



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Carlos Jorge Berçot

**Efeito da adição de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio  
nas propriedades do polipropileno**

Nova Friburgo

2018

Carlos Jorge Berçot

**Efeito da adição de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio nas propriedades do polipropileno**

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.

Orientadora: Profa.Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2018

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

B485 Berçot, Carlos Jorge.  
Avaliação do efeito da adição de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio nas propriedades do polipropileno / Carlos Jorge Berçot. - 2018.  
105 f. : il.

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

1. Compositos poliméricos – Teses. 2. Polipropileno – Teses. 3. Polímeros – Misturas – Teses. 4. Nióbio – Teses. 5. Fosfato de cálcio – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.1:531.4-36

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

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

---

Carlos Jorge Berçot

---

Data

Carlos Jorge Berçot

**Avaliação do efeito da adição de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio nas propriedades do polipropileno**

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 16 de fevereiro de 2018.

Banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Calixto de Andrade  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Alex da Silva Sirqueira  
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

Nova Friburgo

2018

## DEDICATÓRIA

À minha família, amigos e ao Brasil.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao criador por ter me dado a vida e a capacidade de desenvolver esse trabalho.

A minha família por total apoio, carinho e amor.

Ao IMA e seus funcionários, ao Júlio e a Juliana, que também me ajudaram com a realização de ensaios.

Ao CETEM e seus funcionários, ao professor Bertolino, por ter disponibilizado a realização dos ensaios de Mev.

A UFF e seus funcionários, ao professor Helvécio e a Letícia por terem ajudado com a realização dos ensaios microbianos.

A todas as pessoas do IPRJ, colegas, funcionários e professores.

Em especial a professora Mônica pela atenção ao meu trabalho, por ter doado parte dos materiais utilizados e por ter disponibilizado o laboratório de Biomateriais para realização de alguns ensaios.

Ao Jorge, ao Carlos Ivan, a Nancy e a Verônica e aos demais integrantes do TecPol por terem me ajudado nessa caminhada.

A minha Orientadora, pela paciência e ajuda, e enorme entrega ao Instituto Politécnico para o seu crescimento.

Combati o bom combate, acabei a minha carreira, guardei a fé.

*Timóteo II,4:7.*

## RESUMO

BERÇOT, Carlos Jorge. Efeito da adição de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio nas propriedades do polipropileno. 2018. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Ano.2018.

Compósitos poliméricos carregados com partículas inorgânicas, que de uma forma geral, apresentam altas temperaturas de fusão, dureza elevada e bioinércia têm despertado grande interesse dos centros de pesquisa e indústrias, devido ao grande potencial de inovação tecnológica que essa combinação de materiais apresenta. Dentro desse contexto, estudos visando a obtenção de materiais com maior valor agregado a base de óxido de nióbio têm sido incentivados, uma vez que o Brasil é detentor de mais de 90% das reservas mundiais do minério do elemento. Com essa finalidade, compósitos de polipropileno carregados com óxido de nióbio foram desenvolvidos, por duas rotas de processamento diferentes, de forma a vislumbrar possíveis aplicações para esses materiais. Os resultados obtidos em geral demonstraram que o óxido de nióbio promoveu aumento da resistência mecânica, do módulo de elasticidade e da tenacidade em tração do polipropileno. A resistência ao impacto do polipropileno, entretanto, não sofreu alterações significativas nas condições utilizadas. A carga inorgânica promoveu também o aumento da estabilidade térmica do polímero. Essas características sugerem possíveis aplicações no mercado automotivo, de construção civil, de embalagens para a indústria microeletrônica, biomateriais, entre outras. Como os compósitos obtidos apresentaram rigidez elevada e um grande alongamento na ruptura, compósitos híbridos de polipropileno carregados com óxido de nióbio e fosfato de cálcio foram também desenvolvidos, visando aplicações na área de biomateriais. A adição do óxido de nióbio tem como objetivo promover o aumento da tenacidade dos compósitos. Por outro lado, o fosfato de cálcio atuaria promovendo a biocompatibilidade dos compósitos com o corpo humano. Os resultados obtidos mostraram que a adição do fosfato de cálcio aos compósitos de polipropileno carregados com óxido de nióbio não alterou de forma significativa as propriedades em tração, mas causou redução considerável do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto. As propriedades térmicas não foram significativamente alteradas. Os compósitos obtidos não apresentaram a formação de biofilmes na superfície das amostras. Apesar de não funcionarem como agentes bactericidas, os materiais obtidos têm possibilidade de serem utilizados como biomateriais, em substitutos de ossos, implantes dentários, entre outros.

Palavras chave: Polipropileno. Óxido de nióbio. Fosfato de cálcio.

## ABSTRACT

BERÇOT, Carlos Jorge. The Effect of Addition of Niobium Pentoxide and Calcium Phosphate on the Properties of Polypropylene. 2018. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Ano.2018.

Polymeric composites filled with inorganic particles, which generally have high melting temperatures, high hardness and biological inertia, have attracted great interest from research centers and industries, due to the great potential of technological innovation that this combination of materials presents. It is within this context, that studies aiming at obtaining materials with higher added value based on niobium oxide have been encouraged, since Brazil holds more than 90% of the world's reserves of this element. In this work, polypropylene composites filled with niobium oxide were developed in order to find new applications for these materials. The results showed that the niobium oxide promoted an increase in tensile strength, modulus of elasticity and toughness of the polypropylene. The impact strength of polypropylene, however, did not change significantly under the experimental conditions used. The inorganic filler also promoted the thermal stability of the polymer. These characteristics suggest possible applications in the automotive, civil construction, microelectronics packaging industry, biomaterials, among others. As the composites obtained showed high stiffness and an elevated elongation at break, the development of polypropylene hybrid composites filled with niobium oxide and calcium phosphate were also developed, aiming applications in the area of biomaterials. The addition of niobium oxide to the polypropylene filled with phosphate carbonate composites aims to increase the toughness of these materials for applications in biomaterials, such as bone substitutes, dental implants, among others. On the other hand, calcium phosphate may promote the biocompatibility of niobium oxide composites with the human body. The results obtained showed that the addition of calcium phosphate to the polypropylene composites with filled niobium oxide did not significantly modify the tensile properties, but caused a considerable reduction of the elongation at break and the impact strength. The thermal properties were not significantly altered. The composites obtained did not present the formation of biofilms on the surface of the samples. The obtained materials have the possibility of being used as biomaterials, if a antibacterial agent is added to the composites.

Keywords: Polypropylene. Niobium oxide. Calcium phosphate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de nióbio no mundo.....	21
Figura 2 - Avaliação da ação antibacteriana das amostras.....	44
Figura 3 - Placa com os discos, o meio de cultivo e as bactérias.....	46
Figura 4 - Placas com os discos e a solução de cristal violeta 0,1% nos poços.....	47
Figura 5 - Espectrofotômetro com a placa de ELISA e as amostras.....	48
Figura 6 - Granulometria do pentóxido de nióbio.....	50
Figura 7 - Termograma (TGA) do PP puro processado Fonte: O autor, 2017. ....	54
Figura 8 - Termograma (TGA) do PP/10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	54
Figura 9 - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC amostra 1- PP puro processado .....	56
Figura 10 - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC amostra 4- PP/10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	57
Figura 11 - Módulo elástico do polipropileno e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	60
Figura 12- Tensão de escoamento do polipropileno e dos compósitos .....	61
Figura 13 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidos através da primeira rota de processamento.....	62
Figura 14 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS (Aumento de 300x).....	64
Figura 15 - Módulo elástico das amostras submetidas a segunda rota de processamento .....	67
Figura 16 - Tensão de escoamento das amostras submetidas a segunda rota de processamento .....	67
Figura 17 - Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
Figura 18 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Aumento de 300x).....	71
Figura 19 - Módulo elástico dos compósitos híbridos .....	75
Figura 20 - Tensão de escoamento dos compósitos híbridos.....	76

Figura 21-Resistência ao Impacto do PP e dos compósitos híbridos .....	77
Figura 22 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS (Aumento 300X) .....	78
Figura 23 - Curva de viscosidade das amostras de PP e dos compósitos .....	79
Figura 24 - Avaliação de possível contaminação das amostras por bactérias durante o processamento.....	81
Figura 25 - Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais em estudo .....	82
Figura 26 - Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais produzidos quando confrontadas com a bactéria Streptococcus mutans.....	83
Figura 27 - Avaliação da formação de biofilmes nas amostras pelo método de coloração gram e posterior medição de absorbância no espectrofotômetro (C-controle) .....	84
Figura 28 - Avaliação da ação antimicrobiana do pentóxido de nióbio (Amostra X)..	86
Figura 29 - Avaliação da ação antimicrobiana do fosfato de cálcio (Amostra y) .....	86
Figura 30- Análise de TGA- Amostra 1 .....	96
Figura 31- Análise de TGA- Amostra 2.....	96
Figura 32- Análise de TGA- Amostra 3.....	97
Figura 33- Análise de TGA- Amostra 4 .....	97
Figura 34- Análise de TGA- Amostra 5.....	97
Figura 35- Análise de TGA- Amostra 6.....	98
Figura 36- Análise de TGA- Amostra 7.....	98
Figura 37- Análise de TGA- Amostra 8.....	98
Figura 38- Análise de DSC- Amostra 1 .....	99
Figura 39- Análise de DSC- Amostra 2.....	99
Figura 40- Análise de DSC- Amostra 3.....	100
Figura 41- Análise de DSC- Amostra 4.....	100
Figura 42- Análise de DSC- Amostra 7.....	101

Figura 43-Análise de DSC- Amostra 8.....	101
Figura 44- Micrografia-Amostra 1 (Aumento de 150X/300X) .....	102
Figura 45- Micrografia-Amostra 2 (Aumento de 150X/250X) .....	102
Figura 46- Micrografia- Amostra 3 (Aumento de 150X/300X) .....	103
Figura 47- Micrografia- Amostra 4 (Aumento de 150X/300X) .....	103
Figura 48- Micrografia- Amostra 5 (Aumento de 150X/300X) .....	104
Figura 49- Micrografia Amostra 6 (Aumento de 150X/300X).....	104
Figura 50- Micrografia- Amostra 7 (Aumento de 150X/300X) .....	105
Figura 51- Micrografia- Amostra 8 (Aumento de 150X/300X) .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relações Ca/P .....	33
Tabela 2 - Distribuição das composições das amostras. ....	39
Tabela 3 - Distribuição das amostras na placa.....	45
Tabela 4 - Mapa indicando como foram divididas as amostras na placa de Eliza.....	47
Tabela 5 - Mapa com as diluições.....	49
Tabela 6 - Índice de fluidez (MFI) do polipropileno processado em extrusora monorosa utilizando o perfil de temperatura: 180/190/200/210/220°C...51	51
Tabela 7 - Resultados TGA amostras da primeira rota. ....	55
Tabela 8 - Dados DSC amostras processadas pela primeira rota.....	57
Tabela 9 - Resultado mecânico em tração do PP e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	59
Tabela 10 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidos através da primeira rota de processamento.....	62
Tabela 11 - Resultados de TGA do PP e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	65
Tabela 12 - Propriedades em tração do PP e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	66
Tabela 13 - Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	68
Tabela 14 - Resultados de TGA do PP e dos compósitos híbridos.....	72
Tabela 15 - Propriedades térmicas do PP e dos compósitos híbridos. ....	73
Tabela 16 - Propriedades mecânicas em tração do PP e dos compósitos híbridos..	74
Tabela 17 - Resistência ao Impacto do PP e dos compósitos híbridos.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.C.	Antes de Cristo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHI	Brain Heart Infusion
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ISO	International Organization for Standardization
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Pag	Página
PP	Polipropileno
TecPol	Laboratório de Tecnologia de Polímeros
TGA	Thermal Gravimetric Analysis

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2	<b>OBJETIVO</b> .....	36
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
3.1	<b>Materiais</b> .....	37
3.2	<b>Análise granulométrica</b> .....	37
3.3	<b>Determinação do índice de fluidez (MFI) do polipropileno e dos compósitos produzidos</b> .....	37
3.4	<b>Processamento dos compósitos de polipropileno (PP) carregados com óxido de nióbio (<math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math>) e fosfato de cálcio (<math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math>)</b> .....	38
3.5	<b>Determinação das propriedades mecânicas em tração e impacto do PP e dos compósitos PP/<math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math> e PP/<math>\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math></b> .....	39
3.6	<b>Moldagem por Injeção</b> .....	40
3.7	<b>Determinação da Estabilidade Térmica das Amostras e da Concentração de Carga Incorporada ao Polímero Através de Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	40
3.8	<b>Determinação das Propriedades Térmicas do Polipropileno e dos Compósitos Obtidos</b> .....	41
3.9	<b>Análise Morfológica dos Compósitos Obtidos Através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	41
3.10	<b>Determinação das Propriedades Reológicas dos Compósitos</b> .....	41
3.11	<b>Moldagem por Prensagem e Fresagem</b> .....	42
3.12	<b>Avaliação da atividade antimicrobiana das amostras e das cargas utilizadas nesse estudo</b> .....	42
3.12.1	<u>Procedimento 1- Análise qualitativa para avaliação de contaminação das amostras por bactérias e da capacidade antibacteriana das amostras</u> ....	42
3.12.2	<u>Procedimento 2- Avaliação da formação de agentes bactericidas pelos materiais em estudo</u> .....	43
3.12.3	<u>Procedimento 3- Avaliação da capacidade antibacteriana das amostras na forma de discos e da formação de biofilmes na superfície das amostras</u> .....	44

3.12.4	<u>Procedimento 4- Análise da ação antibactericida das cargas: Pentóxido de Nióbio e Fosfato de Cálcio.</u> ....	48
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	50
4.1	<b>Análise granulométrica do pentóxido de nióbio</b> .....	50
4.2	<b>Determinação das condições de processamento adequadas para o polipropileno em extrusora monorosca</b> .....	51
4.3	<b>Resultados das propriedades térmicas e mecânicas das amostras de polipropileno (PP) e dos compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidos através da primeira rota de processamento</b> .....	53
4.3.1	<u>Resultados das análises térmicas</u> .....	53
4.3.2	<u>Resultados das propriedades mecânicas em tração e da resistência ao Impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos através da primeira rota de processamento</u> .....	59
4.3.3	<u>Análise morfológica dos compósitos PP/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u> .....	63
4.4	<b>Resultados das propriedades térmicas e mecânicas das amostras de polipropileno (PP) e dos compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidos através da segunda rota de processamento</b> .....	65
4.4.1	<u>Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos submetidos à segunda rota de processamento</u> .....	65
4.4.2	<u>Resultados das propriedades mecânicas em tração e da resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos através da segunda rota de processamento</u> .....	66
4.4.3	<u>Análise morfológica dos compósitos PP/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u> .....	70
4.5	<b>Resultados das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos híbridos de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio.</b> .....	71
4.5.1	<u>Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos híbridos</u> .....	72
4.5.2	<u>Propriedades mecânicas em tração e resistência ao impacto do PP e dos compósitos híbridos</u> .....	73
4.5.3	<u>Análise morfológica dos compósitos híbridos obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u> .....	78

4.6	<b>Propriedades reológicas do PP e dos compósitos PP/6,5%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (amostra4), PP/13%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (amostra 6), PP/10%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/2%Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (amostra 7) e PP/5%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/5%Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (amostra 8).....</b>	79
4.7	<b>Avaliação da atividade antimicrobiana e da capacidade de formação de biofilmes dos materiais em estudo.....</b>	80
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	88
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	89
	<b>APÊNDICE - Ensaio de análise termogravimétrica (TGA).....</b>	95

## INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos carregados com partículas inorgânicas, que de uma forma geral apresentam altas temperaturas de fusão, dureza elevada e bioinércia têm despertado grande interesse dos centros de pesquisa e indústrias, devido ao grande potencial de inovação tecnológica que essa combinação de materiais apresenta. Dentro desse contexto, estudos visando a obtenção de materiais com maior valor agregado a base de pentóxido de nióbio têm sido incentivados.

O nióbio é um elemento encontrado em abundância no território brasileiro na forma mineral e apresenta um grande potencial econômico. O Brasil possui uma posição estratégica na sua extração, pois detém mais de 90% das reservas mundiais do minério deste elemento. Na forma metálica, as superligas de nióbio têm sido utilizadas na indústria de ponta e no segmento aeroespacial, entre outras diversas aplicações. Os óxidos de nióbio são utilizados predominantemente como catalisadores e supercondutores<sup>[1]</sup>.

A indústria de compósitos tem mudado o seu foco na obtenção de materiais avançados para o desenvolvimento de materiais de engenharia. Nesse contexto, se torna relevante ampliar o campo de aplicações de compósitos desenvolvidos com matrizes termoplásticas, como polietileno e polipropileno, considerados plásticos de comodidade<sup>[2]</sup>. O presente trabalho buscou aliar o potencial econômico e tecnológico do nióbio ao polipropileno, através da sua adição como carga à essa matriz polimérica termoplástica, que apresenta um conjunto de propriedades desejáveis, que a torna bastante utilizada a nível mundial.

Existem poucos trabalhos versando sobre o desenvolvimento de compósitos de matrizes termoplásticas carregados com óxido de nióbio. De uma forma geral, grande parte dos estudos com esse material se concentram na área de supercondutores e catalisadores. Apesar da escassez de trabalhos nessa área, há alguns poucos estudos publicados, como os desenvolvidos por LEITUNE<sup>[3]</sup> e ARAÚJO<sup>[4]</sup>. LEITUNE<sup>[3]</sup> utilizou o pentóxido de nióbio como carga para materiais de base polimérica de uso odontológico, desenvolvendo um adesivo e cimento ortôndico, a base de monômeros hidrofílicos, como 2- hidróxi-etil-metacrilato e trietilenoglicol-dimetacrilato. ARAÚJO<sup>[4]</sup> desenvolveu embalagens a base de

poli(cloreto de vinila) (PVC) e de pentóxido de nióbio para o setor alimentício e hospitalar.

A hidroxiapatita é uma carga muito utilizada em aplicações biomédicas. Atualmente, a hidroxiapatita é um dos materiais mais utilizados nessas aplicações, devido ao fato de ser o material que mais se assemelha à estrutura do osso humano<sup>[5]</sup>. Dependendo da razão cálcio/fósforo, entretanto, outros tipos de fosfato de cálcio são passíveis de preencher os mesmos requisitos de desempenho das aplicações onde a hidroxiapatita é utilizada.

Compósitos com matrizes poliméricas carregados com hidroxiapatita ou fosfato de cálcio vêm sendo utilizado como biomateriais. A bioatividade desses compostos, tem gerado uma gama de estudos diferenciados com o objetivo de desenvolver materiais para utilização em implantes. Alguns desses trabalhos envolveram o desenvolvimento de compósitos com matrizes poliméricas carregados com hidroxiapatita<sup>[6,7,8]</sup>.

Sendo o óxido de nióbio um material bioinerte, existe a possibilidade de se desenvolver um compósito híbrido de polipropileno carregado com pentóxido de nióbio e hidroxiapatita ou fosfato de cálcio, de forma a possibilitar a aplicação dos materiais produzidos na área de biomateriais. A adição do pentóxido de nióbio alteraria o comportamento mecânicos desses compósitos, reduzindo a sua fragilidade.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as propriedades dos compósitos de polipropileno carregados com óxido de nióbio de forma a vislumbrar possíveis campos de aplicação para os materiais produzidos. Como os resultados dos ensaios de tração demonstraram que os materiais produzidos apresentavam alto módulo e alto alongamento na ruptura, se tornou também objetivo desse estudo o desenvolvimento de biomateriais de uso odontológico a base de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros compreendem uma classe ampla de materiais de grande importância industrial e que a cada ano vem aumentando de forma crescente a sua fatia no mercado. Esses materiais vêm substituindo outros materiais tradicionalmente utilizados no setor de engenharia, assim como em utensílios de comodidade. As suas aplicações no setor hospitalar são voltadas para implantes e próteses, entre outras, e também apresentam grande e relevante crescimento<sup>[9]</sup>.

Um dos polímeros que apresenta grande destaque no mercado nacional e global é o polipropileno. A fabricação desse polímero a nível industrial teve início na década de 60, com o advento dos catalisadores estereoespecíficos, Ziegler-Natta. O polipropileno é um polímero termoplástico semi-cristalino e é um dos polímeros mais comercializados no mundo, despertando grande interesse entre as empresas e academia, sendo tema de diversos estudos<sup>[2]</sup>.

Certas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno são responsáveis pela posição de destaque, que esse material possui atualmente no mercado mundial. Dentre essas destacam-se: boa resistência a temperatura elevadas quando comparado a outros polímeros; alta rigidez; boas propriedades mecânicas; possibilidade de ser reforçado com cargas minerais, o que melhora ainda mais suas características; processabilidade adequada a vários processos de transformação, como a moldagem por injeção, e formação de fibras, uma vez que pode ser facilmente estirado e orientado<sup>[10]</sup>.

A utilização de cargas minerais é responsável pela obtenção de propriedades superiores, e aumenta o campo de aplicação do polipropileno. A introdução de cargas minerais à matrizes poliméricas, ganhou grande força nas décadas de 60 e 70, devido à crise de petróleo vivenciada a nível global e que foi responsável pelo aumento do preço dos polímeros. Em consequência, a introdução de cargas inertes aos polímeros se tornou interessante como forma de reduzir os custos dos artefatos produzidos. Esse procedimento, entretanto, despertou interesse de estudiosos da época que desenvolveram essa tecnologia, e a partir de um certo momento não só essa função das cargas, mas a sua aplicação para melhorar o desempenho mecânico do material se tornou objeto de estudo<sup>[2]</sup>.

Atualmente, cargas podem ser definidas como materiais sólidos e insolúveis que são adicionadas aos polímeros visando à redução do custo de produção ou para alterar suas propriedades físicas. Geralmente, promovem um aumento na viscosidade do polímero fundido e podem dificultar o seu processamento. Têm sido classificadas como fibrosas ou particuladas, ativas ou reforçantes e inertes ou de enchimento<sup>[10]</sup>.

As principais cargas minerais utilizadas em polímeros no Brasil são:

- talco, composto por uma estrutura lamelar ligada por fracas ligações de Van der Waals. Cada lamela é composta por três camadas, sendo uma de brucita e duas de siloxana; pirofilita, que apresenta estrutura semelhante à do talco, mas que apresenta camadas compostas por uma folha de gibbsita e duas de siloxana;
- caulim, que apresenta alguns minerais, como mica, quartzo, entre outros, na sua composição, sendo, a caulinita, entretanto, o mais importante e que responde por mais de 90% da sua composição;
- esmectitas, que abrange a montmorilonita, que pertence ao grupo dos filossilicatos, e que é empregada principalmente como nanocarga, devido a facilidade de apresentar essa granulometria e a grande capacidade de trocas catiônicas;
- micas, que pertencem ao grupo dos filossilicatos, e são materiais compostos por lamelas que contém duas camadas de siloxanas e uma de gibbsita;
- carbonatos, que são rochas compostas por calcita ou calcita e dolomita, que são moídas com granulometria inferior a 45 micrometros;
- sílica, encontrada na forma cristalina como o quartzo e na forma amorfa como os vidros;
- wolastonita, que são partículas em formas de agulhas finas com grande razão de aspecto;
- barita, mineral de alta densidade e filito, rocha metamórfica composta por diversos minerais, dentre os quais se destacam a mica, a illita, a caulinita e o quartzo<sup>[11]</sup>.

Ao serem adicionadas ao polímero, cada carga vai desempenhar uma função diferente no material. O talco, por exemplo, aumenta a refratariedade térmica, rigidez, estabilidade dimensional e térmica e é um retardante de chama. A pirofilita é utilizada em tintas poliméricas para isolamento elétrico, promovendo o aumento da resistência à ataques químicos e a impermeabilidade. O caulim é muito utilizado para baratear custos associados à produção da borracha. As esmectitas, em especial a montmorilonita, podem ser utilizadas como nanocargas. Em geral, é tratada com alguns sais orgânicos, promovendo o aumento do espaçamento interlamelar e facilitando a incorporação do polímero. Já a mica promove ao material uma maior resistência elétrica e refratariedade térmica, e quando moída apresenta plaquetas flexíveis e resilientes. Os carbonatos por sua vez promovem o aumento da resistência ao impacto do material, e são muito utilizados como carga no polipropileno. A sílica na forma de esferas confere uma maior estabilidade dimensional ao material. A wolastonita melhora a resistência ao risco do compósito. A barita aumenta a massa específica do material que pode ser utilizado como isolador acústico. E por fim o filito é muito utilizado para baratear custos<sup>[11]</sup>.

SANTOS<sup>[12]</sup>, adicionou diversos tipos de montmorilonitas organicamente modificadas a uma matriz de polipropileno e observou que algumas conferiram melhor módulo de flexão, enquanto outras com mais capacidade de deslizamento entre as camadas, promoveram maior resistência ao impacto do polímero. Houve também um efeito sinérgico nas propriedades de impacto e flexão, devido a utilização de mistura de diferentes argilas como cargas. MIRANDA e colaboradores<sup>[13]</sup>, estudaram compósitos de polipropileno com talco e de polipropileno com sílica, e observaram que o talco conferiu maior ação reforçante ao polímero. DALPIAZ<sup>[14]</sup>, avaliou o efeito da adição de diversas cargas minerais, como calcário, caulim e talco nas propriedades termomecânicas e calorimétricas de compósitos de polipropileno. SEGATELLI e colaboradores<sup>[15]</sup>, adicionaram fibras curtas de sílica a uma matriz de polipropileno. ROCHA e colaboradores<sup>[16]</sup>, produziram compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio. A carga promoveu um aumento no módulo elástico e na resistência ao impacto do polímero, e uma redução na tensão de ruptura e na viscosidade complexa do polímero.

Observa-se, então, que as cargas minerais podem ser utilizadas visando atingir parâmetros de desempenho para diversas aplicações, conferindo tanto maior viabilidade econômica quanto tecnológica aos artefatos produzidos. Deve ser

ressaltado, entretanto, que há outras cargas inorgânicas que são prioritariamente utilizadas para um ganho de propriedades e um aumento do valor agregado do material, como por exemplo, a alumina e a fibra de vidro.

TEIXEIRA<sup>[17]</sup>, adicionou alumina ao poli(metacrilato de metila) (PMMA) com a finalidade de produzir um novo material para prótese dentária, e pôde concluir que o compósito obtido apresentou um bom desempenho na resistência à flexão. Verificou também que a resistência mecânica do compósito foi superior a de uma resina a base de PMMA, apresentando comportamento próximo ao de uma resina comercial tradicionalmente utilizada nesse mercado. Os resultados desse trabalho evidenciam a capacidade dessas cargas de agregar valor ao polímero base.

FREIRE e colaboradores<sup>[18]</sup>, processaram em extrusora de rosca dupla até 40% em peso de fibra de vidro, em uma matriz de polipropileno. GRIZZO e colaboradores<sup>[19]</sup>, adicionaram fibras longas em uma matriz de PVC na busca de melhores propriedades. O reforço foi eficiente e conferiu propriedades mecânicas superiores ao PVC rígido. Os módulos de tração e flexão e a resistência ao impacto quase dobraram os seus valores.

Diversos parâmetros devem ser considerados na análise de uma carga inorgânica, como por exemplo, propriedades físico-química da superfície, como as ligações químicas e as tensões superficiais que serão responsáveis pela interação intermolecular com a matriz polimérica<sup>[11]</sup>. As cargas inorgânicas também são caracterizadas quanto à sua granulometria, que define a escala dimensional envolvida no desenvolvimento dos compósitos, e outras propriedades.

Outro fator a ser considerado é a razão de aspecto da partícula, ou seja, a relação de área superficial por volume, que é um fator de extrema importância para os compósitos. A razão de aspecto é relacionada a área de contato da partícula com a matriz, e quanto maior esse coeficiente maior será esse contato, promovendo a obtenção de propriedades mecânicas superiores. Sendo assim, a razão de aspecto se torna um elemento de seleção para as cargas minerais<sup>[11]</sup>.

Em geral, a adição de cargas inorgânicas à matriz polimérica aumenta o módulo de elasticidade em tração. Há também um aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade e uma redução da tenacidade dos materiais produzidos, mas reduz a resistência ao impacto do material, promovendo a propagação de trincas e contribuindo para a diminuição da vida em fadiga da peça. Em

contrapartida, a adição de cargas aumenta a estabilidade dimensional, diminuindo assim a retração da peça durante o resfriamento no processamento<sup>[10]</sup>.

Ao serem adicionadas baixas concentrações de cargas inorgânicas à matriz polimérica, essas pequenas partículas dispersas na massa fundida durante o processamento do polímero, podem agir como pontos de descontinuidade e promover uma nucleação heterogênea, se comportando assim como um agente nucleante e deslocando a temperatura de cristalização para valores mais elevados<sup>[10]</sup>.

É de extrema valia, entretanto, mencionar que certas cargas não possuem compatibilidade química com a matriz, requerendo tratamentos superficiais ou a adição de agente compatibilizantes, de forma a melhorar a interação entre o polímero e a carga<sup>[11]</sup>.

A maioria das aplicações de compósitos termoplásticos estão voltadas para a indústria automobilística e eletrônica. A aplicação da carga promove na maioria dos casos as seguintes características: maior dureza e rigidez; maior estabilidade dimensional; menor fluência<sup>[10]</sup>.

Para que o compósito obtenha sucesso em sua produção é de extrema importância que haja sinergia entre a fase matriz e o reforço.

A adição de cargas minerais à matrizes poliméricas pode gerar um efeito indesejado, devido a diferença de polaridade das moléculas. As cargas adicionadas geralmente são polares, ao passo que grande parte dos polímeros, principalmente as poliolefinas, como o polipropileno, são apolares. Esse fato pode gerar uma baixa adesão interfacial e uma dispersão inadequada das cargas na matriz polimérica. De forma a resolver ou minimizar esse problema, são utilizadas diversas técnicas de inserção de agentes compatibilizantes, que atuam de forma a minimizar essa diferença de polaridade e promover uma melhor interação entre as moléculas.

Outro fator que dificulta uma boa dispersão das cargas minerais nos polímeros é a formação de agregados. Devido às forças de adesão e à tensão interfacial existente entre elas, as partículas inorgânicas podem se unir durante o processo de misturas, formando partículas maiores, aglomerados. Em partículas com tamanho inferior a 20 micrometros, as forças atrativas podem ser maiores que o próprio peso, facilitando a formação de agregados<sup>[11]</sup>.

Além disso, o grau de adesão existente entre as moléculas deve ser observado, pois é a força de atração em partículas de espécies químicas diferentes,

que irá promover uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Ou seja, se as partículas obtiverem uma boa adesão com a matriz, a mistura será construtiva e o compósito terá um desempenho melhor, caso contrário a interface será um ponto crítico do material e suas propriedades mecânicas serão inferiores<sup>[11]</sup>.

Atualmente na área de materiais compósitos, vários estudos têm sido realizados. Os óxidos metálicos, que são uma classe de cargas inorgânicas, estão sendo alvo de diversas pesquisas e estão promovendo a obtenção de propriedades interessantes, quando adicionados à matriz polimérica.

O Brasil é considerado um grande exportador de diversos tipos de minério, mas existe um mineral do qual o Brasil é detentor de quase todas as reservas mundiais, o nióbio. Como pode ser observado na Figura 1, dos produtores de nióbio (Nb) no mundo, apenas dois países possuem reservas consideráveis catalogadas desse metal, o Canadá e o Brasil, sendo que dessas reservas, mais de 90% estão em solo brasileiro.

Figura 1 - Distribuição de nióbio no mundo



Fonte: WIKIPÉDIA<sup>[20]</sup>.

A viabilidade econômica da produção de nióbio é um fator determinante para a sua exploração, não são todas as minas que possibilitam a extração desse minério a um preço competitivo. Outros países também possuem jazidas do mineral, apesar das reservas não serem muito grandes. Sendo assim, o Brasil deve desenvolver produtos a base de nióbio com alto valor agregado e com capacidade de atingir

fatias significativas do mercado, em virtude desse elemento estar sendo empregado em tecnologia de ponta e possuir um grande mercado consumidor.

Uma das grandes aplicações industriais do nióbio é como elemento de ligas metálicas, principalmente no desenvolvimento de ligas de ferro. A maior demanda do elemento é o seu emprego em diversos tipos de aço, como por exemplo: aços de alta resistência e baixa liga. Nessas ligas, o nióbio tem a capacidade de aumentar a resistência mecânica desses materiais, sem acarretar a perda de propriedades desejáveis.

O nióbio está sendo aplicado em setores estratégicos, como aeroespacial e automobilístico que necessitam aços resistentes e leves. Normalmente é adicionado em concentrações inferiores a 0,10% na forma de aço microligado ou aços inoxidáveis. O segundo maior consumo de nióbio é no desenvolvimento de superligas, materiais que podem ser submetidos a elevadas temperaturas, podendo ultrapassar 650°C e a atmosferas corrosivas por longos períodos<sup>[21]</sup>.

Em um estudo, GIORDANI<sup>[22]</sup>, compara dois aços inoxidáveis austeníticos, o aço F138, e o aço ISO 5832-9. A principal diferença de composição entre os aços é que o segundo possui os elementos nióbio e nitrogênio presentes em sua liga, ao passo que o primeiro não. A aplicação desses materiais é voltada para implantes ortopédicos. O primeiro aço é o material metálico mais utilizado na fabricação de implantes, mas possui algumas desvantagens como suscetibilidade à corrosão e baixa resistência mecânica quando recozido. Os dois aços foram caracterizados, o aço ISO 5832-9 apresentou propriedades mecânicas e eletroquímicas superiores ao F 138, assim como melhor desempenho em fadiga, tanto em meio neutro como em meio agressivo. A fase Z, que é uma combinação do nióbio com o nitrogênio foi responsável pelo refino do grão do material, o que contribuiu para esse ganho em resistência mecânica.

Outra grande aplicação do nióbio é na área de supercondutores, devido ao fato de apresentar elevada supercondutividade criogênica, ou seja, uma resistência elétrica por parte do material que tende a zero em temperaturas demasiadamente baixas. Na prática, esses materiais contendo nióbio são aplicados em aparelhos de ressonância magnética e reatores de difusão nuclear<sup>[23]</sup>.

Os materiais a base de nióbio também podem se comportar como semicondutores, que são muito empregados na área de fotocatalise, onde o material atua de modo a degradar certos substratos. Em aplicações de fotocatalise

heterogênea por exemplo, o pentóxido de nióbio é ativado com radiação na faixa do ultra-violeta. Essa excitação leva o elétron da banda de valência para a de condução, deixando um elétron disponível para o início das reações. Esse efeito dá origem a radicais superóxidos e hidroxila, capazes de degradarem compostos orgânicos<sup>[24]</sup>.

LOPES e colaboradores <sup>[1]</sup>, identificaram a eficiência de degradação da rodamina B, utilizando o pentóxido de nióbio pelo mecanismo de fotosinterização, onde observou-se uma degradação de 40% do composto após quatro horas de irradiação visível.

O óxido de nióbio é responsável por 13% do mercado mundial do elemento, dos quais 99 % se apresentam na forma do pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Os óxidos de nióbio estão presentes em diferentes composições e conseqüentemente apresentam diversas fórmulas moleculares, como por exemplo, monóxido de nióbio ( $\text{NbO}$ ), dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

O monóxido de nióbio é um sólido cinza, que apresenta estrutura cúbica de face centrada, e é considerado um condutor elétrico. O dióxido de nióbio é um semi-condutor, que se encontra na forma de um sólido azul e que apresenta três estruturas cristalinas diferentes, como a tetragonal, triclínica e o rutilo. É insolúvel em água, possui comportamento diamagnético e é um agente redutor<sup>[1]</sup>.

O pentóxido de nióbio pode ser encontrado na forma de um sólido branco, insolúvel em água, e é um semi-condutor de elevada importância tecnológica, que apresenta também propriedades favoráveis ao processo de catálise de vários tipos de reações<sup>[1]</sup>. Pode apresentar estrutura amorfa ou cristalina. Apresenta considerável polimorfismo, sendo que cada fase pode apresentar mais de uma estrutura cristalina. As fases denominadas TT, T, M e H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são as mais comuns e estudadas<sup>[25]</sup>.

Segundo SOUZA<sup>[25]</sup> a fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é pseudo-hexagonal, a T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é ortorrômbica e a H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é monoclínica. A estrutura mais estável termodinamicamente é a H-fase, enquanto que a T-fase é a menos estável. A fase M é formada em uma faixa de temperatura que varia de 900°C até 1100°C. A fase H é formada em temperaturas altas, de 1100°C para cima.

Devido as suas propriedades químicas e físicas, o pentóxido de nióbio pode ser utilizado em várias aplicações, como: adsorvente, em sensor de gases, células solares, componentes eletrônicos e eletrocromáticos. Além disso, também é utilizado

na área de catálise, em reações de esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Apresenta também a capacidade de absorver energia na região do ultravioleta<sup>[1,26]</sup>.

É válido ressaltar que ao se utilizar o pentóxido de nióbio em alguma aplicação, sua estabilidade seja considerada para que com o decorrer do tempo não ocorra mudança indesejável no produto, como alteração de coloração e da sua longevidade<sup>[3]</sup>.

Atualmente existem poucas publicações na literatura sobre o desenvolvimento de compósitos poliméricos obtidos com o óxido de nióbio, logo torna-se difícil comparar e apresentar resultados pertinentes a estudos com esses materiais, mas a seguir serão descritos alguns trabalhos publicados nessa área.

LEITUNE<sup>[3]</sup>, desenvolveu compósitos de matriz polimérica, voltado para aplicações ortodônticas. Visando desenvolver um novo produto de reparação odontológica, adicionou pentóxido de nióbio a um adesivo odontológico e a um cimento endodôntico e comparou esse material com as resinas odontológicas já existentes no mercado. Esse estudo apresentou bons resultados. O compósito desenvolvido apresentou uma maior radiopacidade e uma maior dureza que o adesivo e o cimento de controle, ou seja, sem a adição do pentóxido de nióbio, demonstrando que materiais interessantes do ponto de vista comercial poderiam ser obtidos dessa forma.

ARAÚJO<sup>[4]</sup>, desenvolveu um compósito de (poli(cloreto de vinila)) carregado com pentóxido de nióbio. Esse trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais para minimizar o efeito da radiação gama que é incidida em embalagens que contém produtos que precisam passar pelo processo de esterilização. Com essa finalidade, compósitos foram desenvolvidos com concentrações de 1, 3 e 5% de pentóxido de nióbio. O ensaio de viscosimetria mostrou que o polímero com concentração de 5% de óxido de nióbio sofreu proteção radiolítica. Nos ensaios calorimétricos, entretanto, o material ficou mais escuro e amarelado, devido tanto à adição de carga como pela radiação incidida. Com relação as propriedades mecânicas, os resultados obtidos mostraram que a radiação gama não teve muita influência. A adição do pentóxido de nióbio, entretanto, diminuiu a tensão na força máxima, o módulo de Young e o alongamento percentual na força máxima. Os dados de análise termogravimétrica (TGA) mostraram que a radiação reduziu a estabilidade térmica dos materiais, enquanto que o óxido não promoveu variação

significativa. Além disso, pelo fato do estudo visar uma aplicação para o setor alimentício e alguns produtos do meio hospitalar, o autor realizou também ensaio para avaliar a atividade antibacteriana do pentóxido de nióbio na presença da bactéria *Escherichia Coli*. O autor concluiu que a carga não exerceu ação antibactericida.

Devido à sua inércia química, o óxido de nióbio pode ser vislumbrado em aplicações biomédicas como implantes ortopédicos, válvulas cardíacas, restaurações e implantes dentários, entre outras.

Pesquisas de mercado indicam que os biomateriais representam uma fração significativa dos produtos utilizados na área de saúde. O termo biomateriais é empregado em materiais naturais ou sintéticos voltados para aplicações em sistemas biológicos a fim de se avaliar, tratar, aumentar ou substituir funções. Os biomateriais também podem ser oriundos de materiais naturais ou sintéticos que entram em contato de forma transitória ou permanente com os diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos<sup>[27]</sup>. Desempenham uma função no corpo de um ser vivo, ou seja, eles entram em contato com sistemas biológicos, mas suas funções podem variar desde substitutos ósseos ou do sistema circulatório até dispositivos para a liberação de medicamentos.

A utilização de materiais implantados nos seres-humanos datam da antiguidade, como 2000 A.C. Diferentes materiais e aplicações foram utilizados e desenvolvidos no decorrer do tempo, como por exemplo: ferro, ouro, madeira, entre outros. A história recente, por volta dos anos cinqüenta, mostra que nessa época, o foco era a busca por materiais inertes. Posteriormente, houve a busca por materiais com certa bioatividade e atualmente são pesquisados todos esses tipos, acrescidos daqueles com capacidade regenerativa do tecido humano<sup>[9,28]</sup>.

O Brasil é um grande consumidor de biomateriais. Segundo dados de pesquisas, esse mercado movimentou em 2010 cerca de 690 milhões de dólares. O segmento que representa a maior fatia é o de produtos ortopédicos com cerca de 37,5% ,seguido de perto por biomateriais de uso cardiovascular com 36%<sup>[9]</sup>.

Ao analisar a viabilidade de um certo material para uma aplicação biomédica ortopédica é de extrema importância avaliar o seu desempenho mecânico. O módulo de elasticidade dos ossos variam geralmente de 3 GPa até 20 GPa. Sendo assim, um material que irá substituir um osso deve possuir módulo semelhante, uma vez que quando ocorrem variações grandes o implante assume a carga e o osso perde a

capacidade de manter sua massa, pois não receberá mais o estímulo necessário, causando assim uma redução na densidade óssea. Por esse motivo, muitas vezes são introduzidos defeitos nos metais, como poros, para que apresentem valores de módulo de elasticidade similar aos apresentados pelos ossos<sup>[9]</sup>.

Dentre os diversos materiais de engenharia, os biomateriais poliméricos são bastante utilizados no mercado. Em comparação com as cerâmicas e os metais, os polímeros se destacam por possibilitarem a produção de peças com formatos variados a um custo razoável. Entre os polímeros mais utilizados em aplicações biomédicas se destacam: o polietileno(PE), poliuretano(PU), poli(tetrafluoretileno) (PTFE), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(tereftalato de etileno) (PET) e a borracha de silicone (SR)<sup>[28]</sup>. O polipropileno(PP) é bastante utilizado como matriz em compósitos voltados para aplicações biomédicas, por apresentar melhor desempenho à fadiga se comparado ao polietileno, por exemplo<sup>[6]</sup>.

Atualmente a busca por novos materiais voltados para aplicações biomédicas está em pleno crescimento. O desenvolvimento de um novo biomaterial, assim como a aplicação de um material já utilizado comercialmente no corpo humano, requerem diversos testes para analisar o seu comportamento em contato com a matéria biológica.

Um desses ensaios de caracterização é conhecido por ensaio de toxicidade, e visa analisar o comportamento do material em contato com as soluções corpóreas, ou seja, a influência do meio fisiológico nas suas propriedades em geral e principalmente a sua degradação, assim como o efeito da interação do material com os fluidos e tecidos humanos que estarão em contato com o implante. Esse ensaio pode ser efetuado *in vitro*, que é um ensaio feito no laboratório com as soluções adequadas ou *in vivo*, que são realizados em animais<sup>[29]</sup>.

De acordo com a norma ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro ensaio de qualquer material desenvolvido para aplicações biomédicas. Esse ensaio deve ser feito antes da liberação da sua aplicação nos ensaios com animais.

Vários métodos de ensaio de toxicidade *in vitro* foram então padronizados fazendo o uso de culturas celulares. Esses ensaios consistem basicamente em colocar o material direta ou indiretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos, sendo então avaliadas as alterações sofridas pelas células. A identificação dessas alterações pode ser realizada de diversas formas, envolvendo, por exemplo, o uso de corantes vitais, como o vermelho neutro ou o método de

difusão em Agar. Vale ressaltar também que existem ensaios tanto qualitativos como quantitativos também<sup>[30]</sup>.

Os biomateriais devem atender a dois requisitos básicos: a biocompatibilidade e a biofuncionalidade. A biocompatibilidade, define se um dado material natural ou sintético é compatível com o corpo humano, ou seja, ao interagir com as células humanas (tecidos, órgãos, fluidos orgânicos), não provoque reações imunológicas, como alergias, respostas inflamatórias ou tóxicas. Para se ter certeza sobre a compatibilidade do material com os tecidos humanos, se torna necessário a utilização de testes, como o teste de biocompatibilidade, que tem como objetivo avaliar as interações do meio fisiológico sobre o material estudado (desgaste, fadiga, corrosão), e do material no corpo (reações imunológicas: infecção, toxicidade, inflamação).

A biofuncionalidade, que é a habilidade de um material de exercer a função desejada, também é um parâmetro de desempenho bastante importante na definição do biomaterial. Ou seja, não basta apenas que o biomaterial não seja rejeitado pelo corpo humano, é necessário que apresente também resposta adequada às solicitações mecânicas e desempenhe bem as funções do sistema motor humano<sup>[31]</sup>.

Um dado biomaterial natural ou sintético ao interagir com as células humanas (tecidos, órgãos, fluidos orgânicos), não deve provocar uma reação imunológica, como alergias, respostas inflamatórias ou tóxicas.

Na abordagem de implantes, diversos fatores devem ser considerados ao se escolher o material adequado para uma dada aplicação biomédica. O sistema imunológico humano tem a capacidade de identificar um corpo estranho que é implantado. Logo haverá uma reação do tecido local que está em contato com o implante, bem como do sistema imunológico que fará esse reconhecimento.

Como mencionado anteriormente, existe de forma resumida, três tipos de materiais implantáveis: inertes, ou seja, que não apresentam interação com o corpo humano; os bioativos, que irão estimular respostas do corpo humano e os biodegradáveis, ou seja, que irão se desfazer, enquanto que o tecido vivo consiga aos poucos se reconstituir e tomar a sua posição. Portanto, a resposta do corpo humano dependerá do tipo de material que foi utilizado no implante<sup>[28]</sup>.

No início do implante, em geral, é gerada uma inflamação local, e o equilíbrio entre o intervalo imunológico e inflamatório é que determinará a reação do corpo. Por exemplo, se um material é inerte, o corpo humano irá reagir formando um tecido

fibroso em seu entorno, entretanto, um material bioativo influenciará o tecido reparado para que se desenvolva ao seu redor, como se dá no caso de osseointegração<sup>[32]</sup>.

Os macrófagos são muito importantes na resposta do corpo humano ao implante. São derivados de uma célula precursora da linhagem mieloide na medula óssea, que no sangue se diferenciam em monócitos por estímulo de citocinas. No tecido linfóide, e no tecido periférico ocorre a ativação dos macrófagos, gerando macrófagos ativados.

Os macrófagos são ativados pelo reconhecimento de diferentes tipos de moléculas microbianas, assim como de moléculas do hospedeiro produzidas em resposta às infecções<sup>[33]</sup>, e tem sido apontados como célula central na resposta inflamatória do hospedeiro, porque as respostas para os biomateriais envolvem adesão e formação de células gigantes, tendo impacto direto sobre a bioestabilidade e a biocompatibilidade dos materiais<sup>[27]</sup>.

Os macrófagos em superfícies de materiais funcionais revestidos com proteínas não promovem fusão, ou seja, a formação de células gigantes. Porém, secretam níveis elevados de citocinas pró-inflamatórias como interleucina 1(IL1) e interleucina 6(IL6). Os macrófagos ativados na presença de citocinas pró-inflamatórias inibem citocinas anti-inflamatórias. Alternativamente, macrófagos ativados são estimulados pela IL4 e IL3 e glicocorticóides que inibem citocinas pró-inflamatórias e promovem citocinas inflamatórias<sup>[27]</sup>.

Os mecanismos de interação entre biomateriais e sistema imunológico se tornam essenciais para o sucesso ou não dos materiais, sendo sua compreensão de suma importância para a obtenção de novos implantes. O acúmulo de conhecimento deverá gerar novos materiais, que minimizem as respostas imunológicas, amenizando reações inflamatórias e reações auto-imunes<sup>[30]</sup>.

As aplicações biomédicas são muito complexas e dependem de diversos fatores para a sua avaliação. Os biomateriais não estarão em contato apenas com as células dos tecidos humanos, uma vez que também irão interagir com bactérias que estarão em contato diversas vezes com o material implantado.

É de extrema importância que o material implantado não seja um pólo acumulador de bactérias, uma vez que isso pode afetar o bom funcionamento do corpo humano e deve ser prevenido. Por isso, esses materiais devem ter um controle de qualidade excepcional, principalmente levando em consideração a

rugosidade pra uma dada aplicação específica. Há exemplos distintos que demonstram que a rugosidade do material é de extrema importância para um bom funcionamento do implante, levando-se em consideração as células humanas e as bactérias. No caso de uma substituição odontológica em que o implante fique exposto ao meio bucal, rugosidades elevadas podem promover acúmulo de bactérias e placas dentárias, devendo ser assim evitadas. Já no caso de uma aplicação biomédica, a rugosidade mais elevada pode ser interessante para promover o crescimento celular ao redor do implante. ZHU e colaboradores<sup>[34]</sup>, observaram que uma cerâmica de fosfato de cálcio mais porosa promoveu maior adsorção de proteínas, e em consequência, a maior bioatividade dos implantes produzidos.

A seguir, serão descritas algumas bactérias que poderão estar presentes no corpo humano e que serão abordadas no escopo desse trabalho.

*Staphylococcus aureus* é uma bactéria que faz parte do grupo gram-positivos, podendo provocar doenças que vão desde uma infecção simples, até outras mais perigosas, como pneumonia e meningite. Essa bactéria foi uma das primeiras a ser controlada por antibióticos, mas por ter uma boa resistência e mutação é uma grande responsável por infecções hospitalares<sup>[35]</sup>.

*Pseudomonas aeruginosa* é uma bactéria do gram-negativa que pode ser encontrada no solo e na água, ou ainda associada a plantas e animais. Em seres humanos, causa infecções em indivíduos com o sistema imunológico comprometido. Atua nos pulmões, onde produz grande quantidade do exopolissacarídeo alginato e acredita-se que cresça em forma de biofilme. A *P. aeruginosa* é também comumente encontrada em infecções hospitalares, sendo capaz de se aderir a diversos materiais, contaminando-os. Além disso, possui grande resistência a antibióticos, dificultando o seu controle<sup>[36]</sup>.

*Escherichia Coli* é uma bactéria do gram-negativa. Essa bactéria se instala geralmente no sistema digestivo humano e animal. Há algumas classes que são inofensivas, enquanto há outras que causam infecções intestinais, como por exemplo a *E. coli* enterotoxigênica, enteroinvasiva, enteropatogênica e enterohemorrágica, que causam intensa diarreia com muco, ou até infecção urinária<sup>[37]</sup>.

*Streptococcus mutans* é um tipo de bactéria gram-positiva, que pertence ao gênero *Streptococcus*, do grupo A de Lancefield. É encontrada constantemente na

saliva humana, sendo o principal fator do desenvolvimento de cáries devido a sua capacidade acidogênica e acidúrica<sup>[38]</sup>.

No desenvolvimento de compósitos poliméricos para aplicações em biomateriais, uma carga mineral inorgânica se destaca, podendo ser mencionada como o expoente das pesquisas e estudos dessa área: a hidroxiapatita. A hidroxiapatita é um dos materiais mais utilizados devido a diversos fatores como ser um dos principais minerais encontrados no tecido ósseo, apresenta maior grau de biocompatibilidade com o tecido humano ósseo, devido a sua similaridade com o osso humano, além de possuir grande adesão a esse tecido, promovendo a osseointegração. Apresenta, entretanto, alguns pontos negativos. Por ser o fosfato de cálcio mais estável com relação Ca/P de 1,67, é praticamente insolúvel em meios neutros, o que confere ao composto uma baixa biodegradação demorando cerca de 4 a 5 anos de implante para ser absorvido pelo corpo humano, além de apresentar baixa resistência mecânica<sup>[9,28]</sup>.

A hidroxiapatita é um mineral natural encontrado no osso humano, e cerca de 30 a 70% da massa de ossos e dentes são constituídos por esse material. Em aplicações médicas e dentárias, geralmente é utilizada na forma particulada, o que pode gerar a migração de partículas para tecidos moles. A fim de evitar esse problema é aconselhado o uso de materiais ligantes, para minimizar a migração de partículas, como elastina, quitosana e colágeno. Esse último é o mais indicado, pois é biocompatível e reabsorvível<sup>[39]</sup>.

Existem diversos trabalhos sobre a utilização de compósitos com hidroxiapatita e polipropileno, visando aplicações biomédicas, dentro os quais alguns serão aqui exemplificados:

LIAO e colaboradores<sup>[7]</sup>, adicionaram nanotubos de hidroxiapatita e de carbono de paredes múltiplas ao polipropileno. Os ensaios de tração e impacto demonstraram que a adição dos nanotubos aumentou a rigidez, a resistência à tração e a resistência ao impacto. As cargas melhoraram também a estabilidade térmica e dimensional do polipropileno. Análises com células mostraram que os nanocompósitos são biocompatíveis e tem potencial para fabricação de implantes ortopédicos.

BONNER<sup>[6]</sup>, produziu compósitos de polipropileno e hidroxiapatita, processados por extrusão hidrostática, e notou que esse método confere melhores propriedades de resistência a flexão axial. Comparou os resultados obtidos com os

apresentados por um compósito comercial com matriz de polietileno e obteve propriedades semelhantes.

LIU e colaboradores<sup>[8]</sup>, introduziram hidroxiapatita com porcentagens de volume superiores a 25% em uma matriz polimérica de polipropileno para substituição de tecido ósseo humano e conseguiu uma boa dispersão das partículas na matriz. A temperatura de fusão e cristalização foram ligeiramente afetadas e a cristalinidade do polímero foi diminuída com o aumento das concentrações de hidroxiapatita. O módulo de Young e a microdureza aumentaram quando a porcentagem de hidroxiapatita aumentou de 10 para 25% em volume, mas também houve uma diminuição na resistência à tração e no alongamento na fratura.

YOUNESI e colaboradores<sup>[5]</sup>, também trabalharam com compósitos a base de hidroxiapatita e polipropileno, mas voltados para a mudança das propriedades com variáveis de processamento, além de também analisarem dois tipos de hidroxiapatita, uma silanizada e outra não diluída. YOUNESI e colaboradores<sup>[40]</sup>, mas agora em outro trabalho estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de um bio-compósito ternário à base de polipropileno, hidroxiapatita e polietileno de baixa densidade.

Também foram encontrados trabalhos com outras matrizes poliméricas, ANDRADE<sup>[41]</sup>, trabalhou com um nanocompósito de hidroxiapatita nanoestruturada interconectada por uma matriz de poliuretano. Os resultados mostraram que houve uma boa dispersão da carga, com as partículas uniformemente distribuídas, e que a natureza da hidroxiapatita se manteve inalterada. Propriedades mecânicas mais satisfatórias foram obtidas com a adição da carga.

WANG e colaboradores<sup>[42]</sup>, estudaram um material voltado para substituição óssea, composto por polietileno e hidroxiapatita. Nesse estudo, duas técnicas diferentes para aumentar a compatibilidade entre o polímero e a carga foram empregadas: uma com a hidroxiapatita tratada com silano e a outra envolvendo a graftização do polietileno com um monômero acrílico. A interação química entre a carga e a matriz têm possibilidades de promover melhores propriedades mecânicas.

FOOK<sup>[43]</sup>, buscou melhorar a biocompatibilidade de um biomaterial à base de hidroxiapatita utilizando uma estratégia diferente. Ao invés de adicionar a hidroxiapatita à matriz polimérica e produzir um compósito, preferiu recobrir a sua amostra com a hidroxiapatita utilizando um método biomimético, pois os cimentos tradicionais utilizados em cirurgias de próteses de quadril estavam gerando

constantes cirurgias de revisão, uma vez que o material não era osseointegrado, e liberava resíduos potencialmente nocivos. Os resultados obtidos evidenciaram a formação de um filme cerâmico no seu polímero base, que foi o polietileno de ultra-alto peso molecular, com variadas morfologias. Os resultados mostraram também que a rugosidade após o lixamento influenciou na deposição do filme, que apresentou um aumento da cobertura com o também aumento da rugosidade.

Com o objetivo de produzir uma cobertura biocompatível, HA e colaboradores<sup>[44]</sup> promoveram inicialmente um tratamento superficial, com plasma, de amostras de polieterecetona(PEEK), o que acabou aumentando a molhabilidade da superfície. Posteriormente, esses pesquisadores realizaram um recobrimento do PEEK com solução supersaturada de hidroxiapatita a fim melhorar a osteocondutividade do material.

Além da hidroxiapatita também são utilizados outros fosfatos de cálcio para essas aplicações. Os primeiros estudos versando sobre a utilização do fosfato de cálcio em aplicações biomédicas remontam à década de 30 com o estudo de ALBEE<sup>[45]</sup>, que utilizou um fosfato tricálcico para recuperar um defeito ósseo. Atualmente, a utilização de fosfatos de cálcio em aplicações biomédicas é bastante estudada, devido ao fato de apresentar um alto grau de biocompatibilidade com o tecido humano, e por ter uma similaridade química com os materiais encontrados nos tecidos ósseos<sup>[46]</sup>.

Existem diversos tipos de fosfato de cálcio utilizados para aplicações em biomateriais. Entre eles se destaca o beta-fosfato tricálcico, que pode apresentar quatro formas cristalinas:  $\beta$ -TCP;  $\alpha$ -TCP;  $\alpha'$ -TCP e Y-TCP, o fosfato de cálcio amorfo, o fosfato octacálcico, a hidroxiapatita e a hidroxiapatita deficiente em cálcio<sup>[47]</sup>.

A relação Ca/P é um classificador dos fosfatos de cálcio para utilização em biomateriais. As composições com valores mais altos dessa razão são em geral menos solúveis em água<sup>[48]</sup>.

A Tabela 1 abaixo apresenta as relações Ca/P para os fosfatos de cálcio mais utilizados:

Tabela 1- Relações Ca/P

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico ( $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	$\text{CaHPO}_4$	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: GOMES<sup>[47]</sup>

Os fosfatos de cálcio apresentam os requisitos de desempenho para aplicações em biomateriais por apresentarem semelhança com a fase mineral de ossos, dentes e tecidos calcificados, excelente biocompatibilidade e bioatividade, ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de resposta a corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro, taxas de degradação variáveis e osteocondutividade<sup>[47]</sup>.

Há na literatura alguns estudos que abordam a utilização de fosfatos de cálcio como carga em matrizes poliméricas. AHAMAD e colaboradores<sup>[49]</sup>, adicionaram nanopartículas de fosfato de cálcio em uma matriz de polipropileno. As concentrações utilizadas de carga variaram de 1 a 3 % em peso. Esse estudo foi efetuado de forma a se obter um aumento significativo das propriedades de desempenho dos materiais.

SOUZA<sup>[43]</sup>, desenvolveu compósitos de matriz de poli(L-lactídeo) com diversos fosfatos de cálcio, visando aplicações biomédicas. Os resultados obtidos a partir da determinação da perda de massa e da liberação de cálcio na presença de uma solução salina, mostraram que a hidroxiapatita deficiente em cálcio e o fosfato octacálcico eram mais solúveis na solução salina que a hidroxiapatita e uma mistura

de hidroxiapatita e o beta-fosfato tricálcico. A bioatividade dos compósitos em um fluido corporal simulado também foi avaliada. Todas as amostras foram capazes de formar uma camada de apatita na presença desse fluido, entretanto, a hidroxiapatita deficiente em cálcio, o fosfato octacálcico e a mistura de hidroxiapatita e o beta-fosfato tricálcico conferiram um aumento significativo na mineralização em comparação com os resultados obtidos com a hidroxiapatita. Nesse estudo, o autor produziu também malhas dos compósitos que foram testadas em camundongos. Os resultados indicaram que essas malhas favoreceram a adesão e a proliferação de células de fibroblastos do animal e que as malhas desenvolvidas com base no fosfato octacálcico e na hidroxiapatita deficiente em cálcio apresentaram melhor desempenho para acelerar a calcificação *in vitro*.

Em seu trabalho, JUNIOR<sup>[50]</sup>, desenvolveu um compósito de matriz polimérica, a quitosana, carregado com um fosfato de cálcio denominado mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado. Os resultados com soluções simuladoras do plasma humano mostraram que a presença do fosfato conferiu ao material bioatividade, sendo notada uma camada de hidroxiapatita que foi formada na superfície. O crescimento dessa camada consome os íons cálcio e fósforo tanto da solução, como do próprio fosfato.

Estudos de desenvolvimento de suportes ("*scaffolds*") porosos e estruturados têm sido descritos na literatura. RAMAY e colaboradores<sup>[51]</sup>, desenvolveram um novo suporte, voltado para a engenharia de tecido ósseo, a base de um nanocompósito poroso e biodegradável, obtido a partir de uma matriz de beta-fosfato tricálcico e nanofibras de hidroxiapatita. As nanofibras promoveram uma melhora nas propriedades mecânicas e os resultados mostraram que o suporte produzido apresentava desempenho similar ao de um osso esponjoso.

Já INZANA e colaboradores<sup>[52]</sup>, utilizaram uma técnica recente para a produção desses *scaffolds*, uma impressão 3D de baixa temperatura utilizando fosfato de cálcio e colágeno. O trabalho também foi voltado para substitutos ósseos e obteve bons resultados *in vivo*, como o crescimento do osso novo incorporando os materiais degradados do compósito.

Alguns estudos são concentrados no recobrimento de fosfato de cálcio a fim de melhorar a biocompatibilidade de certos materiais. KIM e colaboradores<sup>[53]</sup>, buscaram desenvolver uma técnica simples de revestimento de superfícies. Camadas finas de cristais de fosfatos de cálcio foram formadas nas superfícies de

metais, vidros, cerâmicas inorgânicas e polímeros. Os resultados mostraram que a cobertura não se dissolveu na presença de soluções fisiológicas e que células se ligaram a esta camada e se proliferaram.

CLÈRIES e colaboradores<sup>[54]</sup>, também utilizaram técnicas de revestimento. Coberturas de fosfatos de cálcio amorfo e hidroxiapatita cristalina com diferentes morfologias depositadas por uma técnica de ablação a laser, em uma liga composta por titânio, alumínio e vanádio, foram desenvolvidas.

## 2 OBJETIVO

Em virtude do Brasil ser um grande extrator de nióbio e esse elemento ser utilizado em tecnologias de ponta, o presente trabalho tem como objetivo inicial desenvolver compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio, de forma a avaliar o conjunto de propriedades obtidas, e dessa forma vislumbrar aplicações para os materiais produzidos. Devido às propriedades mecânicas obtidas por esse compósito, se tornou também objetivo desse estudo desenvolver compósitos híbridos de polipropileno, carregados com o beta-fosfato tricálcico, material bioativo, e com pentóxido de nióbio, vislumbrando biomateriais para implantes ortopédicos, como por exemplo, a substituição de osso esponjoso e para aplicações odontológicas, como reparações e implantes dentários.