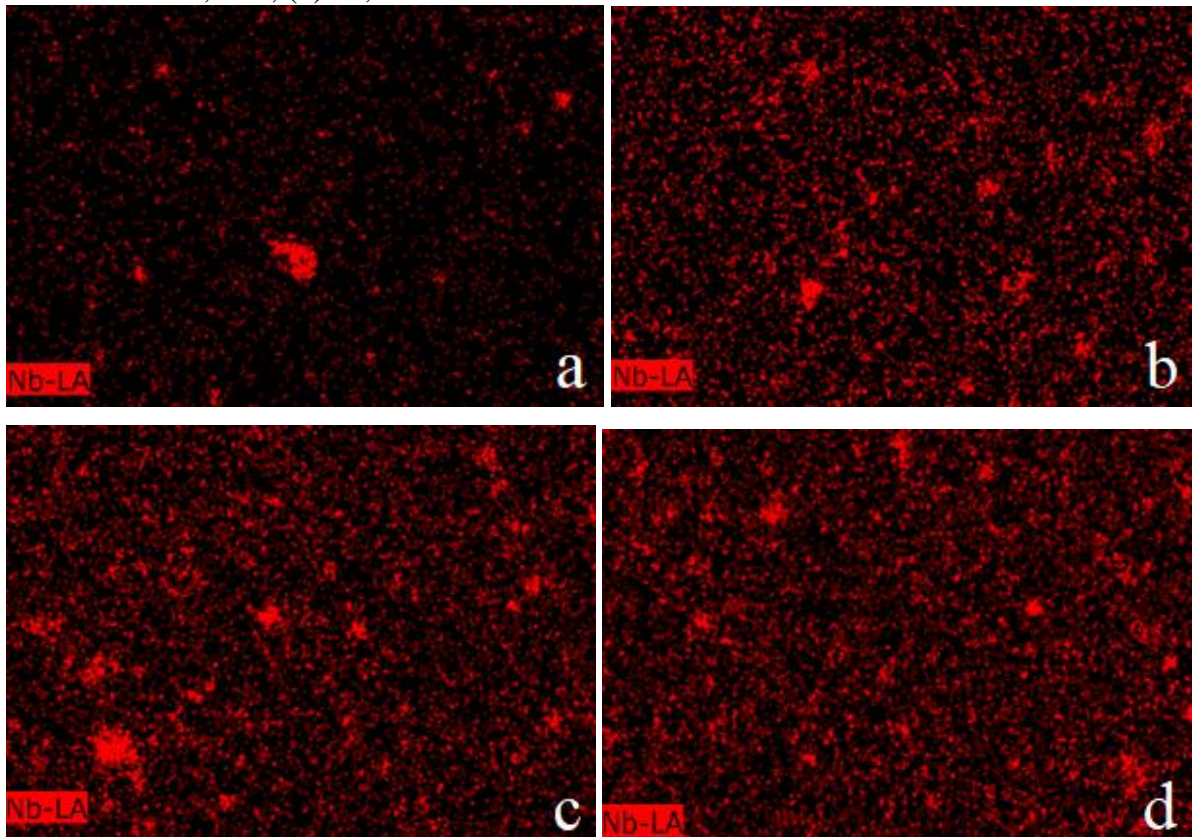
Figura 48 – Micrografia de fratura dos compósitos: (a) 3,75%, (b) 7,50%, (c) 11,25% e (d) 15% de Nb₂O₅, respectivamente.



Fonte: O Autor, 2018.

Imagens geradas acoplado o equipamento de EDS ao microscópio eletrônico de varredura, também foram geradas para os compósitos PP/Nb₂O₅, e são apresentadas pela Figura 49. Foi utilizado para geração das imagens de EDS um aumento de 1000x.

Figura 49 – Micrografia com EDS dos compósitos PP/Nb₂O₅: (a) 3,75%; (b) 7,50%; (c) 11,25%; (d) 15,00%.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar pelas imagens acima, partículas de Nb₂O₅ de uma forma geral bem dispersas e bem distribuídas na matriz polimérica, embora seja possível notar a presença de aglomerados, que se tornam mais evidentes em concentrações mais altas da carga inorgânica, como pode ser constatado pelas imagens acima. Desta forma, nota-se que o processamento adotado foi considerado eficiente por possibilitar a obtenção de misturas com boa distribuição e dispersão. Sendo assim, um tratamento superficial das cargas pode ser necessário de forma a minimizar a formação de aglomerados, uma vez que contribuem para a redução da área superficial e tornam o mecanismo de transferência de tensão menos efetivo. As micrografias obtidas indicam que a adesão matriz-carga é satisfatória, o que pode contribuir para minimizar processos de propagação de trincas.

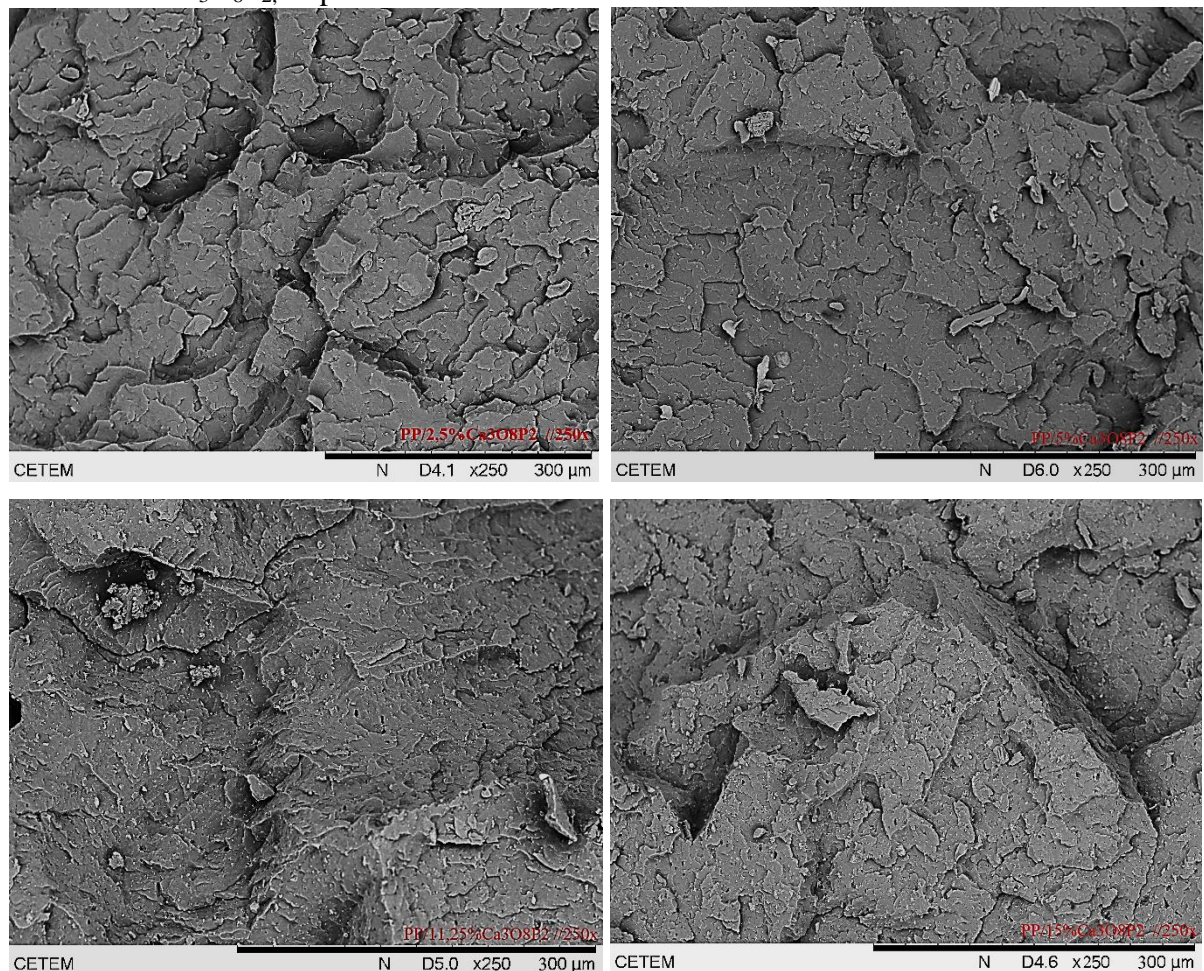
Estudos realizados por Prado *et al.* (PRADO *et al.*, 2005), apresentam imagens de partículas de Nb₂O₅ bem dispersas em uma matriz de celulose, com formação de poucos aglomerados nas concentrações de 3,9%, 5,8%, 6,7% e 10,9% de carga utilizadas. Para a confecção dos compósitos híbridos foi adicionado ácido acético e acetona à matriz de celulose e realizada uma mistura em suspensão com os diferentes teores de partículas de Nb₂O₅.

Em trabalho realizado por Ravikiran *et al.* (RAVIKIRAN *et al.*, 2006) foi observado que o aumento do teor de partículas de Nb_2O_5 em uma matriz de polianilina provocava o aumento de aglomerados nesta matriz.

Em estudos desenvolvidos por Kotresh *et al.* (KOTRESH *et al.*, 2015), foi observada a formação de maiores aglomerados de Nb_2O_5 na matriz de polianilina adotada, evidenciando que o processo de produção dos compósitos é decisivo para se obter as morfologias desejadas.

A Figura 50 apresenta as micrografias obtidas para a superfície de fratura dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com diferentes concentrações de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e um aumento de 250x.

Figura 50 – Micrografia de fratura dos compósitos contendo 2,50%, 5,00%, 11,25% e 15% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, respectivamente.

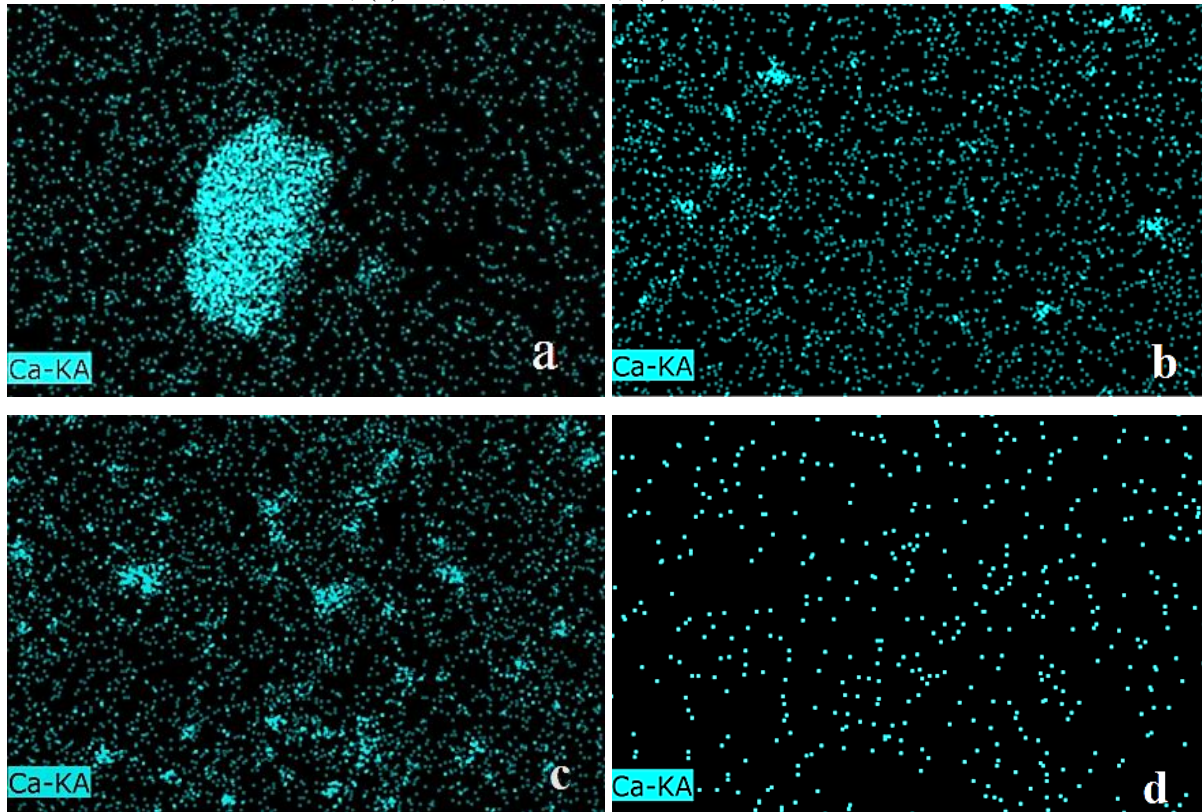


Fonte: O Autor, 2018.

Imagens geradas acoplado o equipamento de EDS ao microscópio eletrônico de varredura, também foram obtidas para os compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e são apresentadas pela Figuras 51a-d abaixo. Foi utilizado para geração das imagens de EDS um aumento de 1800x

para as Figuras 51a e 51d, porém devido a problemas técnicos foram geradas imagens com aumento de 1000x para as Figuras 51b e 51c.

Figura 51 – Micrografia com EDS dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂: (a) 2,5%Ca₃O₈P₂; (b) 5%Ca₃O₈P₂; (c) 11,25%Ca₃O₈P₂; (d) 15,00%Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

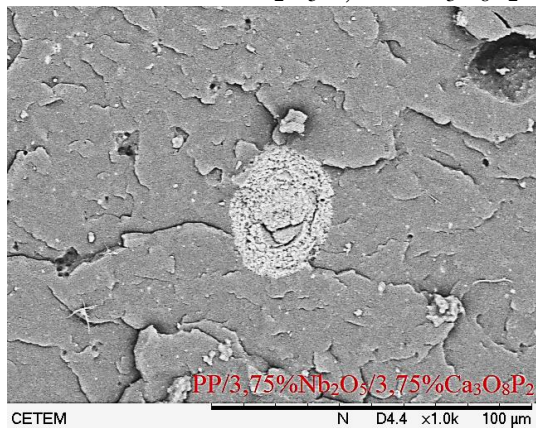
As micrografias dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂ e as imagens de EDS, de um a forma geral, mostram que as partículas de Ca₃O₈P₂ estão bem dispersas e distribuídas na matriz. Há, entretanto, a presença de aglomerados. Pode ser visualizado na Figura 51d (compósito PP/15%Ca₃O₈P₂), que as partículas da carga não parecem estar bem distribuídas na matriz de polipropileno. Segundo Wang (2003), a distribuição homogênea da carga na matriz em compósitos é essencial para uma boa performance mecânica e biológica em implantes. A adesão entre a carga e a matriz não parece ser tão eficiente como a observada nas micrografias dos compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio. As micrografias obtidas (Figura 50) mostram algumas partículas descoladas da matriz e a presença de alguns vazios.

Pesquisas realizadas por Kikuchi e outros pesquisadores (KIKUCHI *et al.*, 2004), mostram uma boa distribuição das partículas Ca₃O₈P₂ ao serem incorporadas em uma matriz polimérica.

Estudos realizados por Li e colaboradores (LI *et al.*, 2007) mostraram que houve uma distribuição homogênea de partículas de HA em uma matriz de PP, partículas essas, semelhantes ao $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Porém pesquisas realizadas por Ramirez *et al.* (RAMIREZ *et al.*, 2005), indicaram uma distribuição insatisfatória de partículas de HA ao serem incorporadas a uma matriz de polipropileno. Um dos motivos apresentados pelos autores para esse resultado foi a adoção de técnica insatisfatória utilizada para a produção dos compósitos.

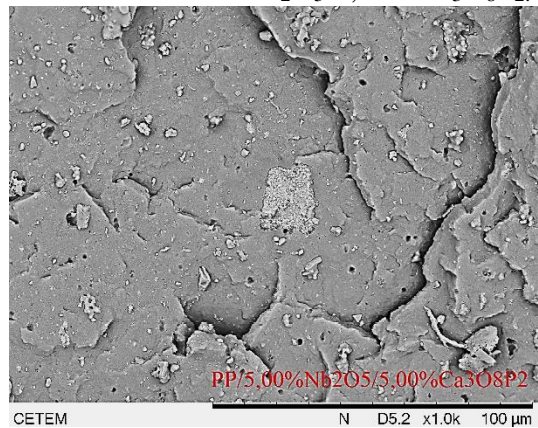
As Figuras 52-56 a seguir, apresentam as micrografias da superfície de fratura dos compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. De forma ilustrativa serão apresentadas apenas imagens com aumento de apenas de 1000x para cada um dos compósitos.

Figura 52 – Micrografia PP/3,75% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



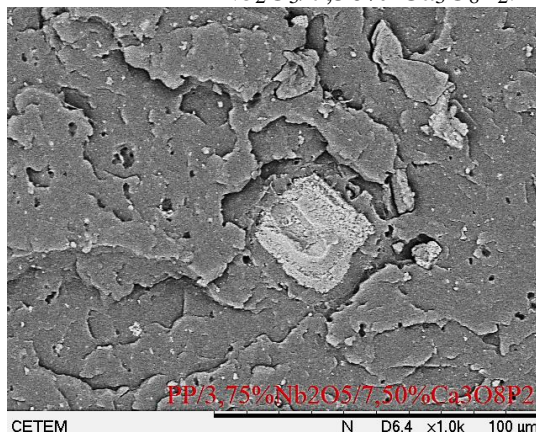
Fonte: O Autor, 2018.

Figura 53 – Micrografia PP/5,00% Nb_2O_5 /5,00% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



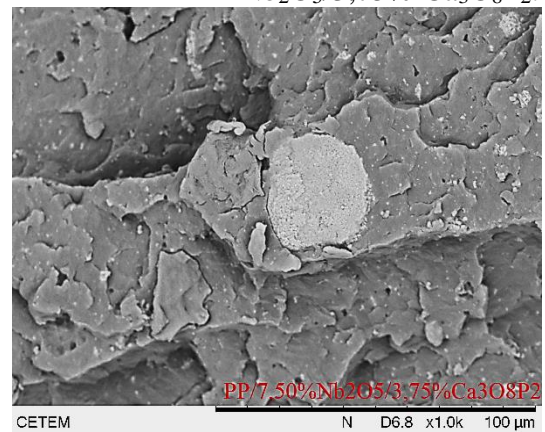
Fonte: O Autor, 2018.

Figura 54 – Micrografia PP/3,75% Nb_2O_5 /7,50% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 55 – Micrografia PP/7,50% Nb_2O_5 /3,75% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 56 – Micrografia PP/3,75%
Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Através das imagens micrográficas apresentadas acima, é possível observar que as cargas, de um modo geral, apresentaram uma boa distribuição na matriz dos compósitos híbridos, embora seja possível notar a formação de alguns aglomerados. Além disso, é possível, também, perceber a presença de alguns vazios que ocorreram durante a fratura dos compósitos e observar uma distinção entre as cargas e a matriz, indicando que não houve uma adesão tão eficiente. A utilização de um agente de acoplamento poderia maximizar a interação entre as cargas e a matriz.

Para a identificação mais clara da distribuição das partículas de Nb₂O₅ e das partículas de Ca₃O₈P₂ nos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂, foram obtidas micrografias utilizando o equipamento de EDS. Porém, devida às interferências causadas pelo Nb₂O₅ nas imagens quando os corpos de prova foram recobertos com ouro, não foi possível analisar a distribuição de cada carga nos compósitos híbridos. Esse problema se deu em virtude da falta de material para recobrimento da superfície das amostras com carbono, como utilizado nas amostras dos compósitos de PP carregadas com pentóxido de nióbio.

3.4 Propriedades Mecânicas

Análises das propriedades mecânicas dos materiais compósitos são extremamente importantes do ponto de vista tecnológico e científico. Propriedades como tensão de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, tenacidade, resistência ao

impacto, entre outras, estão diretamente relacionados à seleção adequada do material e na exploração máxima do seu potencial.

As análises mecânicas têm um papel fundamental no desenvolvimento desse trabalho, visto que seus resultados permitirão a compreensão da possível aplicabilidade desses novos biomateriais como substituto ósseo aplicado na área da odontologia.

3.4.1 Propriedade em tração

As propriedades de tensão de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade determinadas através dos ensaios de tração para os compósitos binários e híbridos produzidos sem a presença de AgNPs, serão apresentados a seguir.

3.4.1.1 Compósitos de PP/Nb₂O₅

Partículas de Nb₂O₅ são incorporadas ao PP com o intuito de melhorar a resistência ao impacto e agirem como elemento de reforço na matriz polimérica. Assim, é necessário o estudo do comportamento tensão-deformação apresentado pelos materiais compósitos produzidos.

Os resultados obtidos experimentalmente pelo módulo da secante (0,2%) para tensão de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade do PP puro e também dos compósitos com diferentes concentrações de Nb₂O₅, são apresentados na Tabela 14.

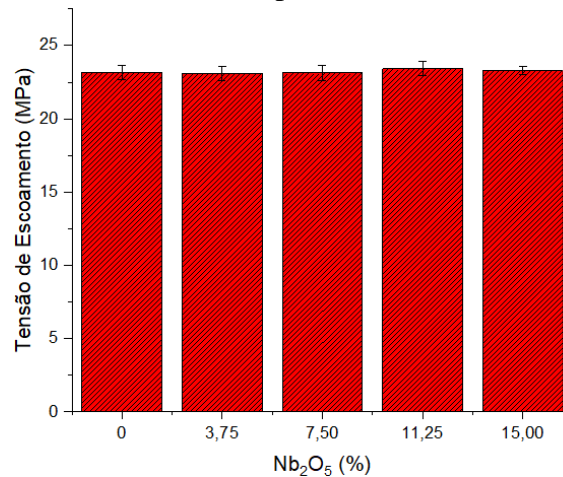
Tabela 14 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
PP	Nb ₂ O ₅				
100,00	0,00	23,17 ± 0,48	1027,95 ± 30,91	34,53 ± 11,06	10,15 ± 1,89
96,25	3,75	23,10 ± 0,48	1059,15 ± 56,95	26,52 ± 11,21	10,45 ± 1,81
92,50	7,50	23,12 ± 0,52	1131,15 ± 42,59	35,35 ± 15,52	10,15 ± 1,44
88,75	11,25	23,40 ± 0,47	1134,00 ± 42,65	25,10 ± 8,48	12,70 ± 1,84
85,00	15,00	23,27 ± 0,26	1077,04 ± 52,65	26,53 ± 8,48	8,28 ± 1,17

Fonte: O Autor, 2018.

O comportamento da tensão de escoamento apresentado na tabela acima pode ser melhor visualizado através da Figura 57.

Figura 57 – Tensão de escoamento dos compósitos PP/ Nb₂O₅.



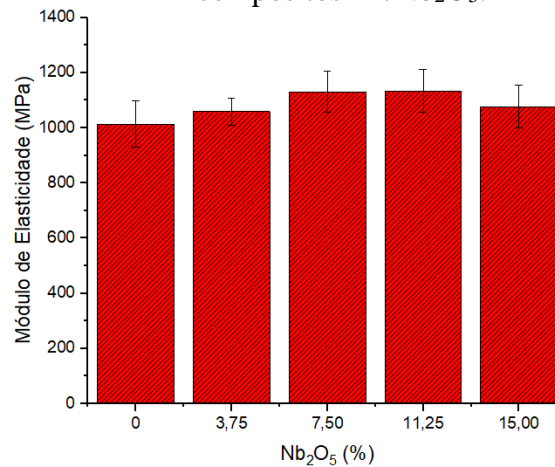
Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com a Tabela 14 e com a Figura 57, é possível notar que a presença da carga Nb₂O₅ no PP não causou modificações consideráveis na resistência do material no ponto de escoamento. Esse resultado indica que a carga nas condições adotadas não alterou a resistência à tração na região elástica do material.

A tensão de escoamento de compósitos é relacionada à área de superfície de contato por unidade de volume da matriz e a adesão interfacial entre a carga e a matriz. A área de superfície de contato é relacionada com a dispersão da carga na matriz. A presença de aglomerados visualizada através da microscopia eletrônica de varredura, e que se torna mais evidente em concentrações mais elevadas de carga, pode explicar o fato do pentóxido de nióbio não ter atuado como um agente reforçante no polipropileno.

A Figura 58 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade em relação à variação da concentração de Nb₂O₅, como mostrado na Tabela 14, para os compósitos PP/Nb₂O₅ produzidos.

Figura 58 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

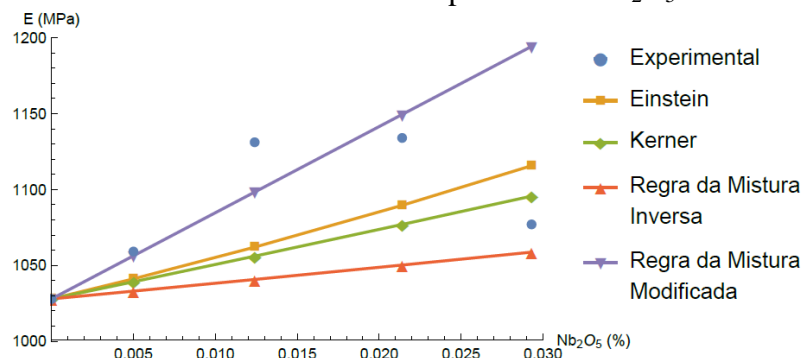
A partir da Tabela 14 e da Figura 58 é possível observar que houve um aumento no valor do módulo de elasticidade do PP com a incorporação de 7,50% e 11,25% de Nb₂O₅ no polímero. Esse efeito enrijecedor das partículas de Nb₂O₅ pode ser atribuído à restrição da mobilidade molecular do polímero causada pela incorporação da carga inorgânica, que apresenta maior rigidez do que o polímero. De acordo com as micrografias realizadas, as partículas de Nb₂O₅ utilizadas nessas concentrações, aparentemente apresentam boa dispersão, fator que pode ter contribuído para o aumento nos valores de módulo de elasticidade, uma vez que essa propriedade é fortemente influenciada pela área de contato entre a superfície das partículas e a matriz, e, portanto, pela dispersão da carga na matriz polimérica (LAURA *et al.*, 2002). Através dos dados apresentados na Tabela 14, observa-se que a incorporação de 15% de carga no PP promoveu um decréscimo do Módulo de Young quando comparado com o do polipropileno. Esse resultado pode ser atribuído à presença de aglomerados que tendem a aumentar em maiores concentrações. Comportamento similar foi verificado em estudo por Berçot (BERÇOT, 2018) em estudo de compósitos de PP/Nb₂O₅, embora o efeito reforçante das partículas de Nb₂O₅ tenha sido mais pronunciado. É importante salientar que Berçot em seu estudo utilizou um outro “grade” de PP que apresenta menor rigidez.

Araújo em 2016 (ARAÚJO, 2016) ao estudar a influência de diferentes concentrações de partículas de Nb₂O₅ nas propriedades mecânicas de uma matriz de PVC e o efeito da radiação gama nesses compósitos, observou a diminuição no módulo de elasticidade em algumas formulações de compósitos, dependendo do tipo de partículas Nb₂O₅ adotado. Os autores atribuíram esse resultado à ocorrência de concentração de tensões na vizinhança dessas cargas

particuladas, efeito mais evidente em concentrações que propiciaram a formação de aglomerados e a transmissão ineficiente do esforço mecânico da matriz para a partícula.

A Figura 59 abaixo apresenta a comparação dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, com os dados previstos através de quatro modelos teóricos abordados, i.e. Eq. (2) e Eqs. (4-6), comumente utilizados para prever o módulo de materiais compósitos. Considerando técnicas convencionais de produção dos materiais adotados, foi utilizado para os cálculos teóricos o valor de 134,1 GPa para o módulo de elasticidade do Nb_2O_5 . O valor do coeficiente de Poisson da matriz de polipropileno adotado foi de 0,36.

Figura 59 – Dados experimentais e teóricos do Módulo de elasticidade dos compósitos PP/ Nb_2O_5 .



Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com a Figura 59, é possível observar que os valores de módulo de elasticidade experimentais são maiores que os valores obtidos através da utilização dos modelos de Einstein, Kerner e da regra da mistura inversa para todas as composições adotadas. O modelo proposto por Einstein, i.e. Eq. (6), por se tratar de um modelo simples, desconsidera a influência dos valores do módulo de elasticidade do reforço particulado e considera a adesão entre reforço e matriz como perfeita. Sendo assim esse modelo é aplicável apenas para baixas concentrações de reforço, como observado por Alberola *et al.* (1997).

O modelo de Kerner assume que as partículas de reforço são perfeitamente esféricas, sendo este um dos motivos que pode ter levado à falha deste modelo nesse trabalho, visto que as partículas de Nb_2O_5 utilizadas na produção dos compósitos não são perfeitamente esféricas, de acordo com as micrografias e com a análise granulométrica das cargas.

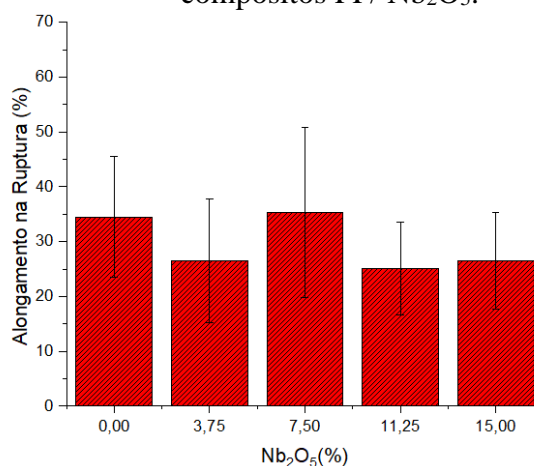
A regra da mistura convencional também foi testada nessa análise, porém foram encontrados valores superiores aos dados experimentais, impedindo a plotagem com a mesma escala da Figura 59. Valores altos utilizando a regra da mistura, Eq. (1), também são esperados, pelo fato desta considerar perfeita a adesão interfacial carga/matriz (CALLISTER, 2008).

De acordo com a Figura 59 os menores valores de módulo são obtidos utilizando a regra da mistura inversa, i.e. Eq. (2), o que está de acordo com a literatura, uma vez que esse modelo funciona melhor para compósitos carregados com partículas com razão de aspecto muito baixa. O compósito processado com 15% de carga apresentou boa concordância com o valor previsto por esse modelo. Esse resultado pode ser atribuído à menor área de contato superficial das partículas da carga que, nessa concentração provavelmente apresentam maior diâmetro em virtude da formação de aglomerados maiores.

A regra das misturas modificada, i.e. Eq. (3), inclui um termo denominado reforçabilidade (X_p) para levar em consideração a adesão entre a carga e a matriz. Este valor varia entre 0 e 1, sendo 0 uma adesão ineficiente e 1 uma adesão perfeita com a matriz. Nesse trabalho, se adotou o valor de 0,05 (referência) que produziu maior concordância do modelo com os resultados de módulo obtidos para os compósitos carregados 0,5% e 2,14% em volume de Nb_2O_5 . Nas concentrações em que um teor de 1,24% em volume de Nb_2O_5 foi utilizado, o valor de módulo de elasticidade experimental foi maior do que o obtido pela regra da mistura modificada, sugerindo que a adesão interfacial entre a carga e a matriz foi superior nessa concentração de carga. Aparentemente, a micrografia obtida (Figura 48b) endossa essa hipótese. Desta forma, é possível observar que os valores de módulo de elasticidade encontrados experimentalmente estão de acordo com a previsão das regras das misturas, ou seja, apresenta valores entre o limite superior (regra da mistura convencional) e o limite inferior (regra da mistura inversa).

A Figura 60 abaixo apresenta o comportamento do alongamento na ruptura dos compósitos em função das concentrações de Nb_2O_5 como descrito na Tabela 14.

Figura 60 – Alongamento na ruptura dos compósitos PP/ Nb_2O_5 .

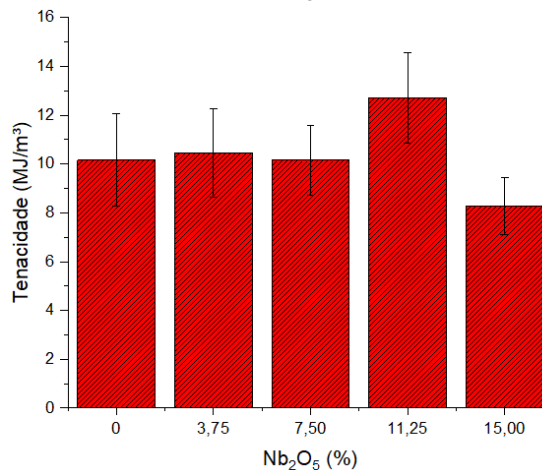


Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar através da Figura 60 e da Tabela 14 que o erro associado à determinação do alongamento das misturas é grande. Esse fato pode ser atribuído à orientação das amostras durante o processo de injeção. A inspeção dos CPs arreventados mostrou que as amostras submetidas a deformações maiores apresentavam a formação de camadas de forma laminar, que se descolavam do CP de forma diferenciada. Dentro do erro, o alongamento na ruptura do polipropileno não sofreu variação significativa com a adição de cargas.

A Figura 61 apresenta o comportamento da tenacidade dos compósitos PP/Nb₂O₅ em função das concentrações Nb₂O₅ adotadas.

Figura 61 – Tenacidade dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com Figura 61, é possível notar que os compósitos processados em concentração de 11,25% de Nb₂O₅ apresentaram um valor mais alto de tenacidade e maior do que o valor apresentado do polipropileno. Esse comportamento pode estar associado à dispersão e à distribuição satisfatória das partículas de Nb₂O₅ na matriz polimérica, e à maior adesão interfacial entre carga e matriz, que pode ser visualizada nas micrografias das Figuras 48 e 49, e que minimiza a propagação de trincas. É importante destacar, que micrografias com maiores aumentos são necessárias para comprovar tal hipótese e por essa razão, serão obtidas em trabalhos futuros (EIRAS E PESSAN, 2009; ZUIDERDUIN *et al.*, 2002).

Através das análises mecânicas realizadas, pode se concluir que o compósito contendo 11,25% de partículas de Nb₂O₅ em sua composição se destacou pelos valores de rigidez e tenacidade apresentados, e dentre os compósitos binários seria uma melhor alternativa para substituição óssea, visto que essas propriedades são critérios importantíssimos para possível utilização em implantes ósseos.

3.4.1.2 Compósitos de PP/Ca₃O₈P₂

Os resultados obtidos para resistência à tração, tensão de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade para o PP puro e para os compósitos processados com concentrações de 2,50, 5,00, 11,25 e 15,00% (m/m) de Ca₃O₈P₂ são apresentados na Tabela 15 abaixo.

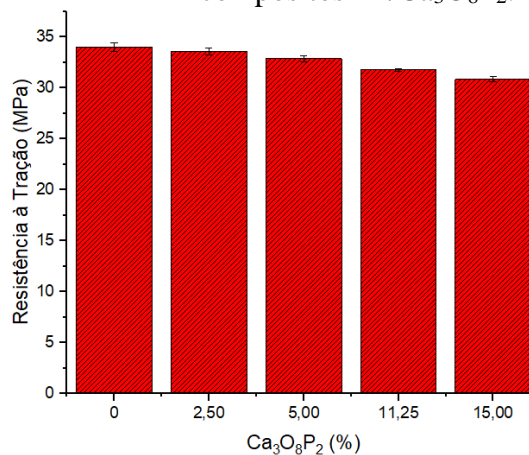
Tabela 15 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)		Resistência à Tração (Mpa)	Tensão de escoamento (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Tenacidade (MJ/m ³)
PP	Ca ₃ O ₈ P ₂					
100	0,00	33,97 ± 0,44	23,17 ± 0,48	1027,95 ± 30,91	34,53 ± 11,06	10,15 ± 1,89
97,5	2,50	33,55 ± 0,32	23,10 ± 0,47	1110,57 ± 34,62	23,77 ± 5,01	6,93 ± 1,22
95	5,00	32,85 ± 0,31	22,91 ± 0,40	1042,31 ± 21,95	39,00 ± 18,49	10,36 ± 1,32
88,75	11,25	31,75 ± 0,14	22,96 ± 0,51	946,40 ± 29,58	30,64 ± 20,42	8,31 ± 1,84
85	15,00	30,82 ± 0,24	21,38 ± 0,35	493,69 ± 10,88	109,94 ± 24,03	28,19 ± 2,64

Fonte: O Autor, 2018.

A Figura 62 abaixo representa o comportamento para a resistência à tração dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂ a partir dos dados apresentados pela Tabela 15.

Figura 62 – Resistência à tração dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.



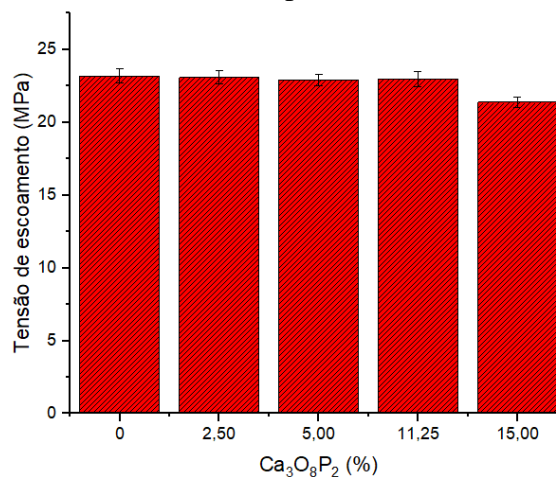
Fonte: O Autor, 2018.

Através da Tabela 15 e Figura 62 pode se avaliar a influência da adição do $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ na resistência à tração dos compósitos. É possível notar que os compósitos processados com 11,25 e 15% de carga apresentaram valores mais baixos da resistência à tração. Resultado similar foi encontrado em outros estudos (LIU *et al.*, 2007).

Esse comportamento pode ser atribuído à formação de aglomerados maiores e a fraca adesão interfacial entre matriz e carga, como ilustrado nas micrografias (Figuras 50 e 51). No caso da amostra formulada com 15% de carga, se nota também a distribuição insatisfatória da carga, como pode ser visualizado na micrografia 51d. Wang e colaboradores (WANG *et al.*, 2001) ao incorporarem partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ em uma matriz polimérica observaram uma queda nos valores de resistência à tração. Os autores atribuíram esse resultado à adesão interfacial entre a carga e a matriz.

A Figura 63 apresenta os valores da tensão de escoamento do PP e dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Figura 63 – Tensão de escoamento do PP e dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

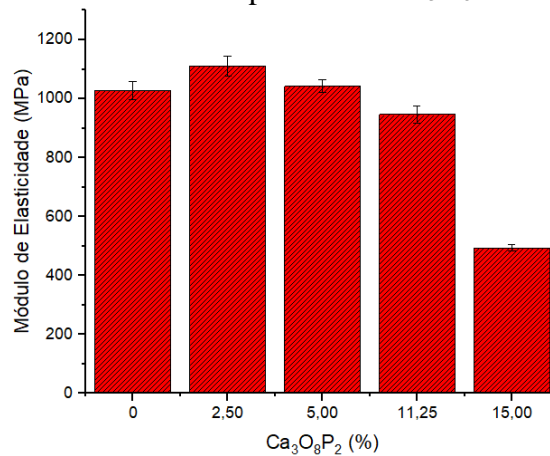


Fonte: O Autor, 2018.

É possível notar que houve uma diminuição da tensão de escoamento dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ com adição de 15% de carga. É conhecido pela literatura que a tensão de escoamento é função da área de contato da carga com a matriz e da adesão interfacial, de forma que o comportamento encontrado para a tensão de escoamento para este compósito, pode ser atribuído a uma interação fraca entre o PP e o $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e à distribuição insatisfatória da carga na matriz.

A relação entre o módulo de elasticidade dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e a concentração de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ utilizada pode ser visualizada através da Figura 64 abaixo.

Figura 64 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.

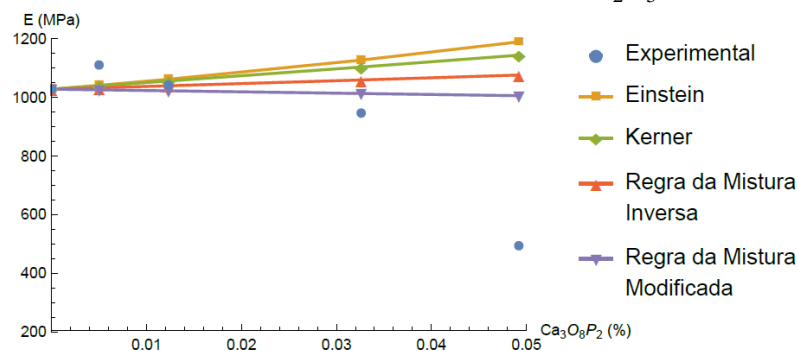


Fonte: O Autor, 2018.

O módulo de elasticidade é uma propriedade importante para os biomateriais. A partir da Tabela 15 e também pela Figura 64 é possível observar que houve um aumento do módulo de elasticidade apenas quando o compósito foi processado com uma carga de 2,5%. A análise das micrografias 51b e 51c apresentam a formação de maior concentração de aglomerados com tamanho maior que pode reduzir a área de contato de superfície da carga e matriz. Na micrografia do compósito formulado com 15% de Ca₃O₈P₂ (Figura 51d), há também a presença de vazios decorrentes da distribuição não satisfatória da carga que pode explicar os resultados obtidos.

A Figura 65 apresenta a comparação dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, com os dados previstos através de quatro modelos teóricos, i.e. Eq. (2) e Eqs. (4-6), comumente utilizados para prever o módulo de materiais compósitos. Foi utilizado para os cálculos teóricos, valor do coeficiente de Poisson da matriz de polipropileno igual a 0,36 e o módulo de elasticidade do Ca₃O₈P₂ igual a 11,4 GPa.

Figura 65 – Dados experimentais e teóricos obtidos para o Módulo de elasticidade do PP/Nb₂O₅.

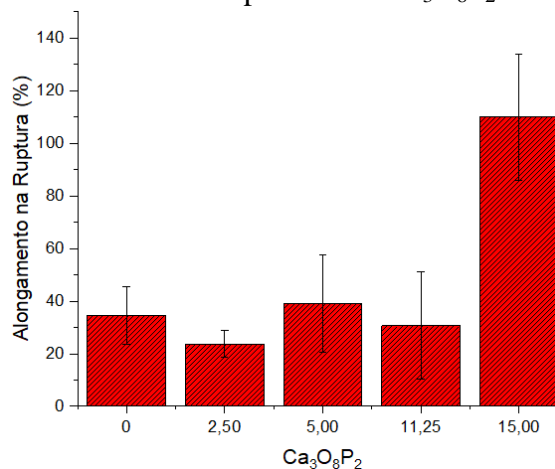


Fonte: O Autor, 2018.

De acordo com a Figura 65, é possível observar que os valores de módulo de elasticidade experimentais também não se aproximaram aos valores obtidos através dos modelos de Kerner e Einstein, provavelmente pelos mesmos motivos citados anteriormente. Pela Figura 65, observa-se que os valores obtidos pela regra da mistura modificada, com grau de reforço igual a 0,05 apresentou valores mais próximos dos valores experimentais. Valores experimentais mais altos do que os previstos pelo modelo foram obtidos utilizando baixas concentrações de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, sugerindo que em menores concentrações essas partículas exerceram um papel significativo sobre o módulo, devido a maior área de contato provocada por seus pequenos diâmetros. Por outro lado, quando utilizadas em maiores concentrações, as áreas de contato das partículas diminuem, provavelmente devido a maiores aglomerações das partículas que reduzem a área de contato da superfície.

A Figura 66 abaixo representa o comportamento do alongamento na ruptura em função das concentrações de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ utilizadas, assim como mostrado na Tabela 15.

Figura 66 – Alongamento na ruptura dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

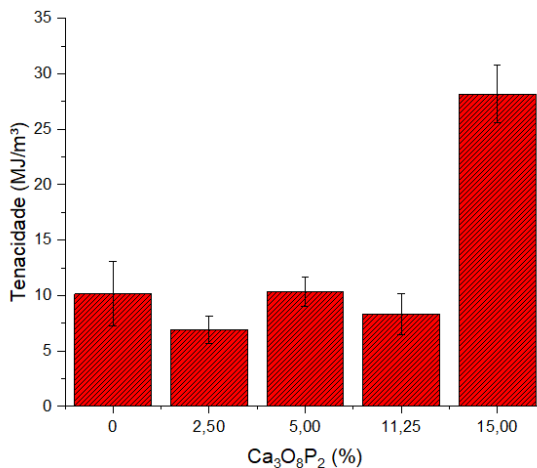
É possível observar através da Figura 66, e também pela Tabela 15, um comportamento anômalo do alongamento na ruptura em função das concentrações de carga utilizadas na produção dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. É válido ressaltar que o erro associado à determinação dos valores de alongamento na ruptura foram grandes, pelos mesmos motivos citados anteriormente na análise dos dados dos compósitos PP/ Nb_2O_5 .

Nota-se, entretanto, que nos compósitos formulados com 15% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ a carga atuou como um agente tenacificante, assim como observado para as partículas de Nb_2O_5 . Porém, para as demais concentrações, o efeito de enrijecimento se tornou mais evidente, e, conseqüentemente, gerou compósitos mais quebradiços e com menor alongamento na ruptura.

Compósitos com maior alongamento na ruptura também foi obtido por Kim e Michler e também por Zuiderduin *et al.* (KIM E MICHLER, 1998; ZUIDERDUIN *et al.*, 2003) utilizando partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ em uma matriz de polipropileno. De acordo com seu trabalho esse fato ocorreu devido à mudança de estado de tensão ao redor dos microvazios criados pelo deslocamento da carga. Os microvazios produzidos levaram à formação de um estado cisalhante predominante que permitiu que maiores quantidades de energia pudessem ser absorvidas durante a deformação do compósito e maiores alongamentos na ruptura fossem observados.

A Figura 67, apresenta o comportamento da tenacidade dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ em relação às concentrações de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ utilizadas.

Figura 67 – Tenacidade dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

Nota-se pela Figura 67 que na concentração de 15% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ houve um aumento considerável na tenacidade se comparado ao PP puro e também às demais concentrações. De acordo com estudos realizados por Zuiderduin *et al.* (ZUIDERDUIN *et al.*, 2003), esse comportamento é atribuído ao alívio de um estado triaxial de tensão criado pelo descolamento das partículas da carga, criando vazios na matriz que alteram o estado de tensão através da formação de bandas de cisalhamento reduzindo a tendência à propagação de trincas.

Segundo pesquisas realizadas por Thio e colaboradores (THIO *et al.*, 2002) partículas de fosfato de cálcio (semelhantes às partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$) incorporadas a uma matriz de polipropileno são realmente capazes de produzir um compósito tenaz, quando utilizadas com determinado tamanho e concentração adequada. Segundo Thio e colaboradores, entretanto, estes mecanismos de endurecimento e tenacificação são atribuídos à deformação plástica dos ligamentos interpartículas gerados após o deslocamento das partículas de carga.

3.4.1.3 Compósitos de PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂

Os resultados experimentais obtidos para a tensão de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade do PP puro e dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ produzidos são apresentados na Tabela 16.

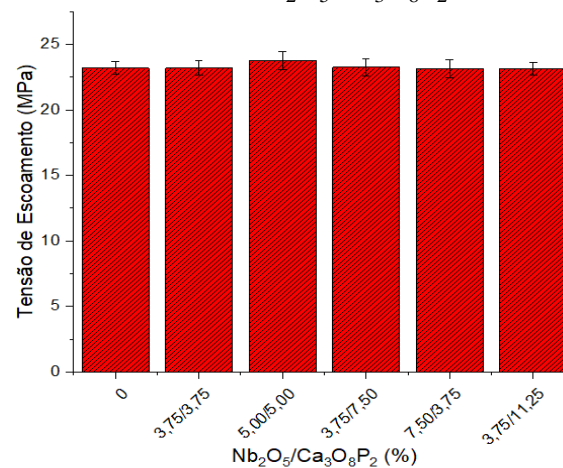
Tabela 16 – Dados do ensaio de tração dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)			Tensão de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Tenacidade (MPa)
PP	Nb ₂ O ₅	Ca ₃ O ₈ P ₂				
100	0,00	0,00	23,17 ± 0,48	1027,95 ± 30,91	34,53 ± 11,06	10,15 ± 1,89
92,50	3,75	3,75	23,17 ± 0,55	1103,32 ± 66,21	71,10 ± 16,10	18,22 ± 1,43
90,0	5,00	5,00	23,75 ± 0,69	1082,65 ± 92,39	53,80 ± 12,95	14,41 ± 1,39
88,75	3,75	7,50	23,24 ± 0,67	1018,56 ± 87,74	59,34 ± 6,74	15,23 ± 1,67
88,75	7,50	3,75	23,16 ± 0,67	1117,68 ± 42,57	63,10 ± 7,99	15,85 ± 1,16
85,00	3,75	11,25	23,14 ± 0,45	1065,03 ± 65,62	66,34 ± 26,37	18,07 ± 1,62

Fonte: O Autor, 2018.

Através da Figura 68 a seguir também é possível observar o comportamento da tensão de escoamento apresentada pelos compósitos ternários produzidos.

Figura 68 – Tensão de escoamento para PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

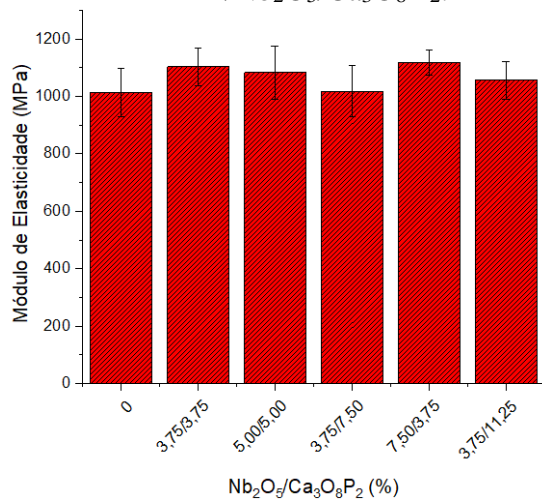


Fonte: O Autor, 2018.

Os resultados da determinação da tensão de escoamento mostram que não houve modificações nos valores dessa propriedade com a adição de carga para nenhuma das concentrações de cargas adotadas. Esse comportamento foi similar ao apresentado pelos compósitos PP/Nb₂O₅. A tensão de escoamento de compósitos é relacionada à área de superfície de contato por unidade de volume da matriz e à adesão interfacial entre a carga e a matriz. A presença de aglomerados visualizada através das micrografias (Figuras 52-56) pode explicar o fato das partículas de Nb₂O₅ e de Ca₃O₈P₂ não terem atuado como agentes de reforço na matriz.

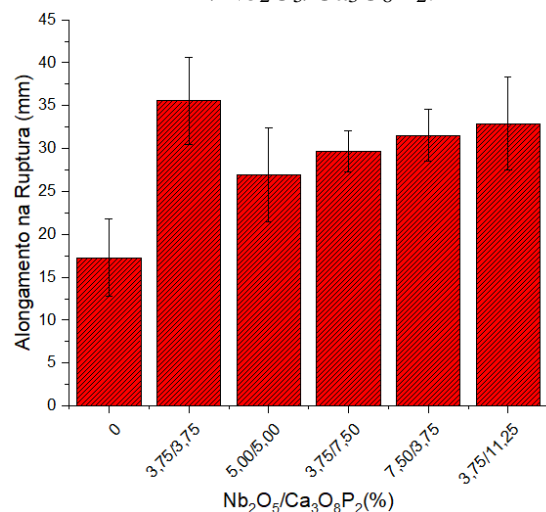
As Figuras 69 e 70 a seguir apresentam o comportamento do módulo de elasticidade e do alongamento na ruptura em função das concentrações de Nb₂O₅ e Ca₃O₈P₂ adotadas nas formulações dos compósitos híbridos, de acordo com os dados apresentados na Tabela 16.

Figura 69 – Módulo de Elasticidade do PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 70 – Alongamento na ruptura do PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

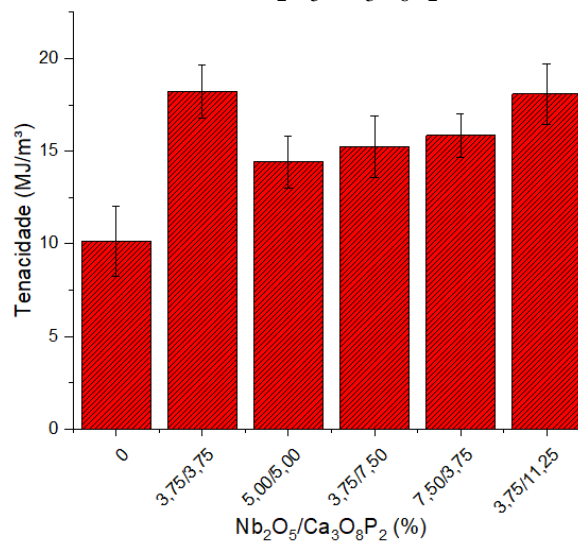
É possível observar a partir dos dados da Tabela 16 e da Figura 69, que considerando os erros experimentais associados às medidas, somente o compósito de PP formulado com 7,50% de Nb₂O₅ e 3,75% de Ca₃O₈P₂ apresentou um valor mais alto de módulo de elasticidade do que o PP. Esse resultado, em parte, se deve ao fato do pentóxido de nióbio apresentar um módulo de elasticidade mais alto do que o do fosfato tricálcio. A comparação das micrografias dos compósitos PP/3,75%Nb₂O₅/7,50%Ca₃O₈P₂ com a dos compósitos PP/7,50%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂ mostra que o compósito PP/7,50%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂ apresenta aglomerados menores e melhor adesão interfacial entre a carga e a matriz.

Na Figura 70 é possível notar que houve um aumento considerável no valor do alongamento na ruptura para todos os compósitos ternários se comparado ao do PP puro, porém, para os compósitos onde se utilizou 3,75 % de Nb₂O₅ e 3,75% de Ca₃O₈P₂ e para os compósitos

com 3,75% de Nb_2O_5 e 11,25% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, o aumento foi ainda mais pronunciado. É válido ressaltar que os erros associados à determinação dos valores de alongamento na ruptura dos compósitos híbridos foram grandes, porém não tão pronunciado como os apresentados pelos compósitos binários.

A Figura 71 a seguir, apresenta o comportamento da tenacidade dos compósitos $\text{PP}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ em relação às concentrações de Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ adotadas.

Figura 71 – Tenacidade para os compósitos $\text{PP}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível notar pela Figura 71 que a incorporação das duas cargas em todas suas concentrações, provocou o aumento da tenacidade em relação ao PP puro. Os maiores valores de tenacidade foram obtidos para os compósitos formados por 3,75% de ambas as cargas inorgânicas, e para os compósitos processados com 3,75% de Nb_2O_5 e 11,25% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Aparentemente, esses dois compósitos foram os que apresentaram melhor adesão interfacial.

As propriedades dos compósitos formados por 3,75% de ambas as cargas, e do compósito processado com 3,75% de Nb_2O_5 e 11,25% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ se mostram promissoras em comparação com as dos demais compósitos híbridos e binários produzidos, uma vez que apresentam boas propriedades mecânicas, principalmente com relação a tenacidade e módulo, aliadas a características de bioatividade e biocompatibilidade apresentada por estas cargas.

3.4.2 Propriedades em flexão

As propriedades de resistência à flexão e módulo de flexão encontrados para os compósitos binários e ternários em função do percentual de carga utilizado na produção de cada uma das amostras produzidas são apresentadas a seguir.

3.4.2.1 Compósitos de PP/Nb₂O₅

A Tabela 17 a seguir apresenta os valores de resistência e módulo obtidos através da realização dos ensaios de flexão dos CPs constituídos de PP puro e também dos constituídos de PP e partículas de Nb₂O₅.

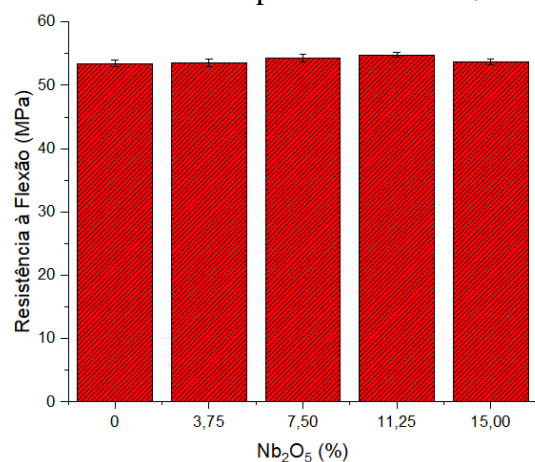
Tabela 17 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PP	Nb ₂ O ₅		
100	0,00	53,45 ± 0,53	1345,55 ± 20,44
96.25	3,75	53,60 ± 0,60	1354,24 ± 24,55
92.5	7,50	54,34 ± 0,60	1408,59 ± 24,28
88.75	11,25	54,78 ± 0,39	1444,39 ± 25,44
85	15,00	53,72 ± 0,44	1378,47 ± 27,19

Fonte: O Autor, 2018.

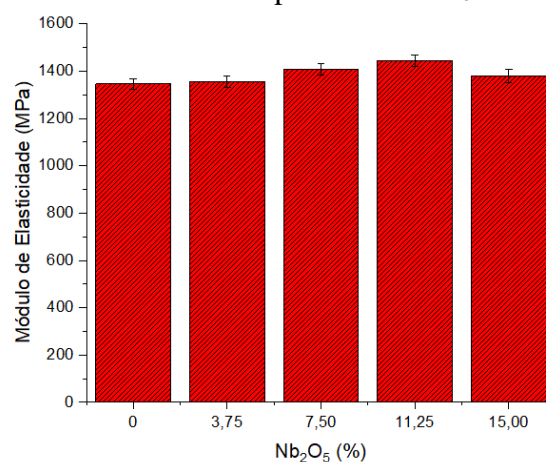
De forma a facilitar a visualização dos dados apresentados na Tabela 17, foram plotados gráficos de barras para ambas as propriedades em flexão analisadas. As Figuras 72 e 73 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos de resistência e módulo em flexão para os compósitos PP/Nb₂O₅ produzidos nas diferentes concentrações das partículas de Nb₂O₅.

Figura 72 – Resistência à flexão dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 73 – Módulo de elasticidade em flexão para PP/ Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

Observa-se pela Figura 72 que o aumento da concentração de Nb₂O₅ não provocou alterações significativas na resistência à flexão dos compósitos. Comportamento similar ao observado pelos compósitos PP/Nb₂O₅ nos valores de tensão de escoamento obtidos em ensaio de tração.

Através da Figura 73, pode se perceber que houve um aumento significativo do módulo de elasticidade em flexão para os compósitos produzidos com 7,50% de Nb₂O₅ e como os compósitos contendo 11,25% de Nb₂O₅. Resultado similar foi obtido através da análise do comportamento do módulo elástico em tração em função do teor da carga.

De acordo com estudos realizados por Akil e colaboradores (AKIL *et al.*, 2006), a incorporação de carga mineral geralmente melhora as propriedades de flexão de materiais compósitos quando uma boa adesão interfacial entre a carga e a matriz é observada. Em trabalho realizado por esses autores, o comportamento mecânico de compósitos constituídos de matriz de polipropileno carregados com diferentes concentrações de carga particulada de alumina e utilizando diferentes agentes de acoplamento foram avaliados. Através dos ensaios realizados, observaram que a utilização de baixas concentrações de partículas de alumina contribuía para a obtenção de maiores valores de módulo em flexão. Esses autores também constataram que a utilização do silano como agente de acoplamento aumentava ainda mais os valores de módulo de elasticidade em flexão obtidos. Segundo esses autores, a incorporação acima de 15% de partículas de alumina provocava a diminuição no módulo e na resistência à flexão dos compósitos produzidos, pois reduzia a homogeneidade das partículas na matriz e conduzia a formação de aglomerados.

3.4.2.2 Compósitos de PP/Ca₃O₈P₂

Os resultados obtidos para resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão para o PP puro e para os compósitos com concentrações de 2,50, 5,00, 11,25 e 15,00% (m/m) de Ca₃O₈P₂ são apresentados na Tabela 18.

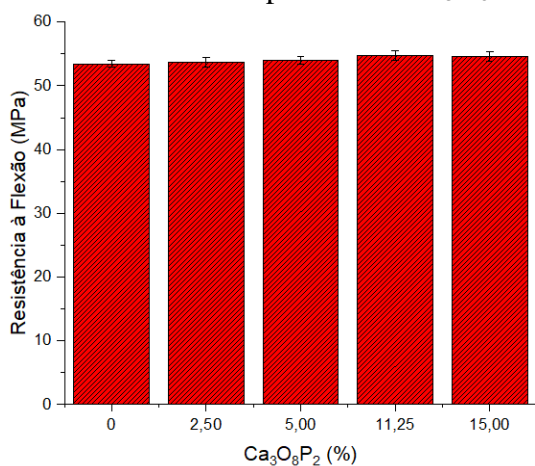
Tabela 18 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)		Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PP	Ca ₃ O ₈ P ₂		
100	0,00	53,45 ± 0,53	1345,55 ± 30,44
97,5	2,50	53,69 ± 0,71	1369,47 ± 41,41
95	5,00	53,99 ± 0,54	1398,94 ± 39,17
88,75	11,25	54,74 ± 0,73	1475,46 ± 39,50
85	15,00	54,57 ± 0,70	1477,80 ± 24,05

Fonte: O Autor, 2018.

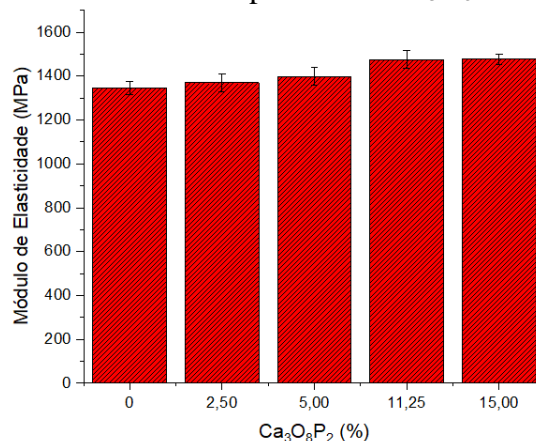
As Figuras 74 e 75 abaixo apresentam o comportamento da resistência à flexão e o módulo em flexão, respectivamente, dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂ confeccionados.

Figura 74 – Resistência à flexão dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 75 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Através da Tabela 18 e das figuras acima nota-se que há uma tendência ao aumento da resistência á flexão conforme a concentração da carga é aumentada. Considerando os erros associados às medidas, só houve um ligeiro aumento da resistência à flexão do PP quando o

polímero foi processado com 11,25% de partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Esse comportamento foi diferente do observado para os compósitos carregados com as mesmas concentrações de carga ensaiados em tração que apresentaram um decréscimo da resistência em tração quando 15% da carga foi utilizada. Este resultado talvez possa ser explicado pelo fato da flexão envolver forças de tração e de compressão e a $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ apresentar uma certa porosidade.

O módulo de elasticidade em flexão obtidos para os compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ produzidos, apresentou aumento no módulo de elasticidade da matriz, quando a carga foi utilizada nas concentrações de 11,25% e 15%. É possível observar que não houve mudança considerável no valor de módulo obtido entre os compósitos adotando 11,25% e 15,00% de partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

3.4.2.3 Compósitos de PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$

Os valores obtidos para resistência e módulo de elasticidade em flexão para o PP puro e para os compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ são apresentados pela Tabela 19.

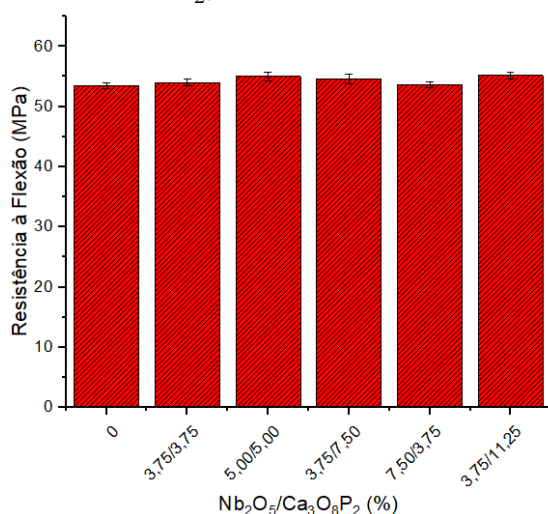
Tabela 19 – Dados do ensaio de flexão dos compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Composição (%)			Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PP	Nb_2O_5	$\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$		
100	0,00	0,00	$53,45 \pm 0,53$	$1345,55 \pm 20,44$
92,50	3,75	3,75	$54,01 \pm 0,61$	$1419,68 \pm 44,32$
90,00	5,00	5,00	$55,03 \pm 0,72$	$1475,35 \pm 41,14$
88,75	3,75	7,50	$54,65 \pm 0,78$	$1456,12 \pm 51,79$
88,75	7,50	3,75	$53,58 \pm 0,46$	$1386,27 \pm 45,81$
85,00	3,75	11,25	$55,15 \pm 0,60$	$1598,78 \pm 54,69$

Fonte: O Autor, 2018.

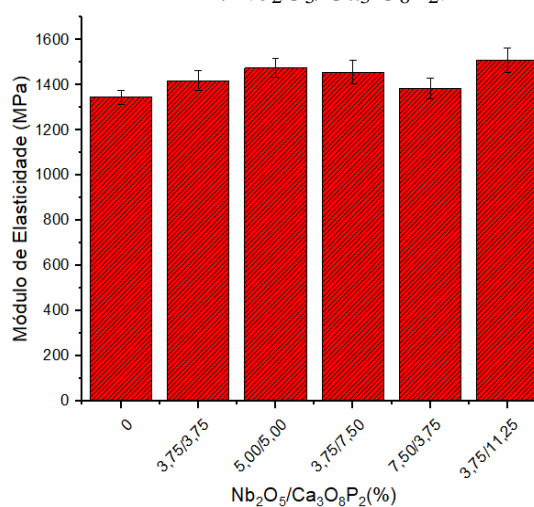
O comportamento da resistência à flexão e do módulo de elasticidade em flexão apresentado na tabela acima pode ser melhor visualizado através dos gráficos de barras representados pelas Figuras 76 e 77, respectivamente.

Figura 76 – Resistência à flexão para os compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 77 – Módulo de elasticidade em flexão para os compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Analisando a Tabela 19 e a Figura 76 nota-se que houve apenas pequenas variações nos valores encontrados para resistência à flexão para as concentrações de cargas adotadas na confecção dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂. Observa-se também que os valores são similares aos encontrados para os compósitos binários produzidos.

Em relação ao módulo de elasticidade, é possível notar através da Tabela 19 e pela Figura 77, que todos os compósitos híbridos produzidos apresentaram aumento no valor do módulo de elasticidade em flexão se comparado ao PP puro, com exceção do compósito híbrido formulado com 7,5% de Nb₂O₅ e 3,75% de Ca₃O₈P₂. Um aumento considerável no valor do módulo de elasticidade em flexão foi observado para os compósitos processados com 3,75% de Nb₂O₅ e 11,25% Ca₃O₈P₂.

Desta forma, os compósitos PP/3,75%Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂ obtiveram melhores propriedades mecânicas, tanto em tração quanto em flexão.

3.4.3 Propriedades em impacto

A propriedade de resistência ao impacto encontrados para os compósitos binários e ternários produzidos serão apresentados a seguir através de tabelas e gráficos.

3.4.3.1 Compósitos de PP/Nb₂O₅

Os resultados obtidos para resistência ao impacto para o PP puro e para os compósitos com concentrações de 3,75, 7,5, 11,25 e 15% (m/m) de Nb₂O₅ estão apresentados na Tabela 20.

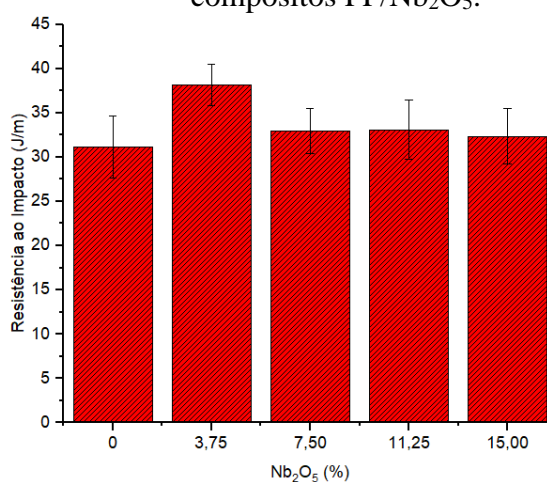
Tabela 20 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		Resistência ao Impacto (J/m)
PP	Nb ₂ O ₅	
100	0,00	31,18 ± 2,89
96,25	3,75	38,15 ± 1,73
92,5	7,50	32,96 ± 1,11
88,75	11,25	33,09 ± 1,74
85	15,00	32,36 ± 2,31

Fonte: O Autor, 2018.

Esse comportamento em relação à resistência ao impacto também pode ser visualizado através do gráfico de barras representado pela Figura 78.

Figura 78 – Resistência ao impacto dos compósitos PP/Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

O comportamento em relação à energia de impacto de compósitos modificados com partículas está fortemente ligado à distribuição e à homogeneização destas cargas na matriz, pois a formação de aglomerados durante o processamento pode levar a uma queda drástica em tal propriedade (MAI *et al.*, 2001).

É possível observar através dos dados apresentados na Tabela 20, e também pela Figura 78, que houve um aumento considerável na resistência ao impacto do compósito que utilizou 3,75% de Nb₂O₅. O aumento da resistência ao impacto com a incorporação de uma partícula rígida a uma matriz de polipropileno foi descrito na literatura (THIO *et al.*, 2004), atribuindo este fato a uma boa interação carga/matriz. A micrografia dessa amostra mostra que esse compósito apresentou uma adesão satisfatória. O compósito formulado com 15% de pentóxido de nióbio apresentou também uma adesão satisfatória com a matriz. Houve, entretanto, como será demonstrado posteriormente nos dados de difratograma de raios X, a presença de uma pequena fração da fase β do polipropileno. Tem sido atribuído a fase beta a maior tenacidade obtida em compósitos formulados com cargas minerais (EIRAS *et al.*, 2009).

Segundo a literatura geralmente o aumento da adição de cargas minerais em uma matriz polimérica promove a diminuição da resistência ao impacto deste material (BARTCZAK, 1999), e isso se deve principalmente à formação de aglomerados, uma vez que estes aglomerados levam ao início da fissura no compósito, levando a valores de resistência ao impacto menores (SUETSUGU, 1990). No presente estudo, entretanto, isso não foi observado.

3.4.3.2 Compósitos de PP/Ca₃O₈P₂

A Tabela 21 apresenta os valores de resistência ao impacto obtidos para os CPs constituídos de PP puro e também dos constituídos de PP/Ca₃O₈P₂.

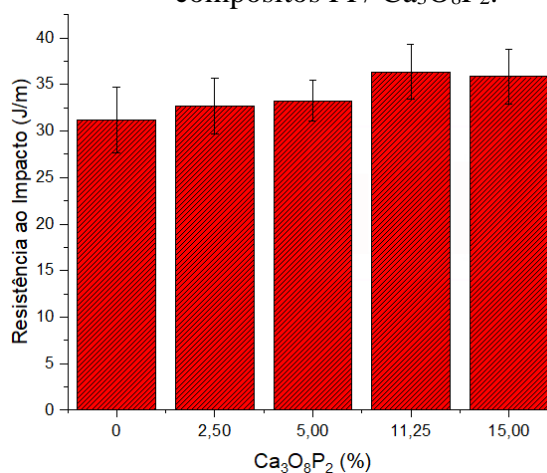
Tabela 21 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/ Ca₃O₈P₂.

Composição (%)		Resistência ao impacto (J/m)
PP	Ca ₃ O ₈ P ₂	
100	0,00	31,18 ± 2,89
97,5	2,50	32,67 ± 2,96
95	5,00	33,25 ± 2,18
88,75	11,25	36,35 ± 2,96
85	15,00	35,84 ± 2,93

Fonte: O Autor, 2018.

O comportamento da resistência ao impacto apresentado na tabela acima pode ser melhor visualizado através da Figura 79 abaixo.

Figura 79 – Resistência ao Impacto dos compósitos PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível notar que houve uma tendência ao aumento na resistência ao impacto para todas concentrações $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ utilizadas. Estudos realizados por Chain *et al.* em 2002 e por Coutinho em 2005 mostraram que a resistência ao impacto da matriz de PP carregada com carbonato de cálcio apresentou comportamento similar aos obtidos. Este resultado foi atribuído a boa adesão interfacial carga/matriz, que age como uma barreira à propagação das trincas.

3.4.3.3 Compósitos de PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$

Os valores de resistência ao impacto obtidos para o PP puro e também para os CPs constituídos de PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ estão apresentados na Tabela 22.

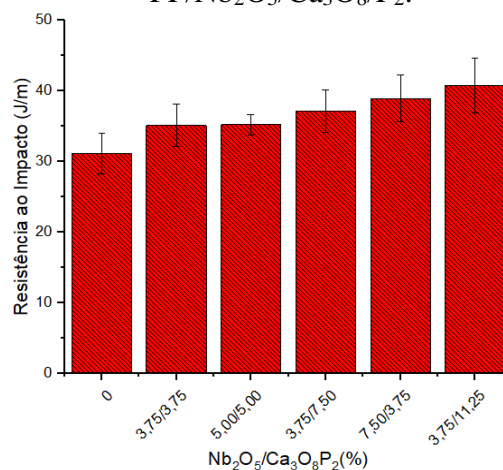
Tabela 22 – Dados do ensaio de impacto dos compósitos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Composição (%)			Energia de Impacto (J/m)
PP	Nb_2O_5	$\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	
100	0,00	0,00	31,18 ± 2,89
92.5	3,75	3,75	35,10 ± 3,00
90.0	5,00	5,00	35,21 ± 1,41
88.75	3,75	7,50	37,11 ± 2,99
88.75	7,50	3,75	38,94 ± 3,30
85.0	3,75	11,25	40,75 ± 3,92

Fonte: O Autor, 2018.

A Figura 80 representa os dados dispostos na tabela acima em forma de um gráfico de barras para fornecer uma melhor visualização do comportamento da resistência ao impacto dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂ produzidos.

Figura 80 – Resistência ao impacto para PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

É possível analisar através da Tabela 22, e também pela Figura 80, que os compósitos híbridos produzidos com maior teor de carga apresentaram um aumento da resistência ao impacto, assim como ocorreu com os compósitos binários. Nota-se também que o compósito processado com 3,75% de Nb₂O₅ e 11,25% de Ca₃O₈P₂ tem uma tendência à apresentar o maior valor de tenacidade.

Ao final desta análise é possível concluir que a produção dos compósitos ternários (PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂) se torna vantajosa e motivadora, visto que suas propriedades mecânicas, de uma forma geral, são superiores às apresentadas pelos compósitos binários produzidos.

3.5 Análise das Fases Cristalinas

A técnica de DRX foi utilizada afim de analisar a estrutura cristalina dos materiais utilizados na confecção dos compósitos, bem como a estrutura cristalina dos compósitos produzidos e o grau de cristalinidade apresentado por cada amostra.

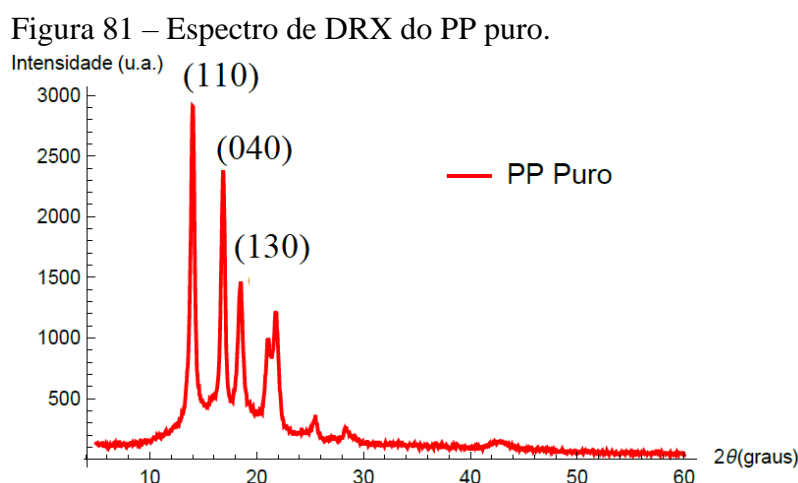
A técnica de DRX consiste basicamente no espalhamento de feixes de raios X pela estrutura atômica que compõe o material cristalino em análise. Os planos cristalinos atuam

como uma grade de difração, fazendo com que o feixe de raios X, que varre um ângulo θ , entre em condição de difração segundo a lei de Bragg.

A seguir serão apresentados os difratogramas referentes a cada amostra analisada através da técnica de DRX.

3.5.1 Análise de Difração de Raio X (DRX)

A Figura 81 apresenta o espectro de DRX da amostra PP H603.

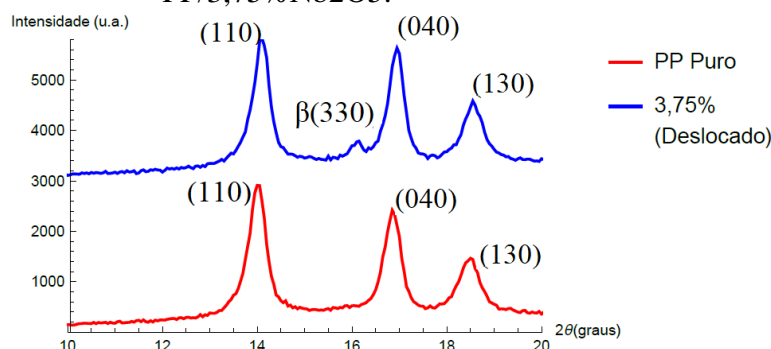


Fonte: O Autor, 2018.

Através da Figura 81 é possível observar picos característicos da fase α do PP em valores de 2θ iguais a $14,0^\circ$, $16,8^\circ$ e $18,5^\circ$ correspondentes aos planos cristalográficos (110), (040) e (130).

Difratogramas foram obtidos para os compósitos formulados com diferentes concentrações de Nb_2O_5 . Através dos difratogramas obtidos nesse trabalho, foi possível observar que ao se incorporar partículas de Nb_2O_5 à matriz de PP, ocorrem pequenos deslocamentos dos picos cristalinos característicos da fase α do PP, indicando, portanto, que houve a manutenção dos parâmetros cristalográficos da estrutura monoclínica do polímero. Para as amostras nas quais houve a incorporação de 3,75% de carga, entretanto, houve indícios da presença da fase cristalina β em 2θ igual a $16,4^\circ$ (Figura 82), correspondente a reflexões no plano cristalino (330) (EIRAS *et al.*, 2009; CHAN *et al.*, 2012).

Figura 82 – Espectro de DRX para o PP e para o compósito PP/3,75%Nb₂O₅.



Fonte: O Autor, 2018.

A fase β é uma fase metaestável do PP com geometria hexagonal que pode aparecer na presença de agentes nucleantes ou de partículas inorgânicas (WAN *et al.*, 2006; LIN *et al.*, 2008). Neste trabalho, o aparecimento da fase β pode ser atribuído ao maior efeito nucleante das partículas de Nb₂O₅, quando utilizadas nessa concentração onde houve formação de aglomerados menores.

O grau de cristalinidade (χ_c) apresentado por cada uma das amostras foi calculada a partir da área sob os picos apresentadas nos difratogramas obtidos. Adotou-se para os cálculos, o software *Diffraç.EVA*[®], desenvolvido pela empresa BRUKER. Esses valores foram, posteriormente, comparados com os valores de χ_c obtidos pela técnica de DSC utilizando as amostras em forma de pellets.

A Tabela 23 abaixo apresenta os valores do grau de cristalinidade (χ_c) apresentado para os compósitos PP/ Nb₂O₅ produzidos, adotando-se as técnicas de DRX e DSC.

Tabela 23 – Grau de Cristalinidade (χ_c) calculados por DRX e DSC para os compósitos PP/Nb₂O₅.

Composição (%)		χ_c (DRX)	χ_c (DSC)
PP	Nb ₂ O ₅		
100,00	0,00	49,10	40,47
96.25	3,75	51,80	40,62
92.50	7,50	57,50	40,89
88.75	11,25	65,30	43,31
85,00	15,00	64,30	37,69

Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar pelos resultados de χ_c , obtidos através da técnica de DRX, que houve um aumento na cristalinidade dos compósitos com o aumento da concentração de partículas de Nb₂O₅ incorporadas à matriz, até um limite de 11,25%. Na concentração de 15% houve um leve decréscimo desse parâmetro. Esse efeito sugere a possibilidade de que a carga inorgânica esteja atuando como um agente nucleante, aumentando o número de esferulitos com tamanhos menores. Há descrição na literatura que algumas cargas inorgânicas como o talco e carbonato de cálcio atuam como agentes nucleantes quando adicionados ao polipropileno.

Eiras e colaboradores (EIRAS *et al.*, 2009) em estudo efetuado para avaliar o efeito da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio ao polipropileno verificaram através de microscopia ótica que a adição das nanocargas promovia a redução do tamanho dos esferulitos do polímero. Através da difração de raios X verificaram também a formação da fase β , com estrutura hexagonal, em concentrações de 7% de partículas de carbonato de cálcio.

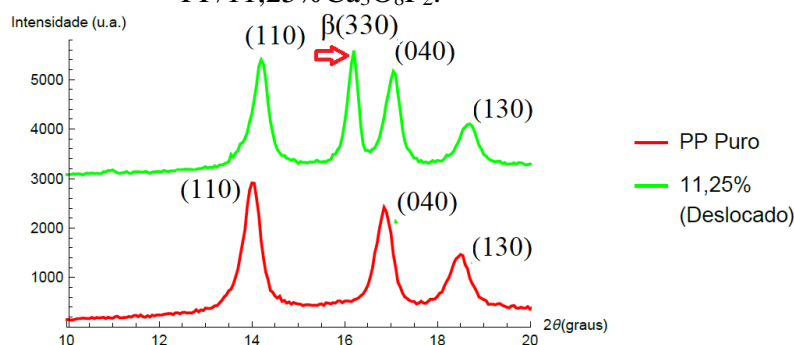
O aumento de χ_c observado no presente estudo através das análises de DRX e o leve aumento da temperatura de cristalização sugerem que o Nb₂O₅ atue como agente nucleante quando incorporado ao polipropileno. Não há, de uma forma geral, entretanto, nos difratogramas picos relacionados à transformação de fase cristalina para as demais concentrações de carga utilizadas. Desta forma, a influência da adição do Nb₂O₅ ao PP no comportamento de cristalização do PP deverá ser avaliada com maior profundidade em estudos posteriores.

A comparação dos dados de χ_c obtidos por DRX e DSC mostra que os valores de χ_c obtidos por DSC foram bem menores do que os obtidos por DRX e o seu decréscimo com o aumento da concentração da carga não foi tão acentuado. É importante ressaltar que a preparação de amostras para ambas as análises foi diferente. No caso do DRX, as amostras utilizadas para as análises estavam na forma de filmes produzidos através de moldagem por compressão. No caso do DSC, as amostras foram obtidas através de extrusão. Em ambos os casos, as amostras sofreram processos de deformação. No caso do DSC, entretanto, a amostra é submetida a vários ciclos de aquecimento e resfriamento e por essa razão sofre processos de relaxação tendendo a alcançar condições de equilíbrio. Por essa razão alguns autores consideram que os dados de DRX fornecem uma análise mais real do grau de cristalinidade das amostras.

Difratogramas dos compósitos contendo diferentes concentrações de partículas de Ca₃O₈P₂ também foram obtidos pela técnica de DRX. De acordo com essa técnica, não houve variações consideráveis nos picos característicos do PP pela incorporação das partículas de Ca₃O₈P₂. O difratograma do compósito contendo 11,25% de Ca₃O₈P₂, por outro lado,

apresentou um pico pronunciado em 2θ igual a $16,2^\circ$, correspondente ao plano (300), característico da fase β (YUAN *et al.*, 2007; EIRAS E PESSAN, 2009), como pode ser visualizado no difratograma apresentado na Figura 83.

Figura 83 – Espectro de DRX para o PP e para o compósito PP/11,25%Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

Segundo a literatura o aparecimento da fase β é consequência do efeito da nucleação das partículas de Ca₃O₈P₂ na matriz de PP, e contribui para obtenção de grau de cristalinidade mais elevado (CHAN *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 2008). Os resultados obtidos por esses pesquisadores corroboram os maiores valores de grau de cristalinidade obtidos pela técnica de DRX para os compósitos PP/Nb₂O₅ formulado com essa concentração de carga.

Os valores de χ_c obtidos para os compósitos PP/Ca₃O₈P₂ utilizando a análise de DRX e também os valores de χ_c calculados pela técnica de DSC são apresentados na Tabela 24 abaixo.

Tabela 24 – Grau de Cristalinidade (χ_c) calculados por DRX e DSC para PP/ Ca₃O₈P₂.

Composição (%)		χ_c (DRX)	χ_c (DSC)
PP	Nb ₂ O ₅		
100,00	0,00	49,10	40,47
96.25	2,50	46,9	42,60
92.50	5,00	50,1	45,08
88.75	11,25	56,3	39,51
85,00	15,00	54,9	45,29

Fonte: O Autor, 2018.

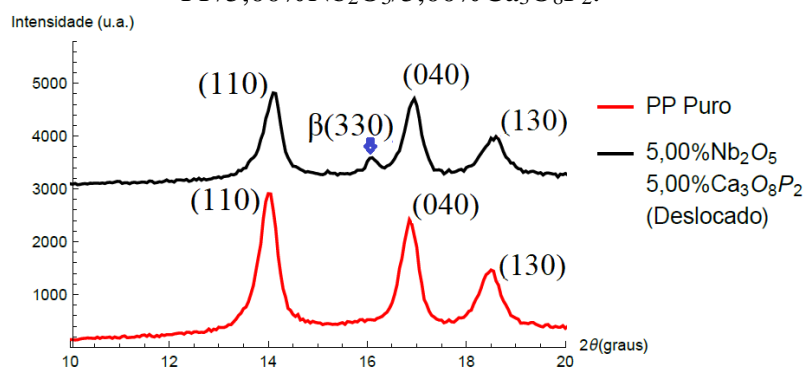
Analisando a Tabela 24 acima nota-se através dos valores de cristalinidade obtidos pela técnica de DRX, que com uso de apenas 2,50% de carga não houve um aumento no grau de cristalinidade desse compósito quando comparado ao do PP puro. Nas demais concentrações

de carga utilizadas é observado o aumento no valor desse parâmetro em comparação com o polímero.

Pode ser notado também, que houve diferenças entre os valores χ_c obtidos pelas duas diferentes técnicas adotadas. Possivelmente, essa diferença se deve não apenas aos erros inerentes das duas medições, como também pelas diferentes formas apresentadas pelas amostras analisadas e pelas diferenças existentes entre essas duas técnicas, como já mencionado na discussão sobre os valores de χ_c apresentado pelos compósitos PP/Nb₂O₅.

Difratogramas também foram obtidos para os compósitos híbridos sem a dopagem com AgNPs. Através dos difratogramas obtidos nesse trabalho, foi possível observar que ao se incorporar partículas de Nb₂O₅ e Ca₃O₈P₂ à matriz de PP, ocorrem pequenos deslocamentos dos picos cristalinos característicos da fase α do PP, indicando, portanto, que houve a manutenção dos parâmetros cristalográficos da estrutura monoclinica do polímero. Para o compósito no qual foi incorporado 5% de partículas Nb₂O₅ e 5% de Ca₃O₈P₂, entretanto, houve indícios da presença da fase cristalina β em 2θ igual a 16,1° (Figura 84), correspondente a reflexões no plano cristalino (330) (EIRAS *et al.*, 2009; CHAN *et al.*, 2012), como pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 84.

Figura 84 – Espectro de DRX para o PP e para os compósitos PP/5,00%Nb₂O₅/5,00%Ca₃O₈P₂.



Fonte: O Autor, 2018.

A Tabela 25 abaixo apresenta os valores do grau de cristalinidade dos compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂, obtidos através de DRX e através de DSC.

Tabela 25 – Grau de Cristalinidade (%) calculados por DRX e DSC para os compósitos PP/Nb₂O₅/Ca₃O₈P₂.

Composição (%)			χ_c (DRX)	χ_c (DSC)
PP	Nb ₂ O ₅	Ca ₃ O ₈ P ₂		
100,00	0,00	0,00	49,10	40,47
92,50	3,75	3,75	54,8	41,40
90,00	5,00	5,00	55,3	43,02
88,75	3,75	7,50	57,9	45,82
88,75	7,50	3,75	59,5	42,72
85,00	3,75	11,25	57,3	43,15

Fonte: O Autor, 2018.

É possível observar através dos dados obtidos por ambas as técnicas que todos os compósitos híbridos apresentaram valores mais altos de cristalinidade do que o apresentado pelo polipropileno. O valor mais alto de cristalinidade, observado pela técnica de DRX corresponde ao apresentado pelo compósito PP/7,5%Nb₂O₅/3,75%Ca₃O₈P₂. Esse resultado talvez possa ser explicado de acordo com a técnica de DRX que mostra que as partículas de Nb₂O₅ apresentam um grau de cristalinidade um pouco maior do que as partículas de Ca₃O₈P₂.

3.6 Análise Microbiológica

Realização de ensaios microbiológicos, de citotoxicidade e biocompatibilidade são etapas extremamente importantes para avaliação de possível utilização de um determinado biomaterial sintético em seres humanos.

É importante enfatizar que neste trabalho foi possível apenas a realização de testes microbiológicos. É, portanto, necessário executar outras etapas para avaliar a utilização in vivo dos materiais compósitos produzidos neste estudo.

Como descrito na Seção 2.4.6 os ensaios microbiológicos foram realizados apenas nos compósitos ternários que apresentaram melhor desempenho mecânico e no compósito híbrido que apresentou o valor mais alto de tenacidade e que foi processado posteriormente com AgNPs.

Através das medições de absorvância no tempo $t = 0$ (t_0) e no $t = 24$ (t_{24}) realizadas utilizando o método espectrométrico de placas, foi possível avaliar a ação antimicrobiana

exercida pelos compósitos selecionados, quando confrontadas com as cepas de bactéria *Escherichia coli* ATCC 25922, assim como a ação antimicrobiana exercida pelas AgNPs.

É importante salientar antes da apresentação dos resultados, que valores mais altos de absorvância indicam um maior número de bactérias no ambiente em análise.

A Tabela 26 apresenta os valores médios de absorvância obtidos no tempo $t = 0$ (t_0) e tempo $t = 24$ (t_{24}) para as amostra analisadas.

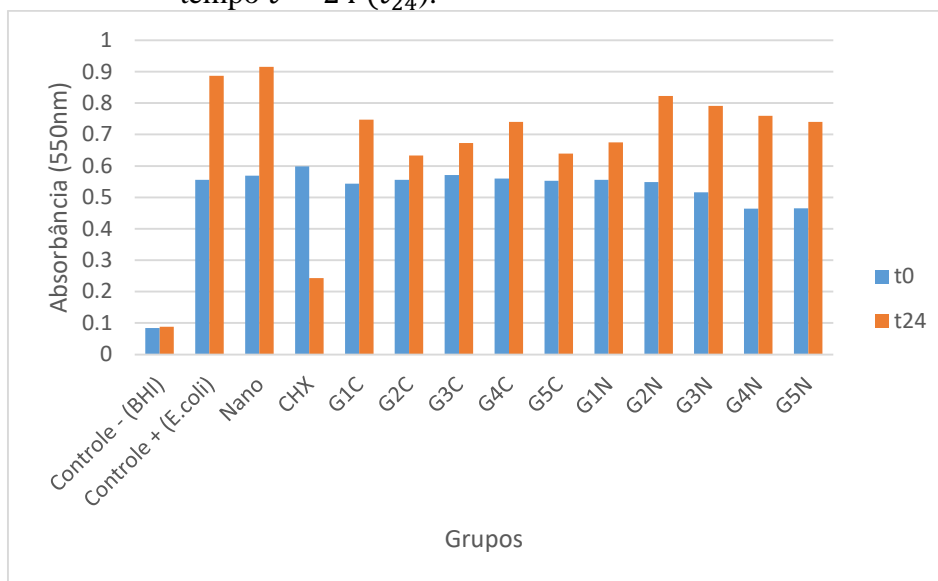
Tabela 26 – Resultados de absorvância em $t = 0$ (t_0) e em $t = 24$ (t_{24}).

	Tempo $t = 0$ (t_0)	Tempo $t = 24$ (t_{24})
Controle negativo (BHI)	0,084	0,088
Controle positivo (BHI+E.coli)	0,555	0,886
Nano (BHI+E.coli+ AgNPs)	0,569	0,916
CHX (BHI+E.coli+ Clorexidina)	0,598	0,243
G1	0,544	0,747
G2	0,556	0,633
G3	0,571	0,673
G4	0,560	0,740
G5	0,553	0,639
G1 ^N	0,556	0,675
G2 ^N	0,549	0,823
G3 ^N	0,516	0,791
G4 ^N	0,464	0,759
G5 ^N	0,465	0,739

Fonte: O Autor, 2018.

De forma a facilitar a comparação entre os valores de absorvância obtidos para o tempo $t = 0$ (t_0) e para o tempo $t = 24$ (t_{24}) para cada uma das amostras estudadas, os dados apresentados na Tabela 26 foram representados através de gráficos os quais podem ser visualizados na Figura 85.

Figura 85 – Valores de absorbância obtidos para tempo $t = 0$ (t_0) e para tempo $t = 24$ (t_{24}).



Fonte: O Autor, 2018.

Iniciando a análise da Figura 85 pelo controle negativo (BHI) é possível notar que não houve variação considerável no valor de absorbância ao comparar os dados no tempo $t = 0$ (t_0) e no tempo $t = 24$ (t_{24}). Isso já era esperado, visto que o poço de controle (branco) não possui bactérias que pudessem alterar este valor.

O poço contendo o controle positivo, ou seja, contendo a mistura de BHI e bactéria *E.coli*, entretanto, apresenta valores de absorbância bem mais expressivos no tempo $t = 24$ (t_{24}) do que no tempo $t = 0$ (t_0). Isso também era esperado, uma vez que com o passar do tempo é comum que ocorra o crescimento das bactérias presentes naquele ambiente, provocando, conseqüentemente, o aumento observado nos valores de absorbância.

Com relação ao ambiente contendo nano prata líquida + BHI + *E.coli* (representado no gráfico pelo nome Nano), era esperado que a nano prata líquida apresentasse características antibacterianas, ou seja, que freassem o crescimento das bactérias *E. coli*. Porém, como pode ser constatado, este evento não ocorreu, visto que houve um aumento considerável no valor da absorbância no tempo $t = 24$ (t_{24}). Esse resultado pode estar relacionado ao fato da ação antimicrobiana das AgNPs ser dependente do meio de estabilização utilizado, do seu meio de produção, da área superficial, do tamanho e forma apresentada pelas partículas.

Na literatura é possível encontrar trabalhos que demonstram que a geometria das AgNPs exerce efeito antibacteriano significativo quando confrontadas com as bactérias *E. coli*. Nanopartículas com geometria triangular parecem ser mais eficientes do que as que apresentam geometria esférica ou cilíndrica, como as utilizadas neste trabalho (PAL *et al.*, 2007; SHARMA

et al., 2009). Por outro lado, a concentração de AgNPs utilizada no poço em análise pode também ter sido insuficiente para impedir o crescimento das bactérias *E.coli*. Caso semelhante foi observado por Martim e Girotto (MARTIM E GIROTTO, 2015) ao analisar a influência antimicrobiana de AgNPs em contato com bactérias *E.coli*, *B. subtilis* e *S. aureus*. Os trabalhos realizados por Kim e colaboradores (KIM *et al.*, 2007) mostram que as AgNPs são promissores agentes antimicrobianos, até mesmo quando usadas em pequenas concentrações.

Analisando o poço contendo clorexidina, é possível observar que essa substância apresentou ação bactericida eficiente quando em contato com as bactérias *E. coli*, uma vez que o valor de absorvância observada no tempo $t = 24$ (t_{24}) caiu para menos da metade do valor obtido para tempo igual a $t = 0$ (t_0).

De acordo com literatura, a clorexidina mesmo quando usada em baixas concentrações é um dos agentes antibacterianos mais eficientes utilizados na odontologia, e um dos motivos que pode explicar essa eficiência é o fato dessa substância se ligar imediatamente a superfície bacteriana e modificar sua estrutura celular, de modo a causar a morte dessas bactérias (HUGO E LONGWORTH, 1964; WALTERS *et al.*, 1983). Embora a clorexidina apresente grande ação bactericida, entretanto, existem efeitos colaterais, como: alteração no paladar, coloração dos dentes, entre outros, que restringem a sua utilização em longo prazo. Dessa forma, é de grande interesse a busca por novos materiais antibacterianos que não apresentem efeitos colaterais significativos e que não impeçam a sua utilização por tempo prolongado, característica essencial para sua utilização em biomateriais aplicado como substituto ósseo.

A análise de absorvância dos poços nos quais foram mantidos os CPs: G1, G2, G3, G4 e G5 durante 24 h é considerada a análise mais importante para avaliar se os materiais analisados são capazes de liberar alguma substância que permita inibir o crescimento das bactérias *E. coli* ou até combater-las.

De acordo com a Figura 85 nenhum dos materiais testados apresentaram características antibactericidas como as observadas na clorexidina, e não foram capazes de inibir o crescimento das bactérias *E. coli*. Porém, deve ser ressaltado que o crescimento das bactérias nos poços contendo estes CPs (G1-G5) foi menos pronunciado, do que nos poços que não entraram em contato com as amostras. Esses resultados sugerem que os compósitos híbridos apresentam alguma atividade antimicrobiana.

Dentre os CPs testados (G1-G5) se destacam os do grupo 1 (G2) e os do grupo 5 (G5), pelo fato de terem se mostrado mais eficientes no controle do crescimento das bactérias *E.coli*, e isso pode ser constatado pelas menores diferenciações entre os valores de absorvância no tempo $t = 0$ (t_0) e no tempo $t = 24$ (t_{24}) encontrados. As amostras G2C, como já mencionado

representam os compósitos PP/3,75%Nb₂O₅/11,25Ca₃O₈P₂/0,040%AgNPs, ou seja, compósitos que apresentam AgNPs em pó em sua formulação e as amostras G5 representam os compósitos PP/3,75%Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂.

De acordo com a literatura as AgNPs apresentam um efeito bacteriano reconhecido, porém a sua eficiência é dependente da concentração utilizada, podendo apresentar melhores características bacterianas frente as bactérias E.coli quando utilizadas em maiores concentrações do que as adotadas neste trabalho (SONDI E SALOPEK-SONDI, 2004).

Trabalhos realizados por Lee e colaboradores demonstraram que em concentrações ideais, AgNPs incorporadas a uma matriz de poliamida, não apenas inibe o crescimento das bactérias E.coli, mas também o crescimento das bactérias p.aeruginosa (LEE *et al.*, 2007). Trabalho desenvolvido por Andrade mostra que incorporação de AgNPs a polivinilpirrolidona ou da beta-ciclodextrina ao acetato de celulose e a polisulfona deu origem a membranas com atividade antimicrobiana (ANDRADE, 2013).

Estudos realizados para a produção de produtos com matriz de poliestireno com características antimicrobianas desenvolvidos por Sá mostraram que com a utilização de 0,51% de AgNPs foi possível obter um produto com as características desejadas (SÁ, 2015).

Estudos utilizando hidroxiapatita, material semelhante às partículas Ca₃O₈P₂, dopadas com AgNPs apresentaram resultados promissores da atividade antimicrobiana revelada por esses materiais, tanto em contato com bactérias gram-positivas quanto com gram-negativas, inclusive quando confrontadas com bactérias E.coli em algumas concentrações. Melhores resultados, entretanto, foram obtidos quando esses materiais foram confrontados com bactérias P.stuartiand e C. freundii (CIOBANU, 2012).

As amostras do grupo 5 (G5) que representa os compósitos com mesma concentração de Nb₂O₅ e Ca₃O₈P₂ utilizada nas amostras G2, porém sem a presença de AgNPs apresentaram também um bom desempenho no controle do crescimento das bactérias E.coli, porém um pouco menor se comparado ao do G2.

De acordo com a literatura, partículas de Nb₂O₅ não apresentam ação antibactericida quando confrontadas com bactérias Gram-positivas em meio anaeróbio como no caso das bactérias E. coli. A ação antibactericida, entretanto, é detectada quando as partículas da carga são confrontadas com bactérias gram-negativas.

Em trabalho desenvolvido por Araújo (ARAÚJO, 2016) a ação antimicrobiana de partículas de Nb₂O₅ frente as bactérias E.coli também não foi observada, assim como também não foi observada em trabalho realizado por Berçot (BERÇOT, 2018).

Dessa forma, os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que o papel controlador do crescimento das bactérias *E. coli* observado no compósito PP/3,75Nb₂O₅/11,25%Ca₃O₈P₂, quando confrontado com essas bactérias ocorre devido à ação das partículas de Ca₃O₈P₂, que além de serem biocompatíveis apresentam também ação antibacteriana.

Com relação ao grupo das amostras submetidas à imersão em nanoprata líquida (G₁^N a G₅^N) é possível notar que os compósitos analisados não exerceram ação antimicrobiana significativa, sendo verificado inclusive que o banho favoreceu o crescimento das bactérias *E. coli*, como pode ser observado pelos maiores valores de absorbância apresentados no tempo $t = 24$ (t_{24}).

CONCLUSÃO

O uso de partículas inorgânicas de Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ simultaneamente na matriz de PP adotada, se mostrou promissora na busca pelo desenvolvimento de um novo compósito híbrido de baixo custo, com possível aplicação em implantes ósseos. O comportamento mecânico superior aos compósitos binários estudados, principalmente em relação aos maiores valores de módulo, tenacidade e resistência ao impacto foram resultados satisfatórios e promissores. O bom comportamento antibacteriano quando confrontados com bactérias E.Coli, especialmente quando dopados com AgNPs também foi satisfatório e atraente, porém é necessário enfatizar que o trabalho representa uma primeira etapa no processo de constatação da possível aplicação destes compósitos híbridos como substitutos ósseos, e conseqüentemente outros testes precisam ser realizados, incluindo testes citotóxicos e de biocompatibilidade.

O estudo dos compósitos binários PP/ Nb_2O_5 , indicaram que as partículas de Nb_2O_5 provocaram aumento na estabilidade térmica da matriz polimérica, visto que maiores valores de T_{onset} , T_{50} e $T_{\text{máx}}$ foram obtidos, principalmente quando o teor real de carga incorporado na matriz foi de 6,02 e 10,01% em massa. Através das imagens micrográficas pode ser notado que as partículas de Nb_2O_5 quando utilizadas em maior concentração (13,30% de massa real incorporada), ocorria a presença de aglomerados, o que provocou diminuição na cristalinidade da matriz de PP observada pela técnica TGA. Quando as partículas de Nb_2O_5 foram incorporadas em concentração real de carga de 10,01% os compósitos apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade em tração e flexão e maiores tenacidades do que o PP. Maiores energias de impacto foram obtidas, entretanto, para os compósitos com 2,50% de carga real incorporado, e esse fato pôde ser atribuído a detecção de uma fase β do PP, quando as partículas foram incorporadas nessa proporção.

Os compósitos binários PP/ $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ analisados evidenciaram que as partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ promoveram um aumento gradual da T_{onset} do PP em função do aumento da concentração da carga na matriz. Não foi observado, entretanto mudanças consideráveis na $T_{\text{máx}}$ do polímero ao se inserir essa carga. A presença desse particulado provocou, de uma forma geral, aumento na cristalinidade do polímero que puderam ser evidenciadas pelas técnicas de DSC e DRX. De acordo com as micrografias foi observada a formação de microvazios em concentrações maiores de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e a adesão interfacial das partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ parecia ser menor do que a observada pelas partículas de Nb_2O_5 no compósito PP/ Nb_2O_5 . Apenas na concentração de 1,70% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ realmente incorporado, foi evidenciado o aumento no

módulo em tração do PP, porém foi observado aumento do módulo de elasticidade em flexão do PP quando os teores de carga real incorporadas na matriz foram de 10,30% e 14,98% em massa. Foi observado um aumento considerável da tenacidade da matriz polimérica quando utilizado a concentração de 14,98% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, porém esse aumento foi acompanhado de uma grande redução do módulo de elasticidade em tração do PP. As partículas de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ promoveram uma tendência ao aumento da resistência ao impacto do PP.

Os corpos de prova dos compósitos híbridos PP/ Nb_2O_5 / $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, analisados, indicaram que as partículas de Nb_2O_5 e $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$, quando utilizadas simultaneamente na matriz de PP provocaram aumento na estabilidade térmica da matriz polimérica e na temperatura na qual a sua taxa de degradação é máxima, visto que maiores valores de T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ foram obtidos. Através das imagens micrográficas pode ser notado que ocorria a presença de aglomerados e regiões de microvazios. Os compósitos híbridos produzidos, apresentaram maiores valores de χ_c em comparação ao PP, com destaque para o compósito formulado com 3,75% Nb_2O_5 e 7,5% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Os compósitos processados com 3,75% de Nb_2O_5 e com 3,75% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e os compósitos processados com 3,75% de Nb_2O_5 e 11,25% de $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ se destacaram em relação aos demais compósitos híbridos e binários produzidos no que diz respeito as propriedades mecânicas, pois apresentaram maiores valores de módulo e maiores tenacidades. Maiores energias de impacto e melhor ação antibacteriana também foram obtidas para os compósitos PP/3,75% Nb_2O_5 /11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

A ação antibacteriana das partículas de AgNPs quando confrontadas com as bactérias E.Coli também pôde ser analisada ao serem incorporadas ao compósito híbrido PP/3,75% Nb_2O_5 /11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ e comparadas com outros compósitos híbridos não dopados com AgNPs. Os resultados demonstraram que maior ação antibacteriana foi observada para o composto híbrido que possui AgNPs em sua formulação.

Desta forma, os compósitos híbridos PP/3,75% Nb_2O_5 /11,25% $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$ dopados com AgNPs foram considerados dentre todos os compósitos analisados, como melhor alternativa para possível utilização como substitutos ósseos e que devem ser estudados e analisados por outras técnicas mais profundamente.

REFERÊNCIAS

AURORE, Valerie *et al.* Silver-nanoparticles increase bactericidal activity and radical oxygen responses against bacterial pathogens in human osteoclasts. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 14, n. 2, p. 601-607, 2018.

ACOSTA-TORRES, Laura Susana *et al.* Cytocompatible antifungal acrylic resin containing silver nanoparticles for dentures. International journal of nanomedicine, v. 7, p. 4777, 2012.

AHAMAD, Abdul *et al.* Preparation and characterization of polypropylene nanocomposites filled with nano calcium phosphate. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 51, n. 8, p. 786-790, 2012.

AKIL, H. Md *et al.* Effect of various coupling agents on properties of alumina-filled PP composites. Journal of reinforced plastics and composites, v. 25, n. 7, p. 745-759, 2006.

ALMEIDA, Renata dos Santos. Avaliação da implantação de grânulos de β -TCP associado ou não à biovidro fosfatado para regeneração de defeito ósseo. 2013. 82f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia, 2013.

ALVES, Amanda Maciel *et al.* Influência do processamento e da alumina sintetizada em laboratório nas propriedades do polipropileno. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 3, 2016.

ANDRADE, Patrícia Fernanda. Preparação e caracterização de nanopartículas de prata e de nanocompósitos poliméricos antimicrobianos. 2013. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

ARAÚJO, T. L. Estudo do Efeito da Radiação Gama em Compósitos de Poli(Cloreto de Vinila) e Pentóxido de Níbio. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

BARBANTI, Samuel H. *et al.* Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. Polímeros, vol.15, n.1, p.13-21, 2005.

BARBOSA, Darceny Zanetta; DUARTE, Luciana Goulart; GOMIDE, Henner Alberto. Reações teciduais ao implante de corpos de Níbio. Estudo histológico em ratos. Rev. ABO nac, v. 10, n. 3, p. 160-164, 2002.

BARTCZAK, Z. *et al.* Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. Polymer, v. 40, n. 9, p. 2347-2365, 1999.

BECKER, William *et al.* Dental implants in an aged population: evaluation of periodontal health, bone loss, implant survival, and quality of life. Clinical implant dentistry and related research, v. 18, n. 3, p. 473-479, 2016.

BENSON, Jim. Elemental carbon as a biomaterial. Journal of Biomedical Materials Research, v. 5, n. 6, p. 41-47, 1971.

BEYTH, Nurit et al. Antimicrobial nanoparticles in restorative composites. In: Subramani, K.; AHMED, W. (eds.) Emerging Nanotechnologies in Dentistry. 2nd ed. Elsevier, 2018. p. 41-58.

BOANINI, E.; GAZZANO, M.; BIGI, A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. Acta biomaterialia, v. 6, n. 6, p. 1882-1894, 2010.

BONNER, M. *et al.* Hydroxyapatite/polypropylene composite: a novel bone substitute material. Journal of materials science letters, v. 20, n. 22, p. 2049-2051, 2001.

BOUKRIBA, M.; SEDIRI, F. Hydrothermal synthesis and characterization of poly (paraphenylenediamine)/Nb₂O₅ core-shell composite. Ceramics International, v. 40, n. 6, p. 8499-8505, 2014.

BRAGA, Valdeilson Souza. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, 2007.

BRALEY, Silas. The silicones as tools in biological engineering. In: Stark, L.; Agarwal, G. (eds). Biomaterials. Boston, MA: Springer, 1965. p. 67-89.

BRÅNEMARK, P. I. *et al.* Regeneration of bone marrow. Cells Tissues Organs, v. 59, n. 1-2, p. 1-46, 1964.6.

BRÅNEMARK, P.-I. *et al.* Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. Experimental studies. Scandinavian journal of plastic and reconstructive surgery, v. 3, n. 2, p. 81-100, 1969.

BRONZINO, Joseph D.; WONG, Joyce Y.; PETERSON, Donald R. Biomaterials: principles and Practices. CRC Press, 2012.

CALLISTER, W. D. Engenharia dos materiais: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ALIBABA. Niobium oxide powder (Nb₂O₅). Disponível em: <<https://spanish.alibaba.com/product-detail/best17y-niobium-oxide-price-60052601532.html?spm=a2700.8699010.normalList.82.13dc1a8elwBfJt>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

CHAN, Chi-Ming *et al.* Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, v. 43, n. 10, p. 2981-2992, 2002.

CHEN, Kuo-Yu *et al.* Reconstruction of calvarial defect using a tricalcium phosphate-oligomeric proanthocyanidins cross-linked gelatin composite. Biomaterials, v. 30, n. 9, p. 1682-1688, 2009.

CHENG, Zhi Hua *et al.* FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 94, n. 10, p. 1501-1505, 1998.

CHO, J.; JOSHI, M. S.; SUN, C. T. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. Composites Science and Technology, v. 66, n. 13, p. 1941-1952, 2006.

CIOBANU, Carmen Steluta *et al.* Antibacterial activity of silver-doped hydroxyapatite nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. Nanoscale Research Letters, v. 7, n. 1, p. 324, 2012.

COUTINHO, Fernanda M. B. *et al.* Análise do Comportamento Mecânico e Reológico de Misturas à Base de Polipropileno e Carbonato de Cálcio. In: **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 8., 2005, Águas de Lindóia. Anais do 8o Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005.

COX, H. L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British journal of applied physics, v. 3, n. 3, p. 72, 1952.

DA SILVA, Cilene Labre Alves *et al.* Caracterização microestrutural do compósito hidroxiapatita bovina-biovidro. Ciência e Tecnologia, p. 8, 2011.

DE CARVALHO, Gil; FROLLINI, Elisabete. Lignina em Espumas Fenólicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.

DE CARVALHO, Giovanna MX *et al.* Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 98, 2007.

DOROZHKIN, Sergey V. Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials. Journal of Materials Science, v. 44, n. 9, p. 2343-2387, 2009.

DRISKELL, T. D. *et al.* Calcium phosphate resorbable ceramics-potential alternative to bone grafting. Journal of Dental Research, v. 52, p. 123, 1973.

DUBNIKOVA, I. L.; OSHMYAN, V. G.; GORENBERG, A. Ya. Mechanisms of particulate filled polypropylene finite plastic deformation and fracture. Journal of materials science, v. 32, n. 6, p. 1613-1622, 1997.

EIRAS, Daniel; PESSAN, Luiz Antonio. Influence of calcium carbonate nanoparticles on the crystallization of polypropylene. Materials Research, v. 12, n. 4, p. 523-527, 2009.

ELLIS, Edward; SINN, Douglas P. Use of homologous bone in maxillofacial surgery. Journal of oral and maxillofacial surgery, v. 51, n. 11, p. 1181-1193, 1993.

FERMINO, Danilo Marin. Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de hmspp (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

FOOK, A. C. B. M.; APARECIDA, AHii; FOOK, MVLi. Desenvolvimento de biocerâmicas porosas de hidroxiapatita para utilização como scaffolds para regeneração óssea. Matéria (Rio de Janeiro), p. 392-399, 2010.

FU, Shao-Yun *et al.* Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. Composites Part B: Engineering, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

GAO, T. J. *et al.* Microscopic evaluation of bone-implant contact between hydroxyapatite, bioactive glass and tricalcium phosphate implanted in sheep diaphyseal defects. Biomaterials, v. 16, n. 15, p. 1175-1179, 1995.

GIROTO, Adilson. Compósitos de polipropileno reforçados com partículas de quartzo: efeito de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas. 2016. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

GRAÇA, M. P. F. *et al.* Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol–gel–Structure, morphology and dielectric properties. Journal of Alloys and Compounds, v. 553, p. 177-182, 2013.

GRANT, Francis C.; NORCROSS, Nathan C. Repair of cranial defects by cranioplasty. Annals of surgery, v. 110, n. 4, p. 488, 1939.

GRECO, Roberto *et al.* Isotactic polypropylene: An attempt to correlate crystallization conditions, superreticular structure, and impact properties. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, v. 9, n. 2, p. 91-95, 1988.

GOMMERS, B.; VERPOEST, I.; VAN HOUTTE, P. Modelling the elastic properties of knitted-fabric-reinforced composites. Composites Science and Technology, v. 56, n. 6, p. 685-694, 1996.

GUASTALDI, Antonio Carlos; APARECIDA, Anahi Herrera. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. Química nova, p. 1352-1358, 2010.

GUTIERRES, M.; LOPES, M. A.; HUSSAIN, N. S.; CABRAL, A. T.; ALMEIDA, L.; SANTOS, J. D. Substitutos Ósseos: conceitos gerais e estado actual. Arquivos de medicina, v. 19, n. 4, p. 153-162, 2005.

HAYASHI, K. *et al.* Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials. Journal of biomedical materials research, v. 23, n. 11, p. 1247-1259, 1989.

HEIN, Aung Thu *et al.* Analysis of osteogenic potential on 3mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals and two different niobium oxide containing zirconia ceramics. The journal of advanced prosthodontics, v. 10, n. 2, p. 147-154, 2018.

HENCH, L. L.; WILSON, June. Bioactive materials. MRS Online Proceedings Library Archive, v. 55, 1985.

HENCH, L. Larry; WILSON, June. Surface-active biomaterials. Science, v. 226, n. 4675, p. 630-636, 1984.

HENCH, Larry L.; POLAK, Julia M. Third-generation biomedical materials. Science, v. 295, n. 5557, p. 1014-1017, 2002.

HENCH, Larry Leroy *et al.* Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. Journal of biomedical materials research, v. 5, n. 6, p. 117-141, 1971.

HIGASHI, Shoichiro *et al.* Polymer-hydroxyapatite composites for biodegradable bone fillers. Biomaterials, v. 7, n. 3, p. 183-187, 1986.

HIKITA, Atsuhiko *et al.* Bone regenerative medicine in oral and maxillofacial region using a three-dimensional printer. Tissue Engineering Part A, v. 23, n. 11-12, p. 515-521, 2017.

HUBBARD, WILLIAM. Physiological calcium phosphate as orthopedic implant material. Diss. Abstr. Int., v. 35, p. 1683B, 1974.

HUGO, W. B.; LONGWORTH, A. R. Some aspects of the mode of action of chlorhexidine. Journal of Pharmacy and Pharmacology, v. 16, n. 10, p. 655-662, 1964.

IGNJATOVIĆ, Nenad *et al.* Synthesis and properties of hydroxyapatite/poly-L-lactide composite biomaterials. Biomaterials, v. 20, n. 9, p. 809-816, 1999.

IKEYA, Tomohiko; SENNA, Mamoru. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. Journal of non-crystalline solids, v. 105, n. 3, p. 243-250, 1988.

INZANA, Jason A. *et al.* 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration. Biomaterials, v. 35, n. 13, p. 4026-4034, 2014.

JORGE, Fábio E.; NEVES, Márcia Angélica FS. Comparação entre técnicas simples e a análise de espectroscopia no infravermelho na caracterização de polímeros recicláveis. Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia, v. 8, n. 1, p. 47, 2016.

KHANAM, P. Noorunnisa; ALMAADEED, Mariam Al Ali. Processing and characterization of polyethylene-based composites. Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, v. 1, n. 2, p. 63-79, 2015.

KIKUCHI, Masanori *et al.* Development of guided bone regeneration membrane composed of β -tricalcium phosphate and poly (L-lactide-co-glycolide-co- ϵ -caprolactone) composites. Biomaterials, v. 25, n. 28, p. 5979-5986, 2004.

KIM, G.-M.; MICHLER, G. H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology. Polymer, v. 39, n. 23, p. 5689-5697, 1998.

KIM, Jun Sung *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 3, n. 1, p. 95-101, 2007.

KOTANI, S. *et al.* Bone bonding mechanism of β -tricalcium phosphate. Journal of biomedical materials research, v. 25, n. 10, p. 1303-1315, 1991.

KOTRESH, S. *et al.* Polyaniline niobium pentoxide composite as humidity sensor at room temperature. Adv. Mater. Lett., v. 6, n. 7, p. 641-645, 2015.

KOWALEWSKI, T.; GALESKI, A. Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene. Journal of applied polymer science, v. 32, n. 1, p. 2919-2934, 1986.

LAMBERT, R.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. Biomateriais; fundamento e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

LANDEL, Robert F.; NIELSEN, Lawrence E. Mechanical properties of polymers and composites. CRC press, 1993.

LAURA, D. M. *et al.* Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. Polymer, v. 43, n. 17, p. 4673-4687, 2002.

LAURENCIN, C. T.; KHAN, Y. Bone grafts and bone graft substitutes: a brief history. Bone graft substitutes. Bridfeport, NJ: ASTM International, 2003.

LEE, Seung Yun *et al.* Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties. Polymers for Advanced Technologies, v. 18, n. 7, p. 562-568, 2007.

LEITUNE, Vicente Castelo Branco *et al.* Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. Journal of dentistry, v. 41, n. 2, p. 106-113, 2013.

LEITUNE, Vicente Castelo Branco. Pentóxido de nióbio como carga para materiais de base polimérica para uso odontológico. 2012. Tese (Doutorado em Odontologia) - . Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

LEKHOLM, U.; ZARB, G. Patient selection and preparation. In: BRANEMARK, P. I.; ZARB, G.; ALBREKTSSON, T. (eds.) Tissue-integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry. Chicago: Quintessence; 1985. p. 199-209.

LENDLEIN, Andreas; LANGER, Robert. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. Science, v. 296, n. 5573, p. 1673-1676, 2002.

LEVITT, Stephen R. *et al.* Forming method for apatite prostheses. Journal of biomedical materials research, v. 3, n. 4, p. 683-684, 1969.

LI, Bo; LI, Runlai; XIE, Yongxin. Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. Journal of materials science, v. 52, n. 5, p. 2524-2533, 2017.

LIMA, Antônio Bastos Torres. Aplicações de cargas minerais em polímeros. 2007. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 2007.

LIN, Yong *et al.* High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism. Macromolecules, v. 41, n. 23, p. 9204-9213, 2008.

LIU, Y.; WANG, M. Fabrication and characteristics of hydroxyapatite reinforced polypropylene as a bone analogue biomaterial. Journal of Applied Polymer Science, v. 106, n. 4, p. 2780-2790, 2007.

LU, Haiping *et al.* Biomaterials with antibacterial and osteoinductive properties to repair infected bone defects. International journal of molecular sciences, v. 17, n. 3, p. 334, 2016.

MADELUNG, O. Semiconductors: Physics of non-tetrahedrally bonded binary, compound III/17g. Berlin: Springer, 1984. . (Landolt-Bornsten- LB New Series)

MAI, Kancheng *et al.* Mechanical properties and fracture morphology of Al (OH) 3/polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid. Journal of applied polymer science, v. 80, n. 13, p. 2617-2623, 2001.

MARAMBIO-JONES, Catalina; HOEK, Eric MV. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. Journal of Nanoparticle Research, v. 12, n. 5, p. 1531-1551, 2010.

MASCHIO, Leandro José; PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes; DA SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. Carbohydrate polymers, v. 89, n. 3, p. 992-996, 2012.

MAURER, F. H. J. *et al.* Analysis of polymer-filler interaction in filled polyethylene. Progress in science and engineering of composites. ICCM-IV, Tokyo, p. 803-809, 1982.

MEHAR, Amit Kumar; KOTNI, Sreekanth. Development and Machining Analysis of Hydroxyapatite and Polypropylene Composite for Biomedical Applications. Development, v. 5, n. 10, 2018.

MORONES, Jose Ruben *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, v. 16, n. 10, p. 2346, 2005.

MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. Development of nanocomposites for bone grafting. Composites science and technology, v. 65, n. 15-16, p. 2385-2406, 2005.

NAITO, Makio *et al.* (Ed.). Nanoparticle technology handbook. Elsevier, 2018.

NANDI, S. K. *et al.* Orthopaedic applications of bone graft & graft substitutes: a review. Indian J Med Res, v. 132, n. 1, p. 15-30, 2010.

NAVARRO, R. F. Fundamentos de reologia de polímeros. Caxias do Sul: EDUCS, 1997.

NERY, E. B. *et al.* Bioceramic implants in surgically produced infrabony defects. Journal of periodontology, v. 46, n. 6, p. 328-347, 1975.

NING, C. Y.; ZHOU, Lei; TAN, G. X. Fourth-generation biomedical materials. Materials Today, v. 19, n. 1, p. 2-3, 2016.

OGOSE, Akira *et al.* Comparison of hydroxyapatite and beta tricalcium phosphate as bone substitutes after excision of bone tumors. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, v. 72, n. 1, p. 94-101, 2005.

OKAZAKI, M.; SATO, M. Computer graphics of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate. Biomaterials, v. 11, n. 8, p. 573-578, 1990.

OLIVEIRA, Luciana Soares de Andrade Freitas *et al.* Biomateriais com aplicação na regeneração óssea—método de análise e perspectivas futuras. Revista de Ciências Médicas e biológicas, v. 9, n. 1, p. 37-44, 2010.

OTHMAN, N.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 8, p. 1761-1774, 2006.

PAL, Sukdeb; TAK, Yu Kyung; SONG, Joon Myong. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. Applied and environmental microbiology, v. 73, n. 6, p. 1712-1720, 2007.

PANKRATIEV, Boris E. Dead bone grafts to repair skull defects. Annals of surgery, v. 97, n. 3, p. 321, 1933.

PELTONIEMI, Hilikka *et al.* The use of bioabsorbable osteofixation devices in craniomaxillofacial surgery. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology, v. 94, n. 1, p. 5-14, 2002.

PENA, J.; VALLET-REGI, M. Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique. Journal of the European Ceramic Society, v. 23, n. 10, p. 1687-1696, 2003.

PEREIRA, Bruno Leandro. Avaliação das propriedades mecânicas e da adesão de filmes de óxidos obtidos por anodização em substrato de nióbio. 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEREZ, Roman A. *et al.* Naturally and synthetic smart composite biomaterials for tissue regeneration. Advanced drug delivery reviews, v. 65, n. 4, p. 471-496, 2013.

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa CK; MORAES, Ângela M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. Química nova, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PRADO, Alexandre GS *et al.* Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 237, n. 1-2, p. 115-119, 2005.

PROUBASTA, I. Fundamentos de biomecánica y biomateriales. Madrid: Ergon, 1999.

RABELLO, Marcelo Silveira. Aditivos de Polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2000.

RAMAY, Hassna RR; ZHANG, M. Biphasic calcium phosphate nanocomposite porous scaffolds for load-bearing bone tissue engineering. Biomaterials, v. 25, n. 21, p. 5171-5180, 2004.

RAMAKRISHNA, S. *et al.* Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. Composites science and technology, v. 61, n. 9, p. 1189-1224, 2001.

RAMÍREZ, C. *et al.* Mechanical, thermal, rheological and morphological behaviour of irradiated PP/HA composites. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 236, n. 1-4, p. 531-535, 2005.

RATNER, Buddy D. Biomaterials science: an interdisciplinary endeavor. In: _____. Biomaterials science. 1996. p. 1-8.

RATNER, Buddy D. *et al.* Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. Elsevier, 2004.

RAVIKIRAN, Y. T. *et al.* Synthesis, characterization and low frequency AC conduction of polyaniline/niobium pentoxide composites. Synthetic Metals, v. 156, n. 16-17, p. 1139-1147, 2006.

RAYNAUD, S. *et al.* Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. Biomaterials, v. 23, n. 4, p. 1065-1072, 2002.

REZWAN, Kurosh *et al.* Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials, v. 27, n. 18, p. 3413-3431, 2006.

RIBEIRO, Christiane. Processamento e caracterização de cerâmicas à base de hidroxiapatita e fosfato-tricálcico. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RIBEIRO, Marta *et al.* Antibacterial silk fibroin/nanohydroxyapatite hydrogels with silver and gold nanoparticles for bone regeneration. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 13, n. 1, p. 231-239, 2017.

RYAN, Thomas A. Minitab student handbook. 1976.

SÁ, Estela Mary Fernandes de *et al.* Síntese de nanopartículas de prata para obtenção de nanocompósito e avaliação da atividade bactericida em poliestireno expansível. 2015.

SANTOS, M. H. *et al.* Biocompatibility evaluation of hydroxyapatite/collagen nanocomposites doped with Zn²⁺. Biomedical Materials, v. 2, n. 2, p. 135, 2007.

SHANKAR, Shiv; OUN, Ahmed A.; RHIM, Jong-Whan. Preparation of antimicrobial hybrid nano-materials using regenerated cellulose and metallic nanoparticles. International journal of biological macromolecules, v. 107, p. 17-27, 2018.

SHARMA, Virender K.; YNGARD, Ria A.; LIN, Yekaterina. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in colloid and interface science, v. 145, n. 1-2, p. 83-96, 2009.

SINHORETI, Mário Alexandre Coelho; VITTI, Rafael Pino; CORRER-SOBRINHO, Lourenço. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas, v. 67, n. 4, p. 256-261, 2013.

SODAGAR, Ahmad *et al.* Evaluation of the antibacterial activity of a conventional orthodontic composite containing silver/hydroxyapatite nanoparticles. Progress in orthodontics, v. 17, n. 1, p. 40, 2016.

SONDI, Ivan; SALOPEK-SONDI, Branka. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. Journal of colloid and interface science, v. 275, n. 1, p. 177-182, 2004.

SOUZA, Leonardo Rodrigues de *et al.* Análise bidimensional de tensões em implante de nióbio e titânio pelo método dos elementos finitos. 2006.

SOUZA, Danilo de *et al.* Uso do pentóxido de nióbio para aplicação como substrato de antenas de microfita. 2015.

SUETSUGU, Y. *et al.* An experimental technique for characterizing dispersion in compounds of particulates in thermoplastics using small-angle light scattering. Colloid and Polymer Science, v. 268, n. 2, p. 118-131, 1990.

TADJOEDIN, E. S. *et al.* Deproteinized cancellous bovine bone (Bio-Oss®) as bone substitute for sinus floor elevation: A retrospective, histomorphometrical study of five cases. Journal of clinical periodontology, v. 30, n. 3, p. 261-270, 2003.

TEIXEIRA, Leonardo Jorge Carvalho. Potencial osteocondutor de grânulos de hidroxiapatita em defeitos críticos na calvária de ratos. 2009.

THIO, Y. S. *et al.* Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles. Polymer, v. 43, n. 13, p. 3661-3674, 2002.

THIO, Y. S.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles. Polymer, v. 45, n. 10, p. 3139-3147, 2004.

TORRES, Carlos Rocha Gomes *et al.* Agentes antimicrobianos e seu potencial de uso na Odontologia. Brazilian Dental Science, v. 3, n. 2, 2010.

TIAN, Huayu *et al.* Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application. Progress in Polymer Science, v. 37, n. 2, p. 237-280, 2012.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb₂O₅. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

VALLET-REGI, Maria; GONZÁLEZ-CALBET, José María. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Progress in solid state chemistry, v. 32, n. 1-2, p. 1-31, 2004.

WALTERS, T. H.; FURR, J. R.; RUSSELL, A. D. Antifungal action of chlorhexidine. Microbios, v. 38, n. 153-154, p. 195-204, 1983.

WANG, M.; BONFIELD, W. Chemically coupled hydroxyapatite–polyethylene composites: structure and properties. Biomaterials, v. 22, n. 11, p. 1311-1320, 2001.

WAN, Weitao *et al.* Effects of nanoparticle treatment on the crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 102, n. 4, p. 3480-3488, 2006.

WANG, Min. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. Biomaterials, v. 24, n. 13, p. 2133-2151, 2003.

WANG, Xin *et al.* 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. Composites Part B: Engineering, v. 110, p. 442-458, 2017.

WEI, Guobao; MA, Peter X. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials, v. 25, n. 19, p. 4749-4757, 2004.

WILLIAMS, D. F. Biomaterials and biocompatibility: an introduction. In: _____. Fundamental aspects of biocompatibility, v. 1, p. 2-3, 1981.

WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam 1987.

WOLFRAM, S. The MATHEMATICA® book, Cambridge University Press, v. 4, 1999.

WORTH, Andrew *et al.* The evaluation of processed cancellous bovine bone as a bone graft substitute. Clinical oral implants research, v. 16, n. 3, p. 379-386, 2005.

YONEDA, Masahiro *et al.* Repair of an intercalated long bone defect with a synthetic biodegradable bone-inducing implant. Biomaterials, v. 26, n. 25, p. 5145-5152, 2005.

ZARPELON, Fabiana. Preparação, caracterização e aplicação de filmes finos de PAH/PAA com nanopartículas de prata no tratamento microbiológico de efluentes industriais para reuso. 2014.

ZEBARJAD, Seyed Mojtaba *et al.* Investigation of deformation mechanism in polypropylene/glass fiber composite. Journal of applied polymer science, v. 87, n. 13, p. 2171-2176, 2003.

ZHAO, Lingzhou *et al.* Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. Biomaterials, v. 32, n. 24, p. 5706-5716, 2011.

ZUIDERDUIN, W. C. J. *et al.* Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. Polymer, v. 44, n. 1, p. 261-275, 2003.