

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

Esther Lorryne Machado Pereira

***Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxidos
Metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas***

Belo Horizonte

2021

Esther Lorryne Machado Pereira

Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxidos Metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciências das Radiações.

Orientador: Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira

Coorientadora: Prof.^a Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista

Belo Horizonte

2021

P436p

Pereira, Esther Lorryne Machado.

Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e óxidos metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas [recurso eletrônico] / Esther Lorryne Machado Pereira. - 2021.

1 recurso online (134 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Arno Heeren de Oliveira.

Coorientadora: Adriana de Souza Medeiros Batista.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 121-134.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Biomateriais - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Nanomateriais - Teses. 5. Óxidos metálicos - Teses. I. Oliveira, Arno H. II. Batista, Adriana de Souza Medeiros. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621.039(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES



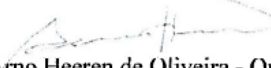
FOLHA DE APROVAÇÃO

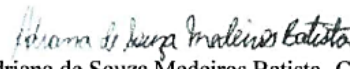
Produção e caracterização de nanocompósitos de PVDF, MWCNT e Óxidos Metálicos como biomaterial para aplicações biomédicas

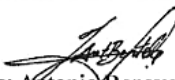
ESTHER LORRAYNE MACHADO PEREIRA


Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 02 de junho de 2021, pela banca constituída pelos membros:


Prof. Arno Heeren de Oliveira - Orientador
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG


Prof. Adriana de Souza Medeiros Batista - Coorientadora
PCTN - IMA/UFMG


Dr. Jhonny Antonio Benavente Castillo
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG


Dr. Luiz Oliveira de Faria
CDTN/CNEN

Crissia Carem Paiva
Fontainha:04598883669

Assinado de forma digital por Crissia
Carem Paiva
Fontainha:04598883669
Dados: 2021.06.09 11:39:28 -03'00'

Prof. Crissia Carem Paiva Fontainha
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG

Belo Horizonte, 02 de junho de 2021.

*Aos amores da minha vida, por estarem
ao meu lado e me apoiarem nos
momentos de maior necessidade.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por iluminar e zelar pela minha jornada.

Ao Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira pela orientação e acompanhamento de minha tese.

À Prof.^a Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista, coorientadora, pela intensa troca de conhecimento e parceria durante todos esses anos, você foi essencial para o alcance de mais um passo em minha trajetória acadêmica.

Ao Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria, por abrir as portas de seu laboratório e disponibilizar seu tempo e seus conhecimentos para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos membros da banca, por todas as contribuições que enriqueceram imensuravelmente este trabalho.

Ao Grifo Cheer e UFMG Cheer por serem meu lugar de refúgio durante os momentos mais difíceis e me proporcionarem amizades verdadeiras e experiências únicas.

Aos amigos da “Gota Louca” por todos esses anos de muito aprendizado e confraternizações, tornando a rotina mais leve.

Aos professores Rodrigo Modesto Gadelha Gontijo e Giovanni Antônio Paiva de Oliveira por todo suporte e parceria.

À Aline dos Santos Silva pela ajuda, prontidão e muitos momentos de descontração.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, pela infraestrutura essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Assim como agradeço a todos os funcionários pela colaboração, em especial aos do Prédio 7.

Ao Hospital das Clínicas da UFMG e ao Hospital Municipal Odilon Behrens por gentilmente cederem parte de sua infraestrutura para contribuição a esta pesquisa.

Ao Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono e ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicações do CDTN, por fornecerem parte dos materiais para a síntese dos nanocompósitos.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução do Departamento de Química da UFMG por auxiliar na aquisição de dados deste trabalho.

Ao meu amor pelas incansáveis horas de trabalho, troca e felicidade, além de muita paciência nos dias mais difíceis.

À minha família e velhos amigos pelo incentivo, apoio e afeto.

À minha mãe, por ser meu exemplo de força e dedicação. Razão pela qual todo esforço sempre valerá a pena.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos."

- Marie Curie

RESUMO

A produção de materiais híbridos de matriz polimérica reforçados com cargas de interesse tecnológico é uma estratégia para obtenção de materiais leves com propriedades diferenciadas. O polímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é conhecido pelas suas propriedades químicas, mecânicas, eletromecânicas e biocompatibilidade. Neste trabalho, nanocompósitos de PVDF e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT), acrescidas de Sulfato de Bário (BaSO_4) e Óxido de Bismuto (Bi_2O_3), foram produzidos e caracterizados, com o propósito de estudar suas aplicações como biomaterial de implante visível às técnicas de Raios X (RX) e Tomografia Computadorizada (TC). Para visualização em exames de Ressonância Magnética (RM) o nanomaterial implantado precisa ser capaz de produzir contraste positivo e não gerar artefatos na imagem, pensando nessas características amostras a base de PVDF acrescidos de Magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas. Em literatura é sinalizada a utilidade de visualização de implantes pós cirurgia por métodos não invasivos para acompanhamento de eventuais processos inflamatórios, deslocamento de prótese e possível contração do material. Neste sentido espera-se atender a esta demanda produzindo novos materiais nanocompósitos, estudando suas propriedades térmicas, mecânicas e sua visibilidade em exames de diagnóstico por imagem. Amostras de PVDF/ Bi_2O_3 (1:1), sem a presença de MWCNT, demonstraram atenuação compatível com o previsto teoricamente pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), calculada em 33,49%. Testes qualitativos e quantitativos usando o *software Medical Image Processing, Analysis, and Visualization* (MIPAV) reforçam o potencial de visualização das amostras nas imagens de RX. Em varreduras de TC as amostras são novamente visualizadas. Cálculos de coeficiente de atenuação demonstram que o aumento na espessura está relacionado ao aumento em energia para a faixa de absorção possível de ser atenuada pelo compósito. Imagens de RM indicam que proporções menores de Fe_3O_4 favorecem a formação de imagem com melhor definição de detalhes, sendo a técnica *In/Out* utilizada para análise qualitativa e a Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) utilizada para análise quantitativa.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos, Biomateriais, Implantes, PVDF, Óxidos metálicos.

ABSTRACT

The production of hybrid materials of polymeric matrix reinforced with loads of technological interest is a strategy to obtain lightweight materials with differentiated properties. Poly(vinylidene fluoride) polymer (PVDF) is known for its properties, properties, electromechanical and biocompatibility. In this work, PVDF nanocomposites and Multiple Wall Carbon Nanotubes (MWCNT), plus Barium Sulfate (BaSO_4) and Bismuth Oxide (Bi_2O_3), were cut and characterized, with their own as implant biomaterial. The techniques of X-rays (XR) and Computed Tomography (CT). In order to visualize in Magnetic Resonance (MRI) exams, the implanted nanomaterial needs to be able to produce positive contrast and not to generate artifacts in the image, considering these characteristics a base of PVDF plus Magnetite (Fe_3O_4) were synthesized. In the literature, the use of visualization of post-surgery implants by non-invasive methods to monitor inflammatory processes, displacement of prostheses and possible contraction of the material is indicated. In this sense, it is expected to meet this demand by producing new nanocomposite materials, studying their thermal, mechanical properties and their visibility in diagnostic imaging exams. Samples of PVDF/ Bi_2O_3 (1:1), without the presence of MWCNT, demonstrated attenuation compatible with that theoretically predicted by the National Institute of Standards and Technology (NIST), estimated at 33.49%. Qualitative and quantitative tests using Medical Image Processing, Analysis and Visualization software (MIPAV) reinforce the potential for visualizing X-ray images. On CT scans as they are viewed again. Attenuation coefficient calculations demonstrate that the increase in thickness is related to the increase in energy for an absorption range that can be attenuated by the composite. MRI images indicate that smaller proportions of Fe_3O_4 favor the formation of images with better definition of details, with the In/Out technique used for qualitative analysis and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy used for quantitative analysis.

Keywords: Polymeric nanocomposites, Biomaterials, PVDF, Implants, Metal oxides.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1 - Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos..... | 29 |
| FIGURA 2.2 - Conformação do PVDF nas fases alfa (α), beta (β) e gama (γ)..... | 30 |
| FIGURA 2.3 - Exemplos de processos de degradação gerados pela interação da radiação com o polímero..... | 33 |
| FIGURA 2.4 - Nanotubos de Carbono: a) SWCNT b) MWCNT..... | 34 |
| FIGURA 2.5 - Simulador de corpo descrito no documento ICRU <i>Report 48</i> | 42 |
| FIGURA 2.6 - Esquema utilizado por CARDOSO <i>et al.</i> como simulador de corpo para exames de Ressonância Magnética..... | 44 |
| FIGURA 2.7 - Representação dos vetores de magnetização transversal da água e da gordura em aquisições com diferentes TEs (indicados em ms), tomando como referência a frequência da água em um equipamento de 1,5 T..... | 56 |
| FIGURA 3.1 - Estrutura esquemática da pesquisa..... | 58 |
| FIGURA 3.2 - Preparo do PVDF..... | 59 |
| FIGURA 3.3 - Fases do preparo das amostras..... | 60 |
| FIGURA 3.4 - a) PVDF (50%)/Bi ₂ O ₃ (50%), b) PVDF (99,94%)/BaSO ₄ (0,06%).c) PVDF (90,90%)/ Fe ₃ O ₄ (9,1%) e d) PVDF (71,42%)/Fe ₃ O ₄ (28,58%)..... | 62 |
| FIGURA 3.5 - Espectrofotômetro UV-240 PC, <i>Shimadzu</i> | 63 |
| FIGURA 3.6 - Equipamento <i>Thermal Advantage</i> , modelo Q10..... | 64 |
| FIGURA 3.7 - Microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo, SIGMA VP - <i>Carl Zeiss Microscop</i> | 65 |
| FIGURA 3.8 - Equipamento <i>Bomem</i> , modelo 100..... | 66 |
| FIGURA 3.9 - Difratorômetro de raios X,D/MAX ULTIMA - <i>Rigaku</i> | 67 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.10 - Amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ posicionadas acima de uma placa de acrílico do objeto simulador, para obtenção das imagens de RX..... | 68 |
| FIGURA 3.11 - Amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ posicionadas no interior do objeto simulador, para obtenção das imagens de RX..... | 68 |
| FIGURA 3.12 - Posicionamento das amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ para obtenção das imagens de TC..... | 69 |
| FIGURA 3.13 - Arranjo Experimental utilizado para irradiação das amostras..... | 70 |
| FIGURA 3.14 - Amostras de PVDF/Fe ₃ O ₄ no interior do objeto simulador..... | 72 |
| FIGURA 3.15 - Equipamento <i>Advance DPX 200 - Bruker</i> | 73 |
| FIGURA 4.1 - Etapas do trabalho..... | 75 |
| FIGURA 4.2 - Imagens de MEV das amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ e PVDF/BaSO ₄ , com e sem a presença de MWCNT, usando detector SE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 1.00 KX..... | 76 |
| FIGURA 4.3 - Imagens de MEV da amostra de PVDF puro, usando detector SE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 2.97 KX..... | 77 |
| FIGURA 4.4 - Imagens de MEV dos nanocompósitos de PVDF(99,94%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%) e PVDF(99,94%)/BaSO ₄ (0,06%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX..... | 77 |
| FIGURA 4.5 - Imagens de MEV do nanocompósito de PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX..... | 78 |
| FIGURA 4.6 - Imagem de MEV do nanocompósito de PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT (0,08%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX..... | 82 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 4.7 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/ Bi ₂ O ₃ (50%), b) PVDF(66,6%)/Bi ₂ O ₃ (33,4%) e c) PVDF(90,9%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%), posicionadas em cima de uma placa de acrílico de 1 cm..... | 91 |
| FIGURA 4.8 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/Bi ₂ O ₃ (50%), b) PVDF(66,6%)/Bi ₂ O ₃ (33,4%) e c) PVDF(90,9%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%), posicionadas no simulador de corpo..... | 92 |
| FIGURA 4.9 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/Bi ₂ O ₃ (50%), b) PVDF(66,6%)/Bi ₂ O ₃ (33,4%) e c) PVDF(90,9%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%), posicionadas no simulador de corpo com mudança nos fatores de exposição..... | 92 |
| FIGURA 4.10 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(90,9%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%)..... | 94 |
| FIGURA 4.11 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(66,6%)/Bi ₂ O ₃ (33,4%)..... | 94 |
| FIGURA 4.12 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(50%)/Bi ₂ O ₃ (50%)..... | 95 |
| FIGURA 4.13 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(50%)/Bi ₂ O ₃ (50%), usando o detector BSE..... | 95 |
| FIGURA 4.14 - Imagens de TC do objeto simulador corporal sem e com a presença de Bi ₂ O ₃ | 98 |
| FIGURA 4.15 - Imagens de MEV dos nanocompósito de PVDF/Fe ₃ O ₄ | 99 |
| FIGURA 4.16 - Imagens de MEV da amostra de PVDF(50%)/Fe ₃ O ₄ (50%) no ponto 1 em (a) e no ponto 2 em (b)..... | 99 |
| FIGURA 4.17 - Simulador de corpo usado para obter imagens de RM com esquema mostrando a posição das amostras de PVDF/Fe ₃ O ₄ em seu interior..... | 102 |
| FIGURA 4.18 - Imagem do simulador de corpo (a) e imagens de RM no plano coronal com ponderação T1 (b) e ponderação T2 (c)..... | 102 |

FIGURA 4.19 - Imagens de RM no plano axial, aquisições ponderadas em T1 e T2 de amostras de PVDF(83,33%)/Fe₃O₄(16,67%) e PVDF(62,5%)/Fe₃O₄(37,5%) no interior do simulador de corpo..... 103

FIGURA 4.20 - Cortes axiais de RM em ponderações: a) T1, b) T2, c) em fase e d) fora de fase..... 114

FIGURA 4.21 - Cortes sequenciais axiais de RM em ponderações: a) T1, b) T2, c) em fase e d) fora de fase..... 114

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| GRÁFICO 2.1 - Coeficiente de absorção teórico dos elementos BaSO ₄ (a) e Bi ₂ O ₃ (b) | 39 |
| GRÁFICO 4.1 - Espectros de EDS da amostra de PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/ MWCNT(0,08%)..... | 79 |
| GRÁFICO 4.2 - Termograma das amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/ BaSO ₄ (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/BaSO ₄ (0,06%), PVDF(99,86%)/ Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,94%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)..... | 80 |
| GRÁFICO 4.3 - Comparativo entre DSC e MEV das amostras de PVDF puro, PVDF(99,94%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%) e PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%)..... | 81 |
| GRÁFICO 4.4 - Picos de atenuação aos Raios X obtidos pela passagem do feixe de raios X pelas amostras de PVDF(99,94%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%), PVDF(99,86%)/ BaSO ₄ (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(98,92%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%)/MWCNT (0,08%) e PVDF (99%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%). O pico de maior intensidade se deve ao feixe de raios X sem atenuação..... | 83 |
| GRÁFICO 4.5 - Atenuação teórica (NIST) para amostras de PVDF(99,86%)/BaSO ₄ (0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%)..... | 84 |
| GRÁFICO 4.6 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuações experimentais para: a) amostras de PVDF(99,86%)/BaSO ₄ (0,06%)/MWCNT(0,08%) e b) PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT (0,08%)..... | 85 |
| GRÁFICO 4.7 - Espectrogramas comparativos de FTIR em amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/ZrO ₂ (0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/ MWCNT (0,08%), irradiadas com 1000 kGy..... | 86 |
| GRÁFICO 4.8 - Relação dose x absorbância: (a) banda equivalente a 1715 cm ⁻¹ e (b) banda equivalente a 1730 cm ⁻¹ do nanocompósito PVDF(99,86%)/ZrO ₂ (0,06%)/MWCNT(0,08%)..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| GRÁFICO 4.9 - Espectrograma de FTIR dos nanocompósitos de PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%) irradiado com doses entre 100 kGy e 2000 kGy, nos comprimentos de onda entre 1600 cm ⁻¹ a 1900 cm ⁻¹ | 88 |
| GRÁFICO 4.10 - Relação dose x absorbância: (a) banda equivalente a 1715 cm ⁻¹ e (b) banda equivalente a 1730 cm ⁻¹ do nanocompósito PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%)..... | 89 |
| GRÁFICO 4.11 - DRX comparativo entre as amostras de PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%) NIST, PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%) e PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (9,1%)/MWCNT(0,08%)..... | 90 |
| GRÁFICO 4.12 - Espectrogramas de EDS das amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ | 93 |
| GRÁFICO 4.13 - Atenuação da amostra de PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1)..... | 96 |
| GRÁFICO 4.14 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para a amostra de PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1)..... | 97 |
| GRÁFICO 4.15 - Espectros de EDS da amostra de PVDF(50%)/Fe ₃ O ₄ (50%) no ponto 1 e 2 (a), espectros de EDS das amostras de PVDF(97,08%)/Fe ₃ O ₄ (2,92%), PVDF(90,90%)/Fe ₃ O ₄ (9,1%), PVDF(71,42%)/Fe ₃ O ₄ (28,58%) e PVDF(50%)/Fe ₃ O ₄ (50%) (b)..... | 100 |
| GRÁFICO 4.16 - Espectros de UV-Vis das amostras de PVDF/Fe ₃ O ₄ com diferentes proporções de magnetita (a) e aumento na absorção à 400 nm em função do aumento da fração de massa de magnetita (b)..... | 101 |
| GRÁFICO 4.17 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ (50%, 33,4% e 9,1%)..... | 105 |
| GRÁFICO 4.18 - Histogramas correspondentes a: a) placa de acrílico do objeto simulador, b) PVDF/Bi ₂ O ₃ 9,1%, c) PVDF/Bi ₂ O ₃ 33,4% e d) PVDF/Bi ₂ O ₃ 50%..... | 106 |
| GRÁFICO 4.19 - Atenuação experimental das amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1) em espessuras de 60 µm, 120 µm e 180 µm..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| GRÁFICO 4.20 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1) em espessuras de 60 µm, 120 µm e 180 µm..... | 109 |
| GRÁFICO 4.21 - Análise da imagem tomográfica da região abdominal do simulador Alderson Rando® pelo <i>software</i> MIPAV..... | 109 |
| GRÁFICO 4.22 - Análise da imagem tomográfica da região abdominal do simulador de acrílico e cobre a) sem amostra e b) com amostras, pelo <i>software</i> MIPAV..... | 110 |
| GRÁFICO 4.23 - Histogramas correspondentes a: a) objeto simulador, b) PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1) com 60 µm c)) PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1) com 120 µm e d)) PVDF/Bi ₂ O ₃ (1:1) com 180 µm..... | 111 |
| GRÁFICO 4.24 - RMN de amostras de gel clínico puro e de gel acrescido de 100 mg de CuSO ₄ .5H ₂ O com suas respectivas imagens por RM..... | 113 |

LISTA DE TABELAS

- TABELA 4.1 - Dados de EDS referente as amostras de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%), e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%).....78
- TABELA 4.2 - Medidas da temperatura de fusão e calor latente de fusão obtidos através de termogramas de amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%), e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%).....80
- TABELA 4.3 - Porcentagem de atenuação total dos raios X pela amostra PVDF/Bi₂O₃.....97
- TABELA 4.4 - Valores de SNR das imagens da placa de acrílico do objeto simulador e das amostras de: PVDF/Bi₂O₃ 9,1%, PVDF/Bi₂O₃ 33,4% e PVDF/Bi₂O₃ 50%.....107
- TABELA 4.5 - Coeficiente de absorção e correspondente em energia de absorção para amostras PVDF/Bi₂O₃ (1:1), obtidos em três diferentes testes experimentais.....112

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| 4.1 - $I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$ | 84 |
| 4.2 - $\mu = -1/x \ln(I/I_0)$ | 84 |
| 4.3 - $\rho_{comp} = \rho_{PVDF} \cdot W_{PVDF} + \rho_{Mat.Graf.} \cdot W_{Mat.Graf.}$ | 84 |
| 4.4 - $At\% = (I - I/I_0) \cdot 100$ | 97 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| a.C. | Antes de Cristo |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais) |
| BSE | Detector de Elétrons Retroespalhados |
| CCVD | Deposição Química de Vapor |
| CDTN | Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear |
| CNT | <i>Carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono) |
| CR | Radiografia Computadorizada |
| DIL | Sinal de indução livre |
| DMAc | Dimetilacetamida |
| DRX | Difração de Raios X |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| EDS | Espectrometria por Energia Dispersiva |
| FRFSE | <i>Fast Recovery Fast Spin Echo</i> |
| FSE | <i>Fast Spin Echo</i> |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GE | <i>General Electric Company</i> |
| IAEA | <i>International Atomic Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia Atômica) |
| ICRU | <i>International Commission on Radiation Units and Measurements</i> (Comissão Internacional de Unidades e Medições de Radiação) |
| IRM | Imagem de Ressonância Magnética |
| LAREMAR | Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução |
| LIG | Laboratório de Irradiação Gama |

| | |
|--------|--|
| LQN | Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MIPAV | <i>Medical Image Processing, Analysis, and Visualization</i> |
| MWCNT | <i>Multi-walled carbon nanotubes</i> (Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas) |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) |
| PVDF | Poli(fluoreto de vinilideno) |
| RM | Ressonância Magnética |
| RMN | Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear |
| ROI | Região de interesse |
| RPM | Rotação por minuto |
| RX | Raios X |
| SE | Detector de Elétrons Secundários |
| SNR | Razão sinal-ruído |
| SWCNT | <i>Single-walled carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Simples) |
| TC | Tomografia Computadorizada |
| TE | Tempo de eco |
| TR | Tempo de repetição |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| UV-Vis | Espectrometria no Ultravioleta Visível |
| VOI | Volume de interesse |

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

| | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| μ | mícron |
| $^{\circ}\text{C}$ | grau Celsius |
| BaO | Óxido de Bário |
| BaSo ₄ | Sulfato de Bário |
| Bi ₂ O ₃ | Óxido de Bismuto |
| CaCO ₃ | Carbonato de Cálcio |
| cm | centímetro |
| Co-60 | Cobalto 60 |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfato de Cobre Penta-hidratado |
| E | energia |
| eV | elétronvolt |
| Fe ₃ O ₄ | Óxido de Ferro |
| g | grama |
| G | gauche |
| Gy | gray |
| K | quilo |
| K | temperatura de Curie |
| L | litro |
| m | mili |
| M | mega |
| mol | mol |
| n | nano |
| PbO | Chumbo |

| | |
|-------------------------|-------------------|
| Si_2O_4 | Quartzo |
| s | segundo |
| T | tesla |
| T | trans |
| ZrO_2 | Óxido de Zircônio |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 21 |
| 1.2 OBJETIVOS | 23 |
| 1.2.1 <i>Objetivo Geral</i> | 23 |
| 1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> | 23 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 25 |
| 2.1 BIOMATERIAIS | 25 |
| 2.2 POLÍMEROS | 27 |
| 2.2.1 <i>Poli(Fluoreto de Vinilideno)</i> | 28 |
| 2.2.2 <i>Biomateriais de matriz polimérica</i> | 31 |
| 2.2.3 <i>Interação da radiação com polímeros</i> | 32 |
| 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO | 34 |
| 2.4 USO DE ÓXIDOS METÁLICOS EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS | 37 |
| 2.5 OBJETOS SIMULADORES DE CORPO | 40 |
| 2.5.1 <i>Simulador de Corpo para uso em Raios X e Tomografia Computadorizada</i> | 41 |
| 2.5.2 <i>Simulador de Corpo para uso em Ressonância Magnética</i> | 43 |
| 2.6 TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICO POR IMAGEM PARA VISUALIZAÇÃO DE MATERIAIS IMPLANTADOS | 45 |
| 2.6.1 <i>Equipamentos de Raios X</i> | 45 |
| 2.6.2 <i>Equipamentos de Tomografia Computadorizada</i> | 46 |
| 2.6.3 <i>Equipamentos de Ressonância Magnética</i> | 47 |
| 2.7 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS | 50 |
| 2.7.1 <i>Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível</i> | 50 |
| 2.7.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura | 51 |
| 2.7.4 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier | 52 |
| 2.7.5 Difração de raios X..... | 53 |
| 2.8 MÉTODOS QUALITATIVOS E QUANTITATIVOS PARA ANÁLISE DE IMAGENS | 53 |
| 2.8.1 Medical Image Processing, Analysis, and Visualization | 53 |
| 2.8.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear | 54 |
| 2.8.3 Técnica In/Out para aquisição de imagens de RM..... | 55 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 58 |
| 3.1 PRODUÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS..... | 58 |
| 3.1.1 Preparo do Polímero | 59 |
| 3.1.2 Preparo das Amostras | 59 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS | 63 |
| 3.2.1 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível..... | 63 |
| 3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial..... | 63 |
| 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura | 64 |
| 3.2.5 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier | 65 |
| 3.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ATENUAÇÃO AOS RAIOS X | 66 |
| 3.3.1 Estudo das propriedades de atenuação aos raios X utilizando a técnica de DRX..... | 66 |
| 3.3.2 Estudo das propriedades de atenuação aos raios X utilizando equipamentos de RX e TC | 67 |
| 3.4 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS..... | 70 |
| 3.5 ESTUDO QUALITATIVO E QUANTITATIVO DAS IMAGENS DE RX, TC E RM..... | 72 |
| 3.5.1 Medical Image Processing, Analysis, and Visualization | 72 |

| | |
|--|------------|
| 3.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear | 73 |
| 3.5.3 Técnica In/Out para aquisição de imagens de RM..... | 73 |
| 3.6 ESTUDO DO POTENCIAL DOSIMÉTRICO | 74 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 75 |
| 4.1 PRIMEIRA ETAPA..... | 75 |
| 4.1.1 Pré-seleção dos componentes para uso como biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC..... | 75 |
| 4.1.2 Estudo estrutural e das propriedade de atenuação das amostras de PVDF/Bi ₂ O ₃ | 90 |
| 4.1.3 Estudo estrutural e das propriedade magnéticas das amostras de PVDF/Fe ₃ O ₄ | 99 |
| 4.2 SEGUNDA ETAPA | 104 |
| 4.2.1 Teste em imagens de RX..... | 104 |
| 4.2.2 Teste em imagens de TC..... | 107 |
| 4.2.3 Comparativo entre resultados de RX diagnóstico, RX industrial e TC | 112 |
| 4.2.4 Teste em imagens de RM..... | 112 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 116 |
| 6. CONCLUSÕES | 120 |
| REFERÊNCIAS..... | 121 |

1. INTRODUÇÃO

A evolução científica se evidencia em grande parte no setor da saúde, onde as inovações tecnológicas impactam diretamente na melhoria da qualidade de vida dos indivíduos. O desenvolvimento de novos materiais deve-se, em grande parte, as necessidades do homem em suas aplicações. No âmbito relacionado a medicina essas descobertas têm proporcionado inovações que geram contribuições em diversos campos da ciência.

Biomateriais, por definição, são dispositivos utilizados de maneira terapêutica ou diagnóstica que tem interação direta com fluidos e tecidos biológicos (APARECIDA *et al.*, 2008). Desenvolvidos por compostos de origem natural ou sintética, orgânica ou inorgânica, vivos ou inanimados e tem como atribuição aprimorar ou substituir uma função, um tecido ou um órgão danificado (RATNER *et al.*, 2004).

Sua aplicabilidade é datada desde a antiguidade (APARECIDA *et al.*, 2008), há registros do uso de linho e ouro como material de sutura no Antigo Egito (200 a.C.), assim como o uso de conchas como dentes artificiais pelos Maias (600 a.C.). Atualmente, as aplicações são cada vez mais vastas e aprimoradas, como é o caso das lentes de contato, sensores, tecidos artificiais e materiais implantáveis (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Dentre os principais materiais de origem sintética utilizados como biomateriais estão metais, cerâmicas e polímeros. Sendo que, algumas vezes, duas classes de biomateriais são combinadas originando os materiais compósitos (RATNER *et al.*, 2004). Os compósitos são formados pela união de dois ou mais materiais de natureza distinta, dando origem a um material com propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas melhoradas quando comparados aos materiais isolados. São sistemas multifásicos que possuem propriedades intermediárias, onde há uma região limite ou interfacial estabelecida entre uma fase constituída de partículas ou cargas (fase dispersa) e uma região conhecida como matriz. A propriedade final do compósito dependerá das inter-relações entre estas, desde a sua distribuição, orientação e compatibilidade (SIONKOWSKA, 2011).

Materiais poliméricos ocupam uma posição de destaque dentre os biomateriais para uso médico (RATNER *et al.*, 2004), compósitos são geralmente facilmente produzidos, com custos mais interessantes, fabricados de acordo com a necessidade (fios, malhas, partículas) e possuem propriedades mecânicas semelhantes aos materiais biológicos (PARK; LAKES, 2007; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; WONG; BROZINO, 2007).

Nanopartículas dispersas em matrizes poliméricas promovem modificações que podendo influenciar a dinâmica molecular do polímero. Esse processo resulta em alterações significativas nas suas propriedades físicas, fazendo com que o compósito tenha aplicações tecnológicas não previstas anteriormente para os materiais individualmente (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Neste sentido, recentemente, alguns pesquisadores vêm demonstrando que os nanotubos de carbono (CNT) possuem propriedades de atenuação da radiação ionizante para algumas qualidades de radiação. Por exemplo, Karthik e Shivram (2007) relataram que compósitos à base de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) são capazes de blindar completamente a entrada de radiação de prótons com energia de 800 MeV em naves e satélites espaciais. Por outro lado, Fujimore *et al.* (2011) descobriram que compósitos poliméricos preenchidos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) podem atenuar 80% de um feixe de raios X com energia de 18 keV.

Do mesmo modo, óxidos metálicos já são alvo de estudos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais atenuadores de radiação, como é o caso do sulfato de bário, cobre, gadolínio, ouro, chumbo, molibdênio, ródio, prata, zircônio, tungstênio, bismuto e zinco. Sendo os compósitos com bismuto amplamente empregados como blindagem protetora em exames radiológicos de Tomografia Computadorizada (FONTAINHA, 2016).

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) foi estudado por Batista (2012) para dosimetria gama de altas doses, onde seu potencial dosimétrico foi demonstrado através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), acompanhando os picos de absorção em 1730 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} e por

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), acompanhando a diminuição do calor latente de fusão cristalina em relação à dose de radiação aplicada.

O assunto apresentado está organizado de forma que no segundo capítulo são discutidos os aspectos teóricos pertinentes ao trabalho. No capítulo 3, será abordada os materiais e a metodologia utilizada. No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, no capítulo 5 são feitas as considerações finais e no capítulo 6 são retratadas as conclusões alcançadas através das análises dos resultados.

1.1 MOTIVAÇÃO

Tecnologia e medicina têm dado passos largos rumo a inovação, visando a prevenção e o tratamento de doenças graves, assim como um aumento na expectativa de vida mundial. Nas últimas décadas o setor de biomateriais teve um salto no número de produtos disponíveis, acarretando um avanço econômico expressivo. A elaboração de materiais mais eficientes e de menor custo significa melhores prognósticos e menor impacto financeiro para a administração pública.

Em 2012 os biomateriais para aplicações cardiovasculares representavam uma fração de mercado estimada de 34,5% (PIRES; BIEHALZ; MORAES; 2015), onde cerca de 58% dos gastos estavam relacionados a implantes de cardioversores, cardiodesfibriladores e marcapassos, seguido por próteses endovasculares (“*stents*”) e válvulas cardíacas, correspondendo a, respectivamente, 22% e 4% dos gastos de um hospital de cardiologia (SOARES, 2015).

Outro setor de destaque é o de biomateriais para implantes ortopédicos, estima-se que no Brasil em 2015 os gastos com esse tipo de implante foram de quase US\$ 2 milhões de dólares (SOARES, 2015). A previsão é que o mercado global de implantes espinhais e dispositivos para cirurgia cresça de US\$ 10,3 bilhões de dólares em 2019 para US \$13,8 bilhões em 2025, a uma taxa composta de crescimento anual de 5% (MARQKETS AND MARKETS, 2020), fazendo com que os biomateriais ortopédicos tenham alta representatividade econômica.

Entretanto, mesmo com o grande número atual de biomateriais disponíveis, o desenvolvimento e aprimoramento nesta esfera ainda é uma necessidade, uma vez que boa parte dos dispositivos tecnologicamente mais avançados está restrita ao uso por uma minoria, fazendo necessário a promoção do acesso de todas as parcelas da população a produtos que associem qualidade, segurança e custo acessível.

Um obstáculo recorrentemente retratado na literatura é a incapacidade de visualização de determinados biomateriais pós implante, o que dificulta a avaliação de possíveis retrações, deslocamentos ou mesmo na avaliação final da posição do implante.

Kozakiewicz *et al.* (2013) apresentaram a aplicação de Polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW-PE) para reconstruções tridimensionais adequadas da parede orbital. O material permite correções de volume da órbita e é imune a deformações operacionais. No entanto, o UHMW-PE não é visível no exame radiológico, o que dificulta a avaliação da posição final do implante e pode influenciar no resultado funcional da prótese (WILDE *et al.*, 2013). A diplopia residual é uma das complicações mais frequentes após a cirurgia orbital (MUSTAFA *et al.*, 2011), mas uma simples correção da posição do implante na órbita durante a cirurgia primária pode evitar a necessidade de uma cirurgia corretiva (LOBA *et al.*, 2012).

Pensando em solucionar esta questão Jazwiecka-Koscielniak e Kozakiewicz (2014) desenvolveram um compósito de UHMW-PE modificado com cubos de titânio que se apresentou claramente visível na TC, dando a oportunidade de avaliar sua posição em relação às estruturas ósseas circundantes. Os pacientes foram acompanhados no pós-operatório por 12 meses e nenhum efeito adverso foi revelado.

Estes resultados encorajam a busca por biomateriais que sejam visíveis a técnicas de diagnóstico por imagem visando melhorias como a redução de possíveis infecções decorrente de novos procedimentos invasivos, que impactam diretamente na qualidade de vida do paciente, além de gerar gastos associados.

Logo, o intuito principal desse trabalho está na obtenção de nanocompósitos de matriz de PVDF, acrescidos de MWCNT e óxidos metálicos como alternativa para aplicação como biomaterial de implante visível às técnicas de imagem por Raios X (RX), Tomografia Computadorizada (TC) e Ressonância Magnética (RM).

1.2 OBJETIVOS

Este estudo propõe atender ao objetivo geral e aos objetivos específicos descritos a seguir.

1.2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar nanocompósitos de matriz de PVDF, acrescido de MWCNT e óxidos metálicos com posterior estudo para uso como biomaterial de implante visível às técnicas de imagem por Raios X (RX), Tomografia Computadorizada (TC) e Ressonância Magnética (RM).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir nanocompósitos de PVDF/Bi₂O₃ e PVDF/BaSO₄, com e sem MWCNT, caracterizá-los quanto às propriedades térmicas e estruturais.
- Produzir nanocompósitos de PVDF/Fe₃O₄ e avaliar sua capacidade de exibir propriedades magnéticas ao ser submetido a exame de RM.
- Estudar os mecanismos de interação entre os componentes dos nanocompósitos em relação ao processo de síntese e proporção entre os elementos através da Espectrometria no Ultravioleta Visível (UV-Vis).
- Caracterizar a dispersão das cargas (MWCNT e óxidos metálicos) na matriz de PVDF, porosidade e uniformidade através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS).
- Estudar as propriedades de atenuação aos raios X dos nanocompósitos com a técnica de Difração de Raios X (DRX).
- Escolher os melhores componentes e proporção para o biomaterial a ser visualizado por técnicas que utilizam radiação ionizante.

- Estudar as propriedades de atenuação aos raios X dos nanocompósitos utilizando equipamentos de RX e TC, comparando atenuação dos nanocompósitos com o simulador de tecido configurado com placas de acrílico e cobre.
- Escolher a melhor proporção para o biomaterial a ser visualizado pela técnica de RM.
- Obter imagens de RM dos compósitos de PVDF/Fe₃O₄ em simulador produzido com gel clínico/CuSO₄.5H₂O, testando diferentes ponderações de imagens.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOMATERIAIS

A princípio os biomateriais estavam relacionados a materiais e substâncias que, nos sentidos sistêmicos e farmacológicos, eram feitos para implantação ou incorporação. Esperava-se que estes dispositivos interagissem o mínimo possível com o ambiente fisiológico ao seu redor (PARK, 2012).

À medida que os anos passaram houve um melhor entendimento da interação entre os materiais e o ambiente em que são implantados, fazendo com que a definição de biomateriais evoluísse para se adaptar. De maneira geral, um biomaterial é todo material que se destina a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo (ONG; APPLEFORD; MANI, 2014). Nos dias de hoje o conceito envolve desde a engenharia de tecidos, a entrega de medicamentos, até a nanotecnologia e a transfecção de genes, tornando primordial o estudo dos mecanismos dessa interação e a transparência de seus funcionamentos (WILLIAMS, 2008).

O grande diferencial de uma biomaterial é sua capacidade de entrar em contato com tecidos, fluidos ou sistema do corpo humano sem causar dano de grau inadmissível ao local de implante. Procedimentos de coexistência entre o biomaterial e o tecido de forma harmônica e que maximize o desempenho do dispositivo médico são alvo de pesquisas e constante discussão em se tratando de biocompatibilidade (WILLIAMS, 2008).

Existem muitas etapas desde a identificação da necessidade de criação um biomaterial até sua utilização e avaliação final. Tudo se inicia com a identificação de uma carência em determinada aplicação, que pode ser a substituição de um órgão, o tratamento de uma doença, uma melhoria em algum biomaterial preexistente ou mesmo o uso meramente cosmético.

Em seguida inicia-se o projeto e síntese dos materiais para testes diversos (quanto à composição, estrutura, propriedades mecânicas, toxicologia, biorreação ao material,

bioestabilidade) e, baseando-se nos que apresentam resultados mais promissores, faz-se a fabricação seguida da esterilização e embalagem do biomaterial que é, então, enviado para testes mais minuciosos de toxicologia e biointeração *in vitro* e *in vivo*.

Posteriormente é necessário tratar de aspectos regulatórios relacionados à pré-aprovação no mercado, estudos clínicos iniciais, triagem clínica e acompanhamento de longo prazo. Mesmo após a aprovação e uso clínico de um novo biomaterial análises e registros de explantes são extraídos de pacientes visando o entendimento de eventuais falhas para sua correção, o que torna o desenvolvimento de um biomaterial um estudo multidisciplinar para que análises possam ser feitas de forma a abranger os vários aspectos requeridos.

Generalizar as características necessárias a um biomaterial é inviável, uma vez que isso depende da aplicação desejada, porém, algumas propriedades são constantemente analisadas, fazendo com que o dispositivo possa ser sintetizado de forma eficiente e economicamente atraente (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; CHU, 2007).

Assim, em se tratando de propriedades biológicas, é importante observar a biocompatibilidade, frequentemente associada à citotoxicidade, alergenicidade, hemocompatibilidade, proliferação celular e estimulação de adesão; as propriedades físicas, como permeabilidade, morfologia da superfície, energia superficial, rugosidade, encaixe anatômico, porosidade e cor; as propriedades mecânicas como flexibilidade, alongamento e tensão de ruptura e também as propriedades químicas, como resistência à esterilização, densidade, estabilidade e forma de degradação quando em contato com o organismo (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; FALEIROS-SANTOS *et al.*, 2019). O grande paradigma da biocompatibilidade é que o sistema imunológico reconheça o biomaterial como parte integrante do meio fisiológico. Para tanto existem estratégias de composição, superfície e geometria para cada tipo de biomaterial.

Uma das classificações dos biomateriais ocorre em detrimento de sua estrutura molecular e tipo de ligação atômica, são elas: materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Apesar de os biomateriais metálicos ainda predominarem sobre o mercado mundial, espera-se um elevado crescimento no mercado de biomateriais poliméricos

devido as suas características de elasticidade, flexibilidade, biocompatibilidade, inércia biológica e longevidade (FALEIROS-SANTOS *et al.*, 2019).

Dentre os mais de 300 mil produtos utilizados como biomateriais podemos citar os materiais implantáveis (fios de sutura, malhas, substitutivos ósseos, válvulas cardíacas, placas, dentes, tendões, lentes), os órgãos artificiais (coração, rins, fígado, pele, prótese mamária), os dispositivos biomédicos (biossensores, sistemas de hemodiálise), os dispositivos para liberação de medicamentos (implantes subdérmicos e partículas), os curativos e outros. A necessidade do desenvolvimento de biomateriais que sejam visíveis a técnicas de diagnóstico por imagem advém dos constantes relatos literários sobre complicações pós-cirúrgicas que poderiam ser minimizadas ou evitadas se o acompanhamento do implante pudesse ser efetuado de forma menos invasiva (CARLSON; FRANTZIDES, 2001).

Stadlhuber *et al.* (2009) relataram que as possíveis complicações associadas a técnica de fechamento hiatal reforçada com malha envolvem a migração, retração, erosões, infecções recorrentes e dor. Suspeitas de complicações relacionadas ao implante da malha levam a uma cirurgia de revisão, podendo ocasionar ressecção de órgão e remoção do implante (SEKER; KULACOGU, 2011). Biomateriais visíveis a técnicas de diagnóstico por imagem contribuirão para o acompanhamento pré e pós implante, além de auxiliar em planejamentos intervencionistas adequados, possibilitando estratégias cirúrgicas mais eficazes.

2.2 POLÍMEROS

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, denominadas meros (CANEVAROLO JR, 2006), que podem ser de origem natural ou sintética. Essas macromoléculas conferem propriedades importantes ao material como leveza, isolamento elétrico e térmico, flexibilidade e boa resistência a corrosão (SALVADOR; USBERCO, 2000).

As características físicas de um polímero são observadas através de sua massa e forma molecular e da estrutura de suas cadeias moleculares, que podem ser lineares, ramificadas, cruzadas ou em rede. Polímeros são denominados copolímeros quando

oriundos de duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes e homopolímeros quando oriundos de apenas uma unidade repetitiva monomérica. Possuem regiões cristalinas dispersas dentro de um remanescente amorfo e seu grau de cristalinidade é determinado baseado na proporção dessas regiões, podendo ser totalmente amorfo até quase totalmente cristalino (MARTOS, 2014).

Em sua maioria, os polímeros cristalizam a partir de um líquido formando esferulitas, que são estruturas esféricas constituídas de pilhas de lamelas (WISNIEWSKI *et al.*, 2002). As fases cristalinas são responsáveis pela resistência mecânica e térmica, e as fases amorfas são responsáveis por conceder ao material tenacidade e flexibilidade (ATOFINA CHEMICALS, 2003), sendo o grau de cristalinidade uma propriedade relevante dos materiais poliméricos, expresso em porcentagem, pela relação estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa (DE PAOLI, 2008).

2.2.1 Poli(Fluoreto de Vinilideno)

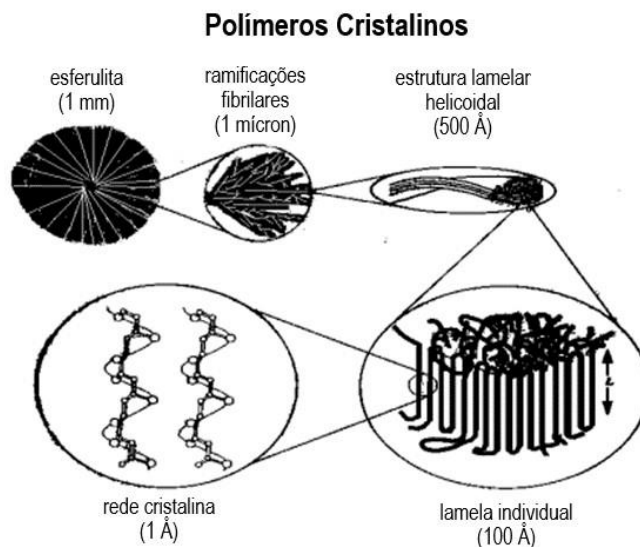
O Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) é um homopolímero linear semicristalino, constituído de repetições do monômero $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (GREGORIO JR., 2006), de peso molecular equivalente a $105 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que corresponde a 2000 unidades repetitivas de monômeros (BATISTA, 2012).

Suas ótimas propriedades piro e piezelétricas o tornaram um material ferroelétrico de exequível processabilidade e estabilidade química largamente estudado (NALWA, 1995). Em comparação com os demais polímeros fluorados é o que possui custo relativamente menor e é o único que apresenta propriedades piezoelétricas. Dentre os termoplásticos, o PVDF possui propriedades mecânicas interessantes, o que possibilita uma vida maior sob fadiga (HARPER; PETRIE, 2003).

Em geral, a esferulita é caracterizada como um agregado arredondado de cristais lamelares radiantes com uma aparência fibrosa que se origina de um núcleo como uma partícula de contaminante, resíduo de catalisador ou flutuação na densidade criada ao acaso. Essas estruturas muitas vezes crescem através de estágios, primeiro agulhas lamelares, em seguida, feixes lamelares e agregados lamelares semelhantes a carretéis e, finalmente, as esferulitas com ramificação lamelar que podem variar em diâmetro de

submícrons a várias centenas de mícrons. A estrutura cristalina do PVDF é representada pelo diagrama mostrado na FIGURA 2.1.

FIGURA 2.1 - Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.



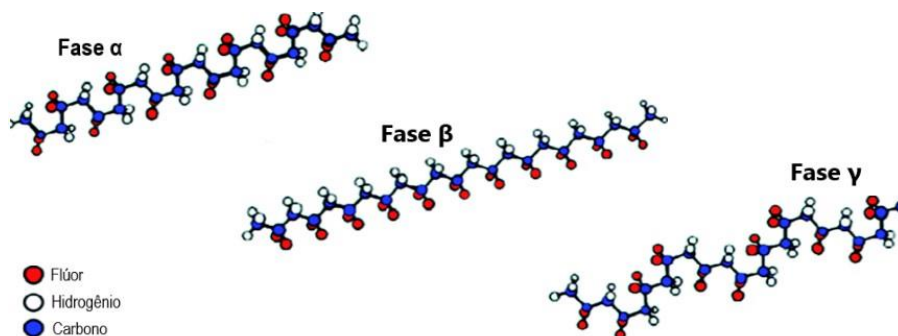
Fonte: LOVINGER, 1983.

No crescimento de esferulitas em polímeros as lamelas cristalinas muitas vezes se empilham em pacotes com origem em um único ponto de nucleação e crescem radialmente para fora até que colidam com as pilhas lamelares vizinhas que cresceram a partir de outros locais de nucleação. As pilhas lamelares são limitadas lateralmente até certo ponto, de modo a formar uma estrutura. A instabilidade de restrição lateral é percebida se desenvolvendo a partir da região cristalina principal entre impurezas que crescem das formações lamelares e formam uma região semicristalina. As impurezas incluem uma série de coisas como sujeira, segmentos de cadeia de tacticidade imprópria, segmentos ramificados, grupos terminais e outros componentes amorfos que não podem se cristalizar na mesma temperatura de cristalização. Assim, algumas cadeias amorfas podem se cristalizar a uma temperatura mais baixa, para facilitar um segundo processo de cristalização principal, ocorrendo nas regiões interlamelares ou interesferulíticas, criando pontos de ramificação que permitem que a esferulita cresça como um estrutura tridimensional (XU, *et al.*, 2005).

Em função da diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono o PVDF manifesta dipolos elétricos permanentes perpendiculares a suas cadeias

(CALLEGARI, 2004). Apresenta comportamento polimórfico, o que significa que pode apresentar formas cristalinas distintas (FIGURA 2.2), conhecidas como alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ) (BROADHURST; DAVIS, 1984).

FIGURA 2.2 - Conformação do PVDF nas fases alfa (α), beta (β) e gama (γ).



Fonte: WAN; BOWEN, 2017 (Adapt.).

A diferenciação entre fases se dá pela conformação da ligação carbono-carbono ao longo da cadeia principal do polímero (ZHU, 2016). Essas conformações podem apresentar monômeros que formam entre si ângulos de 120° , originando as ligações “trans” (T), ou monômeros de aproximadamente 60° , originando as ligações “gauche \pm ” (G \pm). A combinação entre essas ligações determina as características macroscópicas do polímero cristalino (DROBNY, 2008).

A fase apolar α é a fase cristalina mais comum do PVDF, as cadeias estão posicionadas em uma estrutura conformacional tipo trans-gauche (TG^+TG^-) com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo das cadeias, o que torna a energia potencial menor em relação às outras formas cristalinas do PVDF (BATISTA, 2012). A fase β é polar, o que resulta em melhores propriedades ferroelétricas e piezoelétricas ao PVDF. Suas cadeias seguem uma conformação *all-trans* planar do tipo zig-zag (TTT). Geralmente é obtida através de estiramento mecânico uni ou biaxial da fase α , em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento (TASHIRO; TADOKORO; KOBAYASHI, 1981).

A fase γ , também polar, possui cadeias poliméricas em um arranjo conformacional $T_3G^+T_3G^-$, onde a cada três conformações trans há uma gauche. Sua conformação apresenta uma estrutura intermediária entre a forma helicoidal da fase α e zig-zag da fase β , o que induz propriedades características ao polímero. Na fase δ , apesar de a

conformação ser equivalente a apresentada na fase α (trans-gauche), o modo de empacotamento é distinto (fase com momento dipolar não nulo) (BATISTA, 2012).

As transições estruturais entre as várias fases de cristalização do PVDF podem ocorrer por diversos fatores, como os métodos de produção, os tratamentos térmicos e mecânicos, a pressão e a polarização aplicadas ao polímero (LOVINGER, 1983). Visando maximizar as propriedades piezoelétricas do material é importante considerar o grau de cristalinidade do polímero, já que é observada uma melhora nessas propriedade com o aumento das regiões cristalinas (LOVINGER, 1982).

2.2.2 Biomateriais de matriz polimérica

Biomateriais produzidos através de polímeros vêm sendo amplamente utilizados na área da saúde devido à sua versatilidade de aplicação, formatos e formas de apresentação, além de custo reduzido de produção, comparados a outros tipos (ALMEIDA, 2010). Os polímeros sintéticos são mais utilizados que os naturais por possuírem propriedades bem definidas e maior estabilidade durante o uso, características muito importantes em termos de biocompatibilidade (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). O náilon, por exemplo, é aplicado à medicina desde 1940 na produção de fios de suturas. Atualmente biomateriais poliméricos vêm sendo empregados na regeneração e/ou substituição de vários tecidos, como: córneo (TOCCE, *et al.*, 2012), muscular (TAKASHIMA, *et al.*, 2012), vascular sanguíneo (RAJALAKSHMI *et al.*, 2012), nervoso (WANG; CAI, 2010) e ósseo (LIU; MA, 2004).

Biomateriais produzidos através de polímeros possuem, em teoria, vantagens sobre os metálicos. Isso em decorrência de a solução isotônica salina e proteica, que compreende o fluido extracelular, não estar frequentemente associada à degradação de polímeros sintéticos de alto peso molecular. A desvantagem está relacionada à sua alta flexibilidade, que pode torná-los materiais fracos, não suportando assim demandas mecânicas. Outro ponto são as limitações relacionadas a sua absorção de líquidos, que conseqüentemente, pode causar dilatação do material e limitar seu uso e aplicação (FALEIROS-SANTOS *et al.*, 2019). Essas situações tornam os estudos sobre degradação e citotoxicidade muito importantes, visando garantir a segurança clínica ao paciente (ONG, 2014).

Os biomateriais compósitos são uma alternativa interessante ao mercado, uma vez que o material de reforço ou modificador pode melhorar propriedades mecânicas, reduzir a taxa de degradação e melhorar a biocompatibilidade e bioatividade em diversas situações clínicas específicas (WANG, 2003).

Ribeiro (2003) produziu um compósito de PVDF/CaCO₃ para restaurações ósseas e preenchimento. Este composto tem carbonato de cálcio (CaCO₃) incorporado aos poros do polímero, podendo ser projetado e fabricado em diversos formatos adequando-se às aplicações cirúrgicas. A poliamida, o polietileno, o polipropileno, o polimetilmetacrilato, os fluorocarbonos, os poliésteres e os poliuretanos são os polímeros mais comumente utilizados como biomateriais (TIAN *et al.*, 2012).

O PVDF possui lugar de destaque, sendo considerado amplamente inerte e resistente a infecções (JUNGE *et al.*, 2009). Conze *et al.* (2008) demonstraram que o uso de PVDF como biomaterial resulta em menos retrações de próteses, fornecendo estabilidade a longo prazo e reações inflamatórias leves, com baixa quantidade de fibrose associada. Estando, portanto, adequado para aplicações intraperitoneais.

2.2.3 Interação da radiação com polímeros

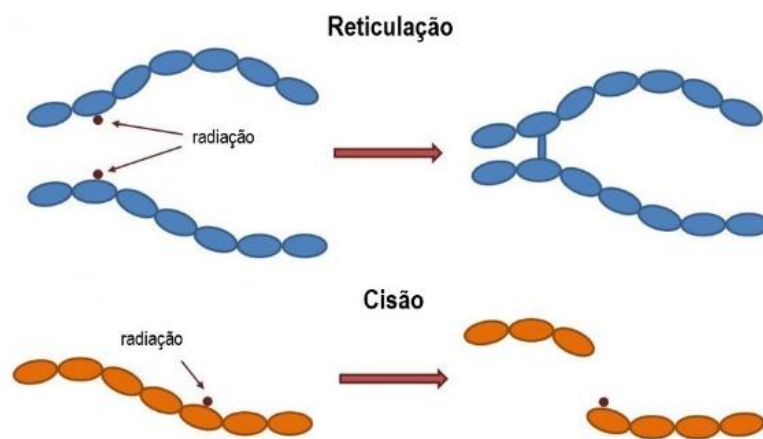
A interação da radiação com polímeros é capaz de ionizar ou excitar suas moléculas, levando a uma posterior recombinação ou dissociação, com formação de radicais livres ou íons (CASIMIRO *et al.*, 2019). Esta interação também produz simultaneamente o processo de reticulação (formação de ligações químicas entre cadeias moleculares, gerando um aumento da massa molar e eventualmente, à formação de uma rede tridimensional insolúvel) e o processo de cisão das cadeias moleculares (rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral, gerando espécies reativas que serão responsáveis pela propagação de processos como a formação e propagação de ligações duplas de carbono e a auto oxidação), ambos os processos são proporcionais a dose total absorvida (MILLER; BJERGBAKKE; MCLAUGHLIN, 1975).

O processo prevalecente é definido por fatores como a estrutura química do polímero, a dose de radiação utilizada e as condições gerais de realização da irradiação

(atmosfera, taxa de dose, tipo de radiação). A reticulação melhora as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material, mas o processo de cisão promove a deterioração da estrutura, podendo levar à sua completa destruição (FIGURA 2.3).

Os processos de reticulação e degradação gerados após a irradiação de um polímero são observados através das mudanças causadas na absorção óptica na região do ultravioleta-visível e do infravermelho devido a formação de radicais livres estáveis e ligações duplas.

FIGURA 2.3 – Exemplos de processos de degradação gerados pela interação da radiação com o polímero.



Fonte: CASIMIRO *et al.*, 2019 (Adapt.).

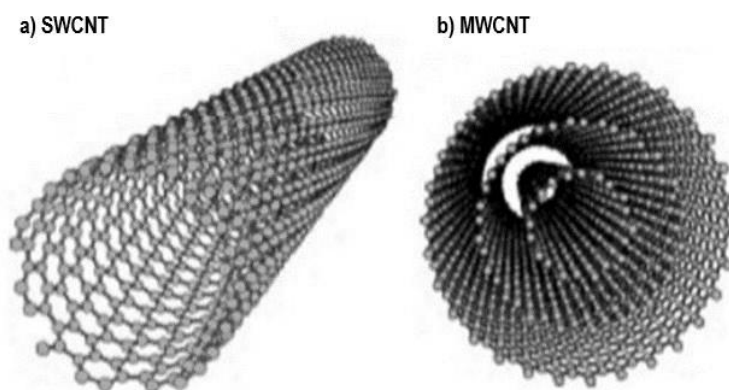
Ligações duplas C=C e conjugados (dupletos e tripletos) geram o aparecimento de bandas de absorção bem definidas nos espectros excitacionais na região do ultravioleta-visível (entre 180 nm e 500 nm). Já na região do infravermelho (normalmente entre 1600 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e entre 1800 cm^{-1} e 1900 cm^{-1}) não são muito notadas, devido às ligações C=C estarem no eixo da cadeia, que vai enrijecendo com o aumento da dose. Porém a oxidação das cadeias, geralmente laterais, por formação de ligações C=O, são bem visíveis na região do infravermelho (entre 1600 cm^{-1} e 1900 cm^{-1}) e não observadas na região do ultravioleta-visível. Suas intensidades no infravermelho aumentam em uma faixa maior de dose absorvida, uma vez que suas vibrações moleculares estão sempre livres, não inibidas pelo enrijecimento das cadeias principais (SALA, 1996). Desta forma ao se compreender os meios em que a radiação ionizante interage com os materiais poliméricos pode-se traçar melhores estratégias para seu uso e aplicações.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (em inglês *carbon nanotubes* - CNT) são estruturas cilíndricas constituídas por átomos de carbono, com estrutura de pentágonos e hexágonos ligados entre si, com hibridização do tipo sp^2 (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002). Possui diâmetros geralmente de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e pode ter comprimentos acima de centímetros (CHEUNG, 2002).

CNT podem ser visualizados como uma ou mais folhas de grafeno enroladas. Uma dessas folhas enrolada formará um CNT de parede única (em inglês *single-wall carbon nanotubes* - SWCNT), enquanto um conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas, utilizam das forças de Van der Waals para manter os tubos acoplados, criam um CNT com paredes múltiplas (em inglês *multiwalled carbon nanotubes* - MWCNT), como mostra a FIGURA 2.4 (MARTINS-JÚNIOR *et al.*, 20013).

FIGURA 2.4 - Nanotubos de Carbono: a) SWCNT b) MWCNT.



Fonte: MARTINS-JÚNIOR *et al.*, 2013 (Adapt.).

Sua síntese ocorre mais comumente por deposição química de vapor (do inglês *Catalytic Chemical Vapor Deposition* – CCVD). A CCVD permite a obtenção SWCNT e MWCNT de diversas maneiras e sobre diferentes substratos, além de possibilitar um maior controle das variáveis de síntese, gerando grandes quantidades de CNT com baixo teor de impurezas e de qualidade superior (COLOMER *et al.*, 2000).

Em função de sua estrutura arquitetônica os CNT são mecanicamente mais fortes, eletricamente e termicamente mais condutivos e quimicamente e biologicamente mais

ativos, quando comparado ao grafite (ZANELLO *et al.*, 2006). As atraentes propriedades mecânicas dos CNT, como alta resistência à tração e excelente flexibilidade, advém das ligações entre seus átomos de carbono, além de seu caráter metálico e de sua alta condutividade térmica e elétrica (TONELLI *et al.*, 2012).

Medidas experimentais em conjunto com cálculos teóricos mostram que CNT apontam o módulo e a resistência à tração mais altos de Young entre os materiais conhecidos, sistema esse que mede a rigidez de um material sólido (OVERNEY *et al.*, 1993). Expondo MWCNT a elevadas tensões, somente a última camada tende a se romper, deslizando sobre as demais, demonstrando sua superioridade em termos de resistência (ELETSKII, 2007).

A ausência de ligações pendentes confere aos CNT inércia química para uso em aplicações biológicas. Por outro lado, essa mesma inércia química dificulta a interação dos CNT com outros materiais. Outro problema está relacionado a formação de aglomerados. Quanto menor a partícula, maior sua superfície de contato e conseqüentemente as forças de interação. No caso dos CNT sua tendência a aglomeração ocorre devido às Forças de Van der Waals (ZHANG; LIPPITS; RASTOGI, 2006) . Uma alternativa proposta para solucionar esse problema é a funcionalização dos CNT, ou seja, a adição de moléculas, polímeros, óxidos metálicos, enzimas e outros, de modo a lhes conferir as características físico-químicas desses grupos (BHATTACHARYYA *et al.*, 2008).

A funcionalização dos CNT pode melhorar sua solubilidade, processabilidade e biocompatibilidade, além de possibilitar a criação de nanocompósitos que combinam as propriedades excepcionais dos CNT com as características de outros materiais, originando assim um material de desempenho superior. Estudos sobre a incorporação de CNT em vários polímeros para produção de nanocompósitos são exercidos para avaliar as alterações que os CNT podem gerar nas propriedades dos polímeros (HE *et al.*, 2010). Kim, Hong e Seo (2009) apontaram que com a adição de MWCNT à matriz de PVDF houve aumento na velocidade de cristalização do polímero, aumentando assim sua piezoelectricidade. O aumento da cristalinidade do PVDF é muito interessante devido as aplicações tecnológicas associadas.

O método de solução com posterior evaporação do solvente vem sendo amplamente empregado para obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica, visto que evita a degradação do polímero. A primeira pesquisa sobre nanocompósitos de PVDF com CNT foi realizada por Levi *et al.* (2004), utilizando do método de solução. Observou-se boa dispersão dos CNT em todos os nanocompósitos e, sobretudo, a mudança na cristalinidade do PVDF, com a formação de novas fases cristalinas como a β e a γ .

Derivados de carbono vêm sendo utilizados para aplicações médicas desde 1830 (ALKHATIB; ZAILAEY, 2015). Na medicina regenerativa oral a reconstrução óssea é um requisito essencial para a reabilitação funcional do sistema estomatognático. Liao *et al.* (2013) apresentaram um nanocompósito de matriz polimérica reforçada com CNT, como potencial material de reconstrução de defeitos ósseos, em alternativa ao enxerto com osso autólogo. O potencial dos CNT como biomaterial na engenharia de tecidos ósseos está relacionado as suas propriedades. Análises demonstraram que os CNT suportam até 15% da tensão de tração antes da fratura e sua implantação pode melhorar as propriedades mecânicas do tecido ósseo lesado, atuando na estimulação da regeneração óssea e desempenhando um papel mecânico permanente (ZANELLO *et al.*, 2006).

Atualmente muitas informações sobre a síntese, caracterização e propriedades dos CNT estão disponíveis, no entanto, estudos *in vitro* e *in vivo* são indispensáveis para uma melhor compreensão quanto a sua toxicidade (FIORITO *et al.*, 2006). O número de estudos que sugerem a não toxicidade dos CNT *in vivo* sobressaem aqueles que propõem o contrário (FIRME; BANDARU, 2010), mas ainda é necessário a expansão das pesquisas sobre a biocompatibilidade desse material.

Outra linha de pesquisa aponta o potencial dos CNT para uso como material atenuador de radiação ionizante para algumas qualidades de radiação. Há uma constante preocupação em se tratando de proteção contra radiação em missões espaciais objetivando proteger astronautas, naves espaciais e cargas úteis contra os possíveis danos ocasionados pela radiação. A busca por materiais mais leves e que reduzam a quantidade de radiação secundária vem apontando na direção dos compósitos poliméricos preenchidos com CNT. Karthik e Shirvram (2008) relataram que compósitos à base de SWCNT foram capazes de blindar completamente a entrada de radiação de prótons com energia de 800 MeV em naves e satélites espaciais. Em contrapartida, Li *et*

al. (2016) sintetizaram um nanocompósito de Poli(metilmetacrilato)/MWCNT que se mostrou aproximadamente 18% mais leve que o alumínio (material comumente utilizado para blindagem) para interromper os prótons com a mesma energia e gera até 5% menos nêutrons secundários. Além de demonstrar que o reforço com o MWCNT proporcionou maior estabilidade térmica ao polímero e, portanto, os efeitos da funcionalização com CNT são eficazes para aplicações na indústria espacial.

2.4 USO DE ÓXIDOS METÁLICOS EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Biomateriais poliméricos que possuam radiopacidade intrínseca permanecem atraindo considerável atenção científica, pois a visualização pós implante é altamente desejada, como é o caso dos dispositivos de embolização. No entanto, os materiais poliméricos são relativamente transparentes aos raios X, sendo necessário o uso de estratégias para modificá-los.

A síntese de biocompósitos poliméricos com a adição de um material atenuador aos raios X torna-se uma alternativa. Estes aditivos radiopacos são geralmente compostos minerais como sulfato de bário e óxido de bismuto (NOTTELET; COUDANE; VERT, 2006). A incorporação desses aditivos também interfere nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do biocompósito. O Sulfato de Bário ($BaSO_4$) é um material sólido cristalino branco, empregado na fabricação de papéis fotográficos, pigmentos artificiais, blindagem de raios X, além de ser a principal forma de contraste artificial aos procedimentos de exames radiográficos do sistema digestório (KIM; CHUNG, 2013). É utilizado *in vivo* a muito tempo, empregando a diferença de densidade entre os tecidos moles em radiologia e é um dos materiais de blindagem mais econômicos e ecológicos (KIM; DONG; CHUNG, 2012).

O cimento ósseo é aplicado no tratamento de fraturas vertebrais por compressão percutânea e requer colocação sob orientação fluoroscópica. Cimentos que possuem em sua composição $BaSO_4$ melhoram a visualização da injeção e podem evitar vazamentos além dos limites do corpo vertebral (KURTZ *et al.*, 2005).

O implante subcutâneo Implanon® é um método contraceptivo de longa duração implantado em mulheres desde 2001. Quando o implante é inserido corretamente

encontra-se palpável e sua remoção se torna rápida e fácil. No entanto, se o implante for incorretamente inserido (profundamente), se houver migração, fibrose ou o não reconhecimento do local de inserção, o implante pode não ser palpável (SHULMAN; GABRIEL, 2006). Visando sanar essas possibilidades foi criado o Implanon NXT®, um dispositivo com as mesmas características do anterior, com a adição de uma pequena quantidade de BaSO₄ (3%), o que o torna radiopaco. Esta característica faz com que sua detecção possa ocorrer por um simples exame de RX, sem a necessidade de cirurgia exploratória (ISIDRO AMARAL *et al.*, 2013).

O Óxido de Bismuto (Bi₂O₃) é um importante óxido metálico semicondutor, comercializado em forma de fino pó amarelado, que exhibe excelentes características ópticas e elétricas, como *gap* amplo, alto índice de refração ($n_{\text{d}} \text{Bi}_2\text{O}_3 = 2.9$), alta permissividade dielétrica e boa fotocondutividade (BEDOYA HINCAPIE *et al.*, 2012). Além disso, possui alta densidade (8,9 g.cm³), alto ponto de fusão e alta resistência a radiação devido a sua alta proporção de átomos pesados, possibilitando assim uma alta seção de choque (FONTAINHA, 2016).

Outra característica muito interessante é sua não toxicidade, o que o torna extensivamente incorporado a vários produtos, como cosméticos, biomateriais e medicamentos. Yao *et al.* (2016) estudaram as propriedades de atenuação de amostras de concreto com a adição de Bi₂O₃ e com adição de óxido de chumbo (PbO). A amostra contendo 25% de Bi₂O₃ demonstrou maior coeficiente de atenuação linear e menor espessura necessária entre concreto e aditivo para barrar a mesma quantidade de radiação que o PbO. Também é uma opção menos poluente e que não compromete a capacidade estrutural do concreto.

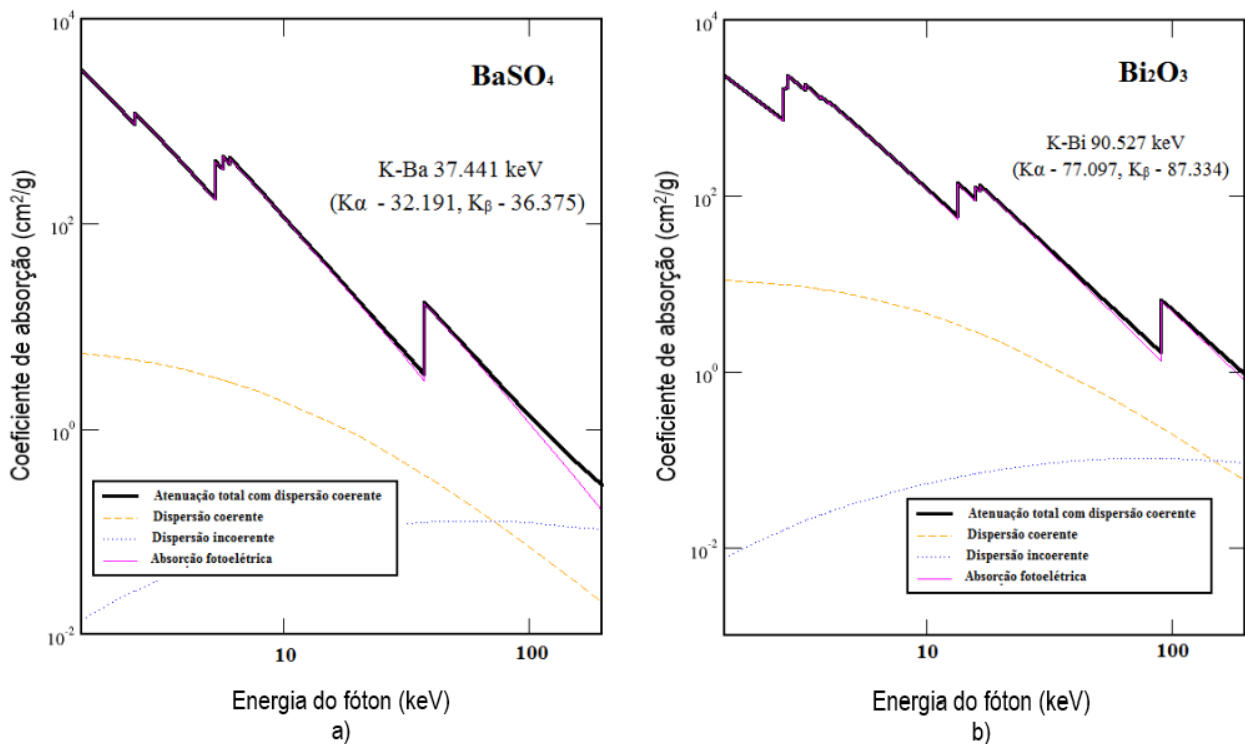
O desenvolvimento de polímeros carregados com óxidos metálicos, vem crescendo com o intuito de tirar proveito de suas capacidades atenuantes potencialmente úteis (MCCAFFREY; TESSIER; SHEN, 2012). Gershony *et al.* (2011) constataram que a junção de Bi₂O₃ e BaSO₄ resultou em um material com capacidade de atenuação de radiação equivalente a uma placa de chumbo de 0,5 mm de espessura, pesando 40% menos.

Por se tratar de um material muito denso torna-se adequado para absorção de radiações de alta energia, como os raios X e raios gama. O Bi₂O₃ é então um excelente

candidato para proteção de radiação em alta energia, que são altamente penetrantes e apresentam vários efeitos deletérios (AMBIKA *et al.*, 2017).

Dados teóricos do coeficiente de absorção de energia na faixa diagnóstica, previstos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), mostram que o BaSO_4 possui contribuição da absorção de raios X pelo elétron da camada K em 37,4 keV, região de início da faixa de emissão dos raios X diagnóstico, enquanto o Bi_2O_3 possui contribuição da absorção de raios X pelo elétron da camada K em 90,5 keV, faixa de ampla utilização na produção de imagens médicas, destacado no GRÁFICO 2.1 a e b.

GRÁFICO 2.1 - Coeficiente de absorção teórico dos elementos BaSO_4 (a) e Bi_2O_3 (b).



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Ambos os materiais absorvem na faixa diagnóstica fótons com energia onde prevalece o efeito fotoelétrico, que acontece com maior probabilidade para fótons de baixas energias que incidem sobre meios com números atômicos elevados (YOSHIMURA, 2009). Em radiodiagnóstico este efeito é o maior contribuinte para a formação do contraste radiográfico, uma vez que atenua integralmente os fótons de raios X do feixe primário, predominando mais em um tecido do que em outros (SOARES, 2008).

Em se tratando de próteses que possam ser visualizadas pós implantação através de exame de RM é importante que um dos componentes possua propriedades magnéticas, como é o caso da Magnetita (Fe_3O_4). A Fe_3O_4 é uma forma mineral ferrimagnética de óxido de ferro, com estrutura do tipo cúbica espinélio inversa (WALSH *et al.*, 2007). Essa estrutura lhe confere propriedades magnéticas peculiares, como a elevada temperatura de Curie (948 K) e polarização de rotação quase total à temperatura ambiente (PODDAR; FRIED; MARKOVICH, 2002), assim como um alto momento magnético, biocompatibilidade e estabilidade química (YOO *et al.*, 2016).

Yang *et al.* (2006) prepararam um compósito de poli-caprolactona biodegradável contendo Fe_3O_4 e medicamento anticâncer para estudar o direcionamento magnético de medicamentos. Hu, Neoh e Kang (2006) usaram o compósito de Fe_3O_4 , tamoxifeno e ácido poli-l-láctico, a fim de obter transporte e liberação direcionada do tamoxifeno. Nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas com dextran apresentaram-se eficientes para aumentar a temperatura das células tumorais para o tratamento por hipertermia durante a irradiação celular (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010). Essas aplicações exploram duas grandes vantagens da Fe_3O_4 : sua baixa toxicidade e a viabilidade do controle de sua magnetização (CHASTELLAIN *et al.*, 2004).

2.5 OBJETOS SIMULADORES DE CORPO

Simuladores são dispositivos que possibilitam a reprodução de uma situação ou comportamento o qual estima-se estudar o seu funcionamento. A utilização dos simuladores propicia a apresentação de diversos cenários dentro de um ambiente de controle, além de possibilitar o estudo de um mesmo caso por múltiplas equipes e por inúmeras vezes até que a proficiência seja atingida, verificando tanto o desempenho técnico como as atitudes comportamentais dos profissionais em formação (GOMEZ; VIEIRA; SCALABRINI NETO, 2011). Em se tratando de ambiente formativo para área da radiologia médica a simulação é ainda mais valiosa, uma vez que é proibido o uso da radiação em humanos somente para finalidade didática em função dos efeitos deletérios da interação da radiação com os organismos vivos, fazendo com que a exposição seja somente justificada em termos de benefícios médicos de diagnóstico.

Os objetos simuladores de corpo, também conhecidos como fantasmas, podem ser simples ou mais complexos e possuem diferentes composições, formas e tamanhos (TAUHATA *et al.*, 2013). Quanto a composição, podem ser feitos por um único tecido equivalente (homogêneos) ou por um conjunto de tecidos equivalentes que reproduzem com exatidão órgãos específicos (heterogêneos). Quanto à forma, podem ser geométricos: possui uma geometria simples, construídos na forma de cubos ou caixas; antropomórficos: forma e composição similares ao corpo humano; físicos: possuem volume e massa; ou virtuais: constituídos de *software* que reproduz em meio virtual um simulador físico (MENZEL, 2014; ICRU, 1989).

São empregados em testes, pesquisas, calibração de equipamentos de radiodiagnóstico, procedimentos para otimização de dose absorvida no paciente, treinamento do profissional de saúde para aplicações clínicas que compreendam o uso de radiação e outros (SILVA; CAMPOS, 2008). Tornam-se assim muito estratégicos, pois permitem diversas aplicações sem expor organismos vivos. No entanto, objetos simuladores comerciais comumente são importados, possuem valores elevados e precisam de manipulação cuidadosa e criteriosa, muitas vezes se tornando impróprios para uso contínuo em ambiente didático.

2.5.1 Simulador de Corpo para uso em Raios X e Tomografia Computadorizada

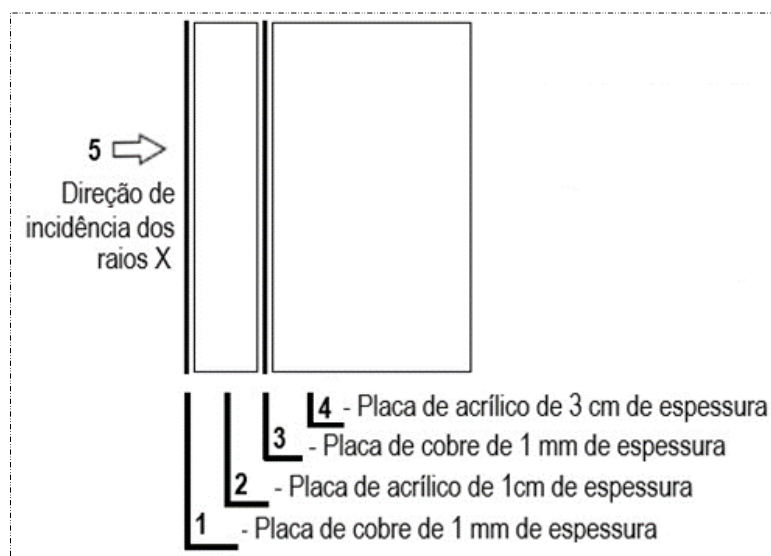
O princípio da justificção estabelece que nenhuma atividade envolvendo exposição à radiação deve ser adotada a não ser que produza benefício líquido suficiente para o indivíduo exposto ou para a sociedade de modo a compensar o detrimento potencialmente causado (ICRP, 2007). Portanto, objetos simuladores são utilizados no intuito de reproduzir as características de atenuação e espalhamento do corpo ou parte do corpo humano em um campo de radiação.

Através do uso de alguns materiais comerciais é possível buscar, por meio de simulações e cálculo do coeficiente de atenuação, materiais que melhor se assemelham as estruturas e tecidos do corpo no humano. O potencial atenuador desses equivalentes de tecidos biológicos depende da energia empregue no processo de irradiação e da composição química de seus materiais constituintes (PAVAN, 2014).

Documentos da *International Commission on Radiation Units and Measurements* (ICRU), *ICRU Report 44 (Tissue Substitutes in Radiation Dosimetry and Measurement)* e *ICRU Report 48 (Phantoms and Computational Models in Therapy, Diagnosis and Protection)* dispõe sobre objetos simuladores (ICRU, 1989; ICRU, 1992). O *ICRU Report 48*, apresenta um simulador de corpo previsto para medidas de atenuação aos raios X simulando a região do abdômen, para controle de qualidade de equipamentos. Este simulador foi pensado em termos de equivalência em atenuação, embora não em termos de tons de cinza equivalentes ou qualidade da imagem. Foi validado e apresentado na norma DIN (*German Institute for Standardization*) 6868 (DIN 6868, 1995).

A FIGURA 2.5 mostra a representação esquemática desse objeto simulador e como estão dispostos os materiais que o compõem. As placas de cobre de 1 mm podem ser adicionadas conforme necessário e de acordo com os parâmetros de exposição escolhido para o teste.

FIGURA 2.5 - Simulador de corpo descrito no documento *ICRU Report 48*.



Fonte: Norma DIN 6868, 1995 (Adapt.).

Soares *et al.* (2018) utilizaram do modelo proposto pela FIGURA 2.5 para um estudo comparativo, em termos de tons de cinza, obtidos com o simulador em referência a uma imagem real do tórax. Os dados referentes às imagens foram analisados através de histogramas com o auxílio do programa *ImageJ*[®]. Os resultados apontaram adequada similaridade do objeto simulador à região do tórax, avaliado em termos da geração de

diferentes tons de cinza na imagem de raios X em equipamento de radiografia computadorizada, utilizando parâmetros de exposição de 90 kVp e 100 mA e apenas uma placa de cobre. Concluiu-se que o objeto simulador proposto apresenta-se como uma opção economicamente mais viável e acessível para aplicações em testes de atenuação e formação de profissionais das técnicas radiológicas.

2.5.2 Simulador de Corpo para uso em Ressonância Magnética

O princípio básico do funcionamento de um equipamento de RM é a utilização de um forte campo magnético e ondas de radiofrequência, com posterior captação do sinal emitido pelos átomos de hidrogênio para formação de imagens de estruturas e órgãos internos (NEDEFF *et al.*, 2012). Um objeto simulador de corpo para exames de RM deve ser composto por um material que se assemelhe ao corpo humano no que se refere aos tempos de relaxação, de eco e de repetição, ou seja, deve possuir uma porção suficiente de prótons e características paramagnéticas para interagir com o campo magnético gerado pelo equipamento, fornecendo sinais que sejam semelhantes aos tecidos corporais, resultando em tons de cinza variados na imagem final (MITCHELL *et al.*, 1986).

A diferença entre os tons de cinza em uma imagem de RM advém do sinal de ressonância magnética nuclear da água e da gordura, os principais componentes do corpo humano que contém hidrogênio. Desta forma, o objeto simulador para uso em RM deve possuir em sua composição alguma substância semelhante a água (BOLFE; GUIRRO, 2009). Para simular a variação entre os tecidos corporais é necessário que o objeto simulador também possua em sua composição um material paramagnético, ou seja, um material que na presença de campo magnético tende a ser atraído (FRIEDERMANN *et al.*, 2005).

O Sulfato de Cobre (CuSO_4) é um sal que apresenta formas distintas em função de seu grau de hidratação. Sua forma mais encontrada no mercado é a penta-hidratada ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de aparência azul brilhante. O $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é conhecido por possuir propriedades paramagnéticas, sendo capaz de induzir um aumento de sinal na formação da imagem por RM.

Mitchell *et al.* (1986) propuseram um objeto simulador composto por agarose e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com o intuito de permitir a padronização da calibração das medições de T1 e T2, além de melhorar o controle de qualidade em imagens de RM. Uma pesquisa de Cardoso *et al.* (2019) utilizou diversas concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em gel clínico incolor para uso como objeto simulador em exames de RM. O gel clínico incolor possui composição química semelhante aos tecidos moles e as diferentes proporções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para modificar a resposta do gel ao campo magnético, com posterior estimulação por radiofrequência, obtendo imagens com diferentes tons de cinza. O material preparado como um simulador de tecidos ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /gel clínico) foi colocado em uma caixa de polipropileno com blocos internos como mostra a FIGURA 2.6.

FIGURA 2.6 – Esquema utilizado por CARDOSO *et al.* como simulador de corpo para exames de Ressonância Magnética.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Em complemento foi avaliada a influência da exposição dos compósitos produzidos à irradiação com radiação gama proveniente de uma fonte de Co-60. As amostras irradiadas foram colocadas juntas as referências (não irradiadas) em uma caixa de polipropileno e as imagens de RM foram adquiridas. Concluiu-se que o processo de irradiação contribui com o contraste entre as ponderações, possibilitando associar os componentes do objeto simulador ao comportamento da água *versus* gordura na formação da imagem. As amostras de gel puro ou em baixa concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mostraram-se mais vantajosas por preservarem sua textura em gel, garantindo melhor manipulação e segurança quanto a vazamento no objeto simulador do que amostras com alta concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.6 TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICO POR IMAGEM PARA VISUALIZAÇÃO DE MATERIAIS IMPLANTADOS

O diagnóstico por imagem desempenha um papel significativo no processo de cuidados com a saúde, na educação, na investigação e no diagnóstico em si. São técnicas que utilizam de tecnologias e processos para criação de imagens do corpo humano para análises clínicas. Diferentes tipos de imagens médicas foram desenvolvidos ao longo dos anos, todos com suas próprias vantagens e desvantagens. A evolução das técnicas possibilitou não apenas mostrar a estrutura do corpo em detalhe, como também a função dos tecidos.

Entre os equipamentos de diagnóstico por imagem os mais utilizados são os Raios X, a Ultrassonografia, a Tomografia Computadorizada, a Mamografia, a Ressonância Magnética, a Densitometria Óssea e a Gama Câmara. Atualmente a capacidade desses equipamentos obterem informações sobre o corpo humano tem muitas aplicações clínicas úteis, como no caso dos materiais implantados. O uso desses equipamentos para planejamento e acompanhamento de implantes é amplamente relatado, fornecendo informações precisas e seguras para os profissionais da saúde.

2.6.1 Equipamentos de Raios X

Em 1895 Wilhelm Röntgen revolucionou o mundo da físico-química e o campo da medicina e indústria com a descoberta dos raios X. Trata-se de um tipo de radiação capaz de penetrar organismos vivos em razão de sua alta energia (ROCHA *et al.*, 2018). Aproximadamente 2 anos após sua descoberta, a utilização dos raios X era basicamente para visualização de estruturas ósseas, dando início as aplicações médicas e clínicas.

Data de 1896 as primeiras imagens radiológicas na área clínica feitas em um hospital na cidade de Birmingham (Inglaterra). Na ocasião, as imagens não eram reconhecíveis de modo imediato e exigiam treinamento do médico e do operador do equipamento (LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009). Os raios X são produzidos quando elétrons em alta velocidade atingem alvos metálicos, transformando sua energia cinética em energia eletromagnética e calor. Na prática os equipamentos de raios X possuem a

função de produzir um fluxo moderado suficientemente intenso de elétrons para originar um feixe de raios X apropriado para gerar uma imagem de qualidade (BUSHONG, 2011).

Sarria *et al.* (2016) destacaram a necessidade da visualização de implantes cocleares após a cirurgia, não apenas com o intuito de avaliação da posição, mas para garantir a integridade do eletrodo e permitir intervenção imediata, quando for necessário, para substituí-lo ou realocá-lo. A técnica de RX é atualmente rápida, prática e de baixo custo, acessível à grande maioria dos centros hospitalares e que, ao ser realizada no pós-operatório, implica em uma redução significativa dos riscos e morbidades de uma segunda intervenção, encurtando o tempo médio de internação hospitalar, com consequente economia financeira (SARRIA *et al.*, 2016).

Em 2018, Sciaraffia *et al.* utilizaram radiografias de queixo para rastreamento de possíveis erosões ósseas em pacientes que fizeram genioplastia de aumento com o uso de implantes de silicone e encontravam-se assintomáticos. A técnica mostrou-se útil e recomendada para acompanhamento periódico dos pacientes no futuro, no intuito de verificar possíveis complicações. A grande desvantagem do método está relacionada a produção de imagens de sobreposição em um único plano de diversos órgãos e pouca nitidez da imagem dos tecidos moles. Além do fato de utilizar radiação ionizante, que ao longo dos anos pode acarretar efeitos deletérios à saúde do paciente.

2.6.2 Equipamentos de Tomografia Computadorizada

Hounsfield e Cormack, em 1972, expuseram uma nova técnica de utilização dos raios X para mensurar descontinuidades de densidade corporal, inicialmente da região cerebral, resultando em imagens com finalidade diagnóstica (RODRIGUES; VITRAL, 2007). O equipamento de Tomografia Computadorizada (TC) permitiu a reprodução de secções do corpo humano em qualquer um dos três planos do espaço, mostrando imagens em “fatias”. A medida dos valores correspondentes a atenuação pelos tecidos diversos é calculada por um computador e mostrada em um monitor, com o auxílio de algoritmos matemáticos (BUSHONG, 2011).

A TC é um exame que pode ser aplicado em quase todas as situações clínicas, gastando pouco tempo e com preparo básico do paciente. Tornando-se bem aceita por

médicos e pacientes, gerando resultados precisos e desconforto mínimo (MOURÃO *et al.*, 2016). O estudo de Liu *et al.* (2003) validou o exame de TC para localizar sementes implantadas em pacientes submetidos à braquiterapia prostática, onde a técnica obteve taxa de detecção acima de 99% com precisão de localização confiável e alta velocidade, demonstrando aplicabilidade auxiliar na dosimetria pós implante.

Vera *et al.* (2012) apresentaram o uso da TC de feixe cônico como método para avaliar as respostas ósseas pós implantes dentários, medindo possíveis alterações ósseas alveolares bucais. Em complemento aprovaram a técnica para determinação qualitativa e quantitativa das alterações ósseas no período de um ano após a colocação do implante. Freitas *et al.* (2012) avaliaram o comportamento de um compósito no preenchimento de falhas ósseas segmentares produzidas em tíbia de coelhos, em diferentes tempos, por meio de TC de feixe cônico. Por intermédio da técnica não houve sinais de infecção, migração e/ou rejeição, apontando o compósito como uma opção de substituto ósseo para preenchimento de falhas ósseas.

As desvantagens relacionadas ao exame de TC estão associadas ao uso de radiação ionizante em cortes cada vez mais finos e múltiplas fases contrastadas, aumentando a dose de radiação no paciente.

2.6.3 Equipamentos de Ressonância Magnética

Diversos pesquisadores já haviam descrito grande parte dos fenômenos físicos da ressonância magnética quando em 1971 Lauterbur, da Universidade de Illinois, criou a imagem por ressonância magnética (IRM) (RINCK, 2019). Mansfield, físico e professor da Universidade de Nottingham, desenvolveu a técnica de imagem eco-planar ao final da década de 1970, que posteriormente tornaria as varreduras de IRM muito mais rápidas e claras (MANSFIELD; GRANNEL, 1975).

De forma simplificada, a IRM é o resultado da interação do forte campo magnético produzido pelo equipamento com os prótons de hidrogênio do tecido humano, gerando condições para que pulsos de radiofrequência sejam enviados e, posteriormente coletados, por intermédio de uma bobina ou antena receptora. O sinal coletado é então processado e convertido numa imagem ou informação (MAZZOLA, 2009).

A RM é um exame não invasivo que produz imagens em três dimensões sem utilização de radiação ionizante e com excelente resolução espacial e de contraste, permitindo uma avaliação fidedigna dos tecidos moles e adjacentes (MANSFIELD, 1977). O contraste observado entre os diferentes tecidos é definido pela taxa com que os átomos excitados retornam ao seu estado de equilíbrio. Agentes de contrastes exógenos podem ser administrados por via oral, intravenosa ou intra-articular (MCROBBIE, 2008).

Jabbour *et al.* (2011) submeteram pacientes portadores de implante de válvula aórtica transcater a uma avaliação de presença de regurgitação aórtica por intermédio do exame de RM. Os resultados apontaram que a RM contribuiu para o fornecimento de informações altamente reproduzíveis na avaliação desse tipo de paciente. Yang *et al.* (2012) expuseram e validaram uma nova metodologia para localizar e visualizar com exatidão eletrodos intracranianos em relação à anatomia específica dos giros cerebrais de um indivíduo nas imagens de RM. Exames de RM foram realizados pré e pós implante, permitindo a localização de múltiplos eletrodos mesmo em espaçamentos menores que 10 mm.

A maioria das pessoas pode se submeter ao exame de RM sem nenhum risco à sua saúde, sendo a segurança do exame de RM realizado em pacientes com válvulas cardíacas ou stents coronarianos apresentada por Karamitsos e Karvounis (2019). Comumente portadores desse tipo de implante são excluídos dessa modalidade de exame, o que ocasiona a perda de informações diagnósticas fornecidas por uma das mais importantes técnicas de imagem não invasiva.

Existem algumas situações especiais que podem impedir a realização do exame, como no caso de o paciente ser portador de algum dispositivo metálico que possa sofrer influência do campo magnético gerado pelo aparelho de RM. Dentre as principais desvantagens relacionadas ao método inclui-se o tempo longo na aquisição de imagens em alguns protocolos, relatos de claustrofobia pelos pacientes e elevado custo em comparação com outras técnicas.

2.6.3.1 Ponderação e Contraste das Imagens de Ressonância Magnética

As características de contraste das imagens de RM dependem de muitas variáveis que não se relacionam com os parâmetros de obtenção de imagens por raios X. Os fatores

que influenciam o contraste em RM podem ser divididos entre intrínsecos e extrínsecos, sendo estes últimos os que podem ser controlados pelo operador e os intrínsecos inerentes ao material submetido à análise. Assim, o material tem seu próprio tempo de recuperação T1, tempo de decaimento T2 e uma densidade protônica definida.

O sinal de RM é produzido através de uma magnetização transversal que induz flutuações no campo magnético principal no interior da bobina pela aplicação de uma voltagem elétrica. Uma magnetização ou voltagem só será produzida na bobina receptora se houver magnetização inicial coerente relacionada ao campo magnético principal, ou seja, que o volume submetido à magnetização esteja em fase com o campo magnético principal, denominada magnetização longitudinal. Posteriormente, para gerar o sinal de saída para a produção da imagem, ela só será obtida se houver magnetização coerente no plano transversal, ou seja, relacionado ao sinal de indução livre.

Quando se retira esta magnetização transversal o volume submetido a ela volta a sofrer influência somente do campo magnético principal e se alinha a ele. Para este alinhamento os núcleos de hidrogênio contidos no volume exposto a magnetização por radiofrequência precisa perder a energia que lhe foi dada, deixando a magnetização transversal e voltando para magnetização longitudinal, e isso é denominado relaxação. Ao mesmo tempo, porém de modo independente, a magnetização no plano transversal diminui gradualmente, o que é denominado decaimento.

A taxa de recuperação é um processo exponencial, com o tempo de recuperação constante denominado tempo de relaxamento T1, ou recuperação T1. Este é o tempo necessário para a recuperação de 63% da magnetização longitudinal. Já o decaimento T2 é causado por campos magnéticos de núcleos vizinhos interagindo uns com os outros. A razão de decaimento também é um processo exponencial, sendo que o tempo de relaxamento T2 é o tempo necessário para a perda de 63% da magnetização transversal.

Tanto T1 quanto T2 são parâmetros que dependem da composição do volume submetido ao campo magnético, assim como esta composição já tem como definida a quantidade de prótons presentes, ou seja, de hidrogênios. As imagens de RM são produzidas em consideração a estes parâmetros e, no que se refere ao corpo humano, relaciona os hidrogênios presentes na água e na gordura para produzir contraste, uma vez que se relacionam contrariamente, tendo a água T1 e T2 longos, e a gordura T1 e T2 curtos.

Neste sentido, imagens ponderadas em T1 são caracterizadas por mostrarem a gordura brilhante e a água escura. Imagens ponderadas em T2 mostram a água brilhante e a gordura escura. Para obtenção de um contraste baseado no número de prótons presentes, utiliza-se uma ponderação denominada de densidade protônica e só pode ser obtida diminuindo os efeitos tanto de T1 quanto de T2. Para este tipo de manipulação da imagem para obtenção de contraste, que inclua outras informações que não somente T1 e T2, são trabalhados parâmetros extrínsecos que englobam entre os principais o Tempo de Recuperação (TR) e o Tempo de Eco (TE) (WESTBROOK, ROTH, TALBOT, 2016).

É necessário conhecer os parâmetros externos que influenciam o contraste da imagem para interpretá-la de forma correta. Além disso, para experimentos de investigação como o apresentado neste trabalho, é necessário prever o comportamento da amostra a ser avaliada, tanto em consideração a suas características quanto a sua resposta ao diferentes estímulos induzidos pela escolha dos parâmetros extrínsecos utilizados na aquisição das imagens.

2.7 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

As técnicas de caracterização auxiliam na avaliação das propriedades químicas e físicas de um determinado material. Através delas é possível determinar possibilidades de aplicação de amostras e coletar informações diversas, além de explorar características estruturais, mecânicas e sua reação a exposições em condições adversas.

2.7.1 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível

O espectrofotômetro de absorção no ultravioleta/visível (UV-Vis) utiliza as transições eletrônicas por parte de moléculas, átomos ou íons. Basicamente através da interação da radiação eletromagnética com o material em estudo, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada, gerando assim uma transição eletrônica. A fração de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende, dentre outros fatores, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes, logo o pico de absorção pode ser associado com o tipo de ligação existente na amostra (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Um equipamento de UV-Vis possui duas fontes, uma de deutério e outra de tungstênio. Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica do deutério em baixa pressão. A luz é então refletida por espelhos e projetada no monocromador. A fonte de tungstênio é automaticamente acionada quando comprimentos de onda entre 282 nm a 393 nm ou acima desses são selecionados.

2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das técnicas de análise térmica na qual são medidas as diferenças em energia (entalpia) da amostra e de um material de referência, utilizando as distinções relacionadas à temperatura e ao fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O calor latente de fusão é um dado fornecido na análise de DSC relacionado a quantidade de energia absorvida por um material durante sua mudança de estado que ocorre sem alteração de sua temperatura, manifestando uma transição de fase (STUART, 2004). Para análise de compósitos poliméricos a DSC se mostra útil por permitir estudos sobre a mobilidade da cadeia polimérica, produzida pela agitação dos átomos em função da temperatura aplicada, evidenciando as características físicas do polímero.

2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) engloba um conjunto de técnicas que permitem a caracterização da morfologia do material, de sua composição química e a determinação de sua estrutura atômica em diversos materiais como os polímeros.

O equipamento de MEV permite a caracterização microestrutural em uma escala de dimensões que variam de alguns milímetros a frações nanométricas. Apresenta imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, com aparência tridimensional, em decorrência da grande profundidade de seu campo.

A imagem de MEV é formada mediante a incidência de um feixe de elétrons, criado em um canhão focalizado sobre a amostra, que varre uma pequena região, sob condição de vácuo. Há emissão de vários sinais, onde os elétrons secundários fornecem a imagem

da superfície ionizada do material em tons de cinza e as faces da amostra orientadas para o detector equivalem aos tons mais claros. Mas essa é apenas uma das possibilidades de utilização de um equipamento de MEV. Amostras de materiais sólidos precisam de preparo prévio por não serem condutivos, em sua maioria, recebem uma camada de material condutivo em sua superfície.

A espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplada a MEV permite a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. A EDS possibilita destacar os perfis e mapas químicos de um material, o perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha preestabelecida, já o mapa químico quantifica a composição de uma área da amostra exposta ao feixe de elétrons, representando a distribuição dos elementos na mesma. Porém é uma técnica limitada à análise pelo número atômico médio da região ionizada, além de detectar e quantificar apenas os elementos com número atômico superior a 4 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

2.7.4 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

O princípio básico de funcionamento de um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste em um feixe de radiação no infravermelho que atravessa uma amostra, e a quantidade de energia transmitida é então registrada. A intensidade das bandas registradas pode ser expressa como transmitância, razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, ou absorbância, logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância.

Um equipamento de FTIR possui basicamente espelhos móveis, espelhos fixos, divisor de feixe, uma fonte de radiação no infravermelho e um detector. Uma radiação no infravermelho, com frequência na faixa entre 10000 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , ao ser aplicada e absorvida por um material tem sua frequência transformada em energia de vibração das moléculas. Essa conversão varia de acordo com a geometria molecular do material, da massa dos átomos, da superfície de energia potencial da molécula e até mesmo do acoplamento vibrônico.

Tais características tornam esta técnica muito relevante para identificação das fases de cristalização do PVDF, dado que cada fase deste polímero apresenta uma conformação molecular diferente e conseqüentemente exibe modos vibracionais característicos. O FTIR também é capaz de identificar o aparecimento de novas ligações químicas radioinduzidas, ocasionadas pela quebra de ligações químicas na cadeia polimérica e rearranjos após o processo de irradiação (ICRU, 2008).

2.7.5 Difração de raios X

Um difratômetro de raios X (DRX) pode ser empregue em testes de atenuação aos raios X. Para esta função, durante a análise, os raios X atingem a amostra em ângulos distintos viabilizando que a difração ocorra em diversos planos (hkl). Após a interação, o número de fótons difratados na unidade de tempo é contabilizado em um detector e registrado. O difratograma gerado correlaciona as posições dos picos de difração, posicionadas no eixo das abscissas, com as suas respectivas intensidades, situadas no eixo das ordenadas.

2.8 MÉTODOS QUALITATIVOS E QUANTITATIVOS PARA ANÁLISE DE IMAGENS

Dados gerados por imagens digitais são utilizados para determinação de parâmetros qualitativos e quantitativos. Tais parâmetros permitem análises mais aprofundadas sobre um dado material.

2.8.1 *Medical Image Processing, Analysis, and Visualization*

Através do *software* MIPAV (*Medical Image Processing, Analysis, and Visualization*) é possível realizar análises quantitativas e visualizar imagens médicas de várias modalidades, além de produzir histogramas e calcular a razão sinal-ruído (*Signal-to-noise Ratio* - SNR).

Histogramas de uma imagem são um tipo de representação gráfica da função densidade de probabilidade dos níveis de intensidade dos pixels da imagem, estabelecendo uma indicação da qualidade da imagem em relação ao contraste e ao brilho. São distribuições estatísticas dos níveis de cinza ou cor, em termos do número de

pixels com cada nível. Essa distribuição também pode acontecer em termos da porcentagem do número total de "pixels" na imagem (INPE, 2018).

O local representado pelo “pico” do histograma descreve o brilho relativo da imagem, enquanto a “altura” e “largura” deste pico revela detalhes sobre o contraste. Isso significa que histogramas cuja maioria dos pixels estão mais próximos de zero correspondem a imagens mais escuras, enquanto imagens mais brilhantes são obtidas se a maioria dos pixels estiverem mais próximos dos últimos valores do nível de cinza, sendo o tom 0 correspondente a sombra pura, enquanto o tom 255 representante da luz mais forte.

Histogramas altos e largos são típicos de imagens com bastante contraste, à medida que histogramas estreitos e achatados são de imagens com baixo contraste, onde a maioria de seus pixels encontram-se em um ponto médio na escala de níveis de cinza, ocupando uma pequena região do histograma. Assim, imagens com brilho normal e alto contraste possuem pixels bem distribuídos ao longo dos níveis de cinza (DIAS, 2008).

SNR também é um parâmetro para avaliação qualitativa de imagens de diagnóstico por imagem; se a SNR não é suficientemente alta a distinção entre os tecidos ou entre os tecidos e o fundo nas imagens será prejudicada (BANDEIRA *et al.*, 2016). O cálculo de SNR é obtido a partir da média dos valores de cinza encontrados na matriz de uma região de interesse (*Region Of Interest* – ROI) selecionado, dividido pelo desvio padrão destes valores.

2.8.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Grande parte do sinal nas imagens do corpo humano em RM origina-se nos prótons de hidrogênio das moléculas de água e de gordura, em função da abundância dessas substâncias no corpo. Para a ocorrência da ressonância desse núcleo é preciso que haja a aplicação de um pulso de radiofrequência em sua mesma frequência de Larmor, a qual possui relação linear à intensidade do campo magnético do equipamento usado.

Em imagens de RM a intensidade do pixel depende de muitas propriedades físicas do voxel correspondente no corpo, sendo as mais importantes: a densidade protônica, a frequência de ressonância e os tempos de relaxação. O tempo de relaxação longitudinal

(T1) e a frequência de precessão são as propriedades que mais diferenciam a água da gordura em RM. Habitualmente, o sinal de gordura aparece brilhante na maioria das sequências de RM pelo seu curto valor de T1, enquanto o sinal da água tem aspecto variável de acordo com a ponderação escolhida (LINS, SALMON, NOGUEIRA-BARBOSA, 2020).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica analítica fundamentada nas propriedades de spin e momento magnético de alguns núcleos atômicos, o que favorece um deslocamento de seus níveis de energia quando expostos a um campo magnético intenso, com é o caso do hidrogênio (^1H). O método quantitativo de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear utilizando o próton de hidrogênio (qRMN ^1H) permite a elucidação de estruturas químicas, a identificação e a quantificação, através da relação diretamente proporcional entre a área do sinal integrado e o número de núcleos que originam o sinal.

As amostras para essa técnica de análise normalmente encontram-se em forma de solução, com solventes apróticos ou deuterados para reduzir a interferência nos espectros causada pela presença de hidrogênio fora do composto em estudo.

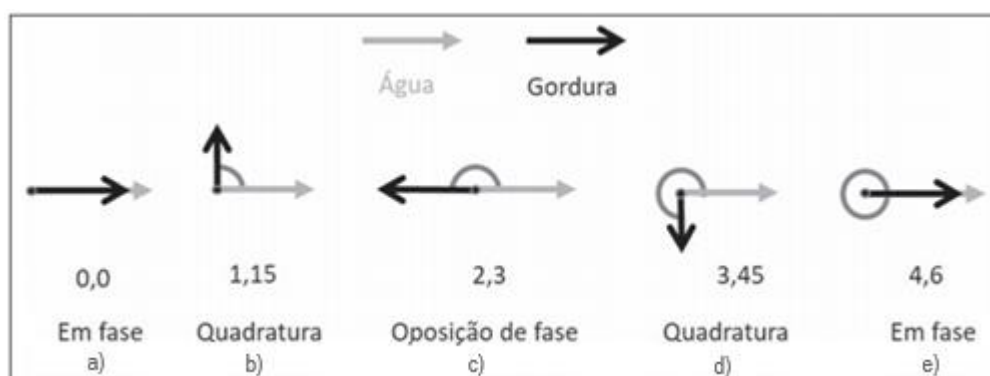
2.8.3 Técnica *In/Out* para aquisição de imagens de RM

Quando imaginam-se imagens digitais, nas quais cada pixel ou voxel visualizado na tela do computador corresponde a um número numa matriz, imediatamente associa-se a ideia de que seriam inerentemente quantitativas, com mensuração de variáveis físicas ou químicas, medidas em unidades físicas e passíveis de serem comparadas entre diferentes regiões anatômicas e tecidos, em diferentes instantes de tempo, diferentes equipamentos e entre diferentes indivíduos. Porém, as imagens por RM são, em sua maioria, não quantitativas, uma vez que os níveis de cinza das imagens geradas não são valores absolutos para um dado tecido ou região anatômica, mas dependem de vários fatores, geralmente não controlados, associados às condições de aquisição, que envolvem desde o scanner utilizado até o próprio indivíduo o qual foi realizado o exame (CASTELLANO, SALMON, 2019).

Apesar das limitações quanto ao aspecto quantitativo, algumas ferramentas que manipulam parâmetros na aquisição das imagens por RM podem ser utilizadas para elucidar a contribuição ou não de algum elemento presente na formação final da imagem. No presente trabalho, no intuito de se avaliar a visibilidade das amostras de PVDF/Fe₃O₄, utilizou-se a estratégia de obtenção de imagens nas ponderações usuais de T1 e T2, além da conhecida sequência dupla *In/Out* ou ainda, em fase/fora de fase.

O fundamento físico da aquisição de imagens em sequência dupla, uma em fase e outra fora de fase, está representado na FIGURA 2.7.

FIGURA 2.7 - Representação dos vetores de magnetização transversal da água e da gordura em aquisições com diferentes TEs (indicados em ms), tomando como referência a frequência da água em um equipamento de 1,5 T.



Fonte: SALMON, NOGUEIRA-BARBOSA, 2020 (Adapt.).

Em uma sequência gradiente-eco (GRE) a magnetização transversal da água e da gordura iniciam-se em fase imediatamente após o pulso de excitação inicial, condição conhecida como em fase (FIGURA 2.7 - a). Após cerca de 2,3 ms no aparelho com campo de 1,5 T, essas magnetizações estarão em lados opostos (oposição ou fora de fase: 180°). Caso seja feita a aquisição da imagem com esses valores de tempo de eco (TE), os sinais de ambos os componentes são subtraídos entre si, podendo ser cancelados caso exista a mesma quantidade de água e de gordura no voxel (FIGURA 2.7 - c).

Para aquisições com TEs maiores, os sinais da água e da gordura podem passar a se somar, pois voltariam a ficar em fase, e assim, sucessivamente. Basicamente, em uma sequência dupla, uma primeira imagem corresponde a um sinal de eco (SE) convencional com água e gordura em fase, em que o brilho do voxel reflete a magnetização transversal

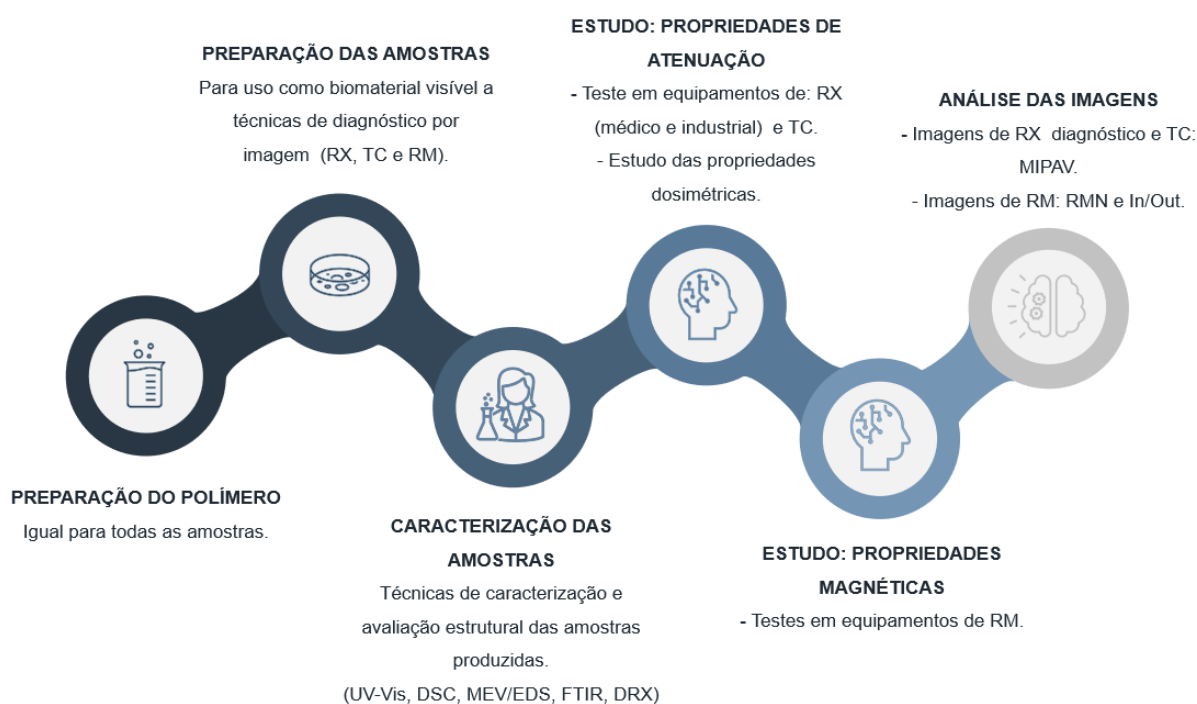
adicionada de ambos os componentes químicos, e a segunda seria adquirida com gradiente deslocado para produzir uma imagem com 180° de diferença de fase entre água e gordura (FIGURA 2.7 - e).

Usando imagens de RM de sequência dupla *In/Out* é demonstrado a diminuição da intensidade do sinal nas imagens em fase em comparação com as imagens fora de fase. Isso ocorre uma vez que o TE da sequência em fase é geralmente maior do que o da sequência fora de fase. Este efeito é utilizado com propósito diagnóstico como, por exemplo, na avaliação da hemocromatose (QUEIROZ-ANDRADE, et al., 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O esquema apresentado na FIGURA 3.1 representa a estrutura utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, onde inicialmente são detalhadas as etapas de preparação do polímero e preparação das amostras, seguida da etapa de caracterização. Posteriormente é descrita a escolha dos componentes do nanocompósito e estudo de propriedades de atenuação e propriedades magnéticas. Por fim são retratados os testes qualitativos e quantitativos nas imagens de RX, TC e RM.

FIGURA 3.1 – Estrutura esquemática da pesquisa.



Fonte: Acervo pessoal, 2021.

3.1 PRODUÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

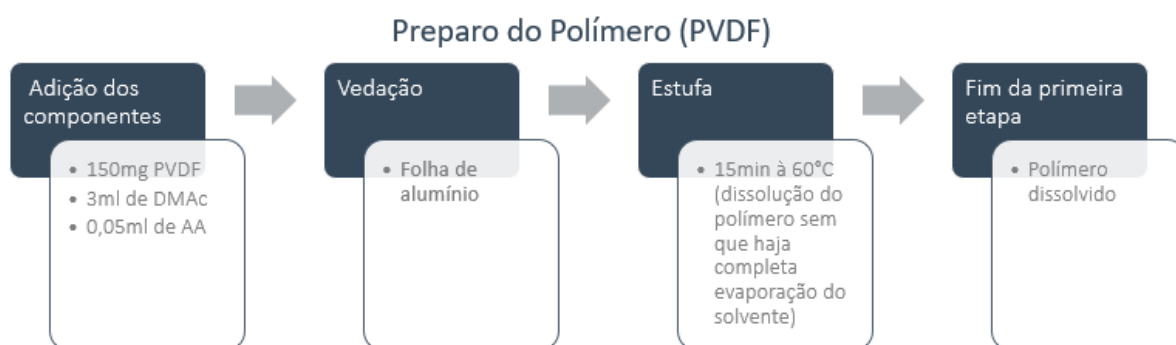
Para obtenção das amostras o método de solução em matriz polimérica e dispersão das nanopartículas em solvente com posterior evaporação em estufa foi utilizado, resultando em filmes de baixa espessura. Todo o processo tem duração aproximada de 5 dias.

3.1.1 Preparo do Polímero

Todos os compósitos produzidos utilizam uma matriz de PVDF em forma de pó, fornecido pela empresa *Sigma-Auldriich* (EUA), com densidade equivalente a 1.740 g.cm^{-3} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e peso molecular médio correspondente a $534.000 \text{ g.cm}^{-1}$.

Em um recipiente de vidro, devidamente limpo e com fundo plano, é acrescido 150,0 mg de PVDF, 3,0 ml de dimetilacetamida (DMAc) e 0,05 ml de anidrido acético (AA). O recipiente é então vedado com uma folha de alumínio e levado à estufa, por aproximadamente 15 minutos à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, até a total dissolução do polímero, como mostra o diagrama da FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2 - Preparo do PVDF.

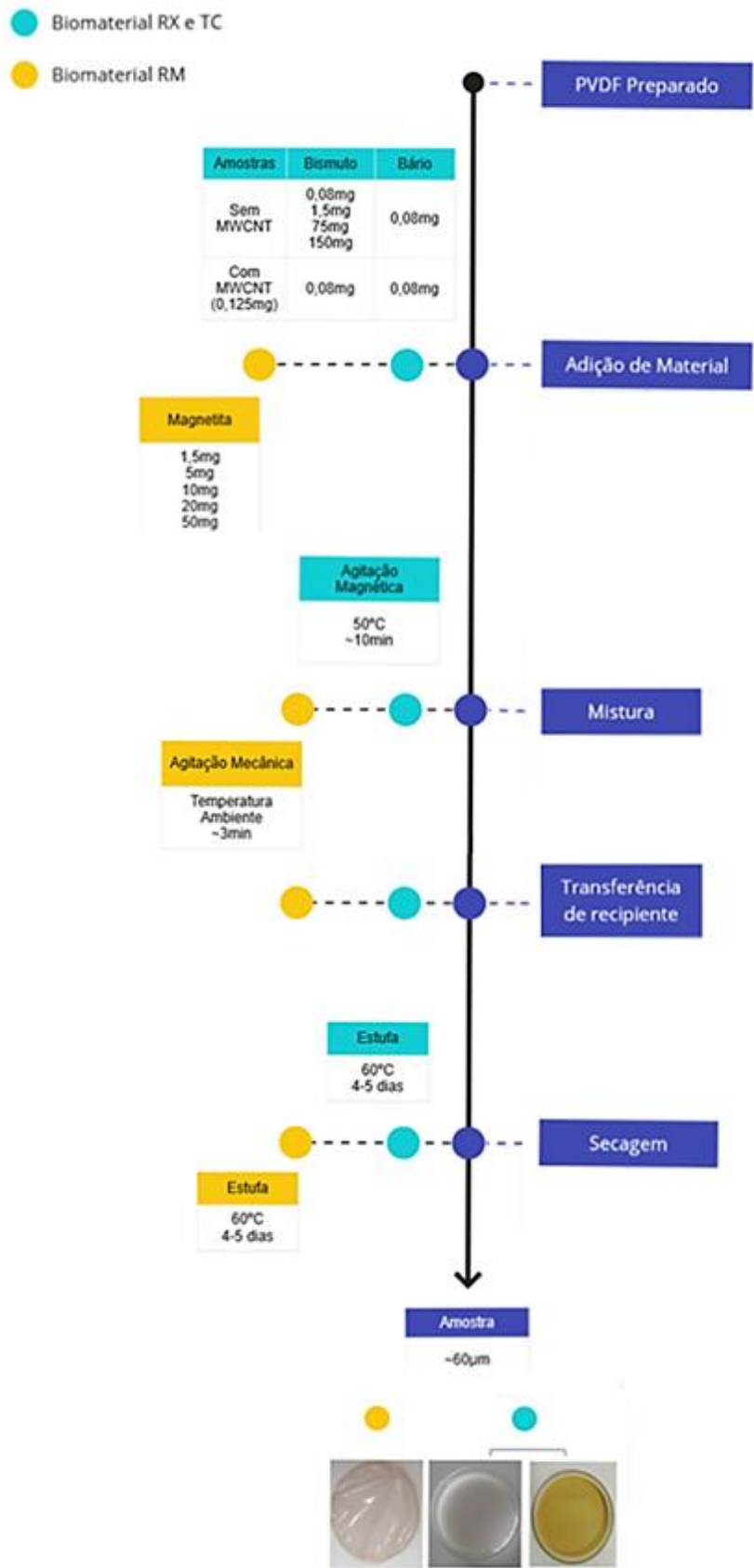


Fonte: Acervo pessoal, 2021.

3.1.2 Preparo das Amostras

O processo de preparo das amostras segue 5 fases, como mostra o esquema da FIGURA 3.3. A primeira fase é o preparo do polímero, previamente descrito no item 3.1.1. Na sequência é realizada fase de adição das cargas dispersas em razão da finalidade da amostra.

FIGURA 3.3 - Fases do preparo das amostras.



Fonte: Acervo pessoal, 2021.

Com o intuito de obter-se um compósito visível em exames de imagem por RX e TC, com propriedades estruturais e atenuadoras significativas, foram sintetizadas amostras com adição de Bi_2O_3 e BaSO_4 em proporções distintas com e sem a presença de CNT por meio da técnica de dissolução.

O Bi_2O_3 utilizado é um material nanoestruturado (tamanho de partícula 90-210 nm) com 99,8% de bases vestigiais e peso molecular igual a $465,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$, fornecido pela empresa *Sigma-Aldrich*. O BaSO_4 empregue foi fornecido pela empresa *Nanostructured e Amorphous Materials Inc.* (EUA), com tamanho de partícula correspondente a 1-5 μm e pureza de 99%.

Foi adicionado Bi_2O_3 disperso em 1 ml de DMAc à solução de PVDF nas seguintes proporções: 0,08 mg (0,06%), 1,5 mg (9,1%), 75,0 mg (33,4%) e 150,0 mg (50%), também foi sintetizado amostras de BaSO_4 disperso em 1 ml de DMAc com proporção de 0,08 mg (0,06%).

Para as amostras com adição de CNT foi aplicado um MWCNT modelo NANOCYL® NC3100™, produzido pelo método de CCVD, com pureza equivalente à 95%, preparado pelo Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN) do CDTN, com concentração de 0,5 mg/ml. Acrescentou-se aos compósitos de PVDF(99,94)/ Bi_2O_3 (0,06%) e PVDF(99,94)/ BaSO_4 (0,06%) 0,125 mg (0,08%) de MWCNT dispersos em 0,25 ml de DMAc. A adição dos CNT teve por objetivo a verificação de suas contribuições para alcance dos parâmetros desejados nos materiais sintetizados.

Para produção de materiais compósitos voltados à obtenção de imagens por RM foi utilizado como carga dispersa o Fe_3O_4 , material que exhibe propriedades magnéticas, fornecido pelo grupo de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicações do CDTN.

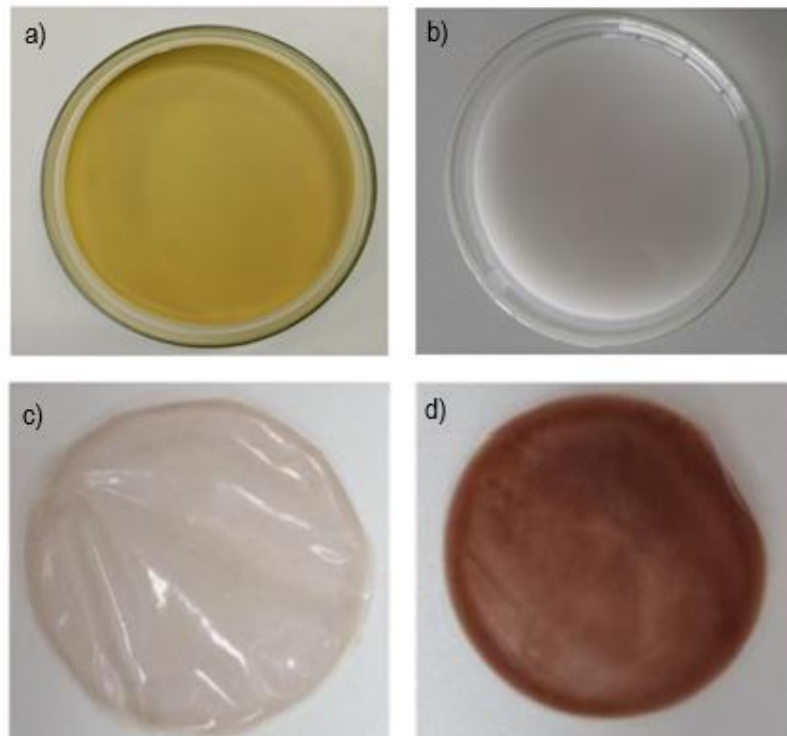
Adicionou-se à solução de PVDF as proporções de 1,5 mg (2,92%), 5,0 mg (9,1%), 10,0 mg (16,67%), 20,0 mg (28,58%) e 50,0 mg (50%) de Fe_3O_4 , dispersos em 1 ml de DMAc. Nessas amostras a solução do polímero possui menor quantidade de PVDF, de 150,0 mg para 50,0 mg, mantendo as demais proporções dos componentes.

A terceira fase compreende a mistura dos componentes da amostra. Para amostras com finalidade de visualização em exames de RX e TC foi empregue a agitação magnética, com funcionamento à 80 RPM e aquecimento à 50 °C por cerca de 10 minutos. Já no caso das amostras com finalidade de visualização em exames de RM foi empregue a agitação mecânica à temperatura ambiente por cerca de 3 minutos.

A quarta fase consiste na troca de recipientes, onde as soluções de todas as amostras (independente da finalidade) são transferidas para placas Petri de 5 cm de diâmetro. Na quinta e última fase as placa Petri contendo as amostras são levadas à estufa, com temperatura de 60 °C, até completa evaporação do solvente.

Todo o processo de síntese das amostras leva em torno de 4 a 5 dias e origina filmes finos com espessura aproximada de 60 μm , como mostrado na FIGURA 3.4.

FIGURA 3.4 - a) PVDF (50%)/ Bi_2O_3 (50%), b) PVDF (99,94%)/ BaSO_4 (0,06%).c) PVDF (90,90%)/ Fe_3O_4 (9,1%) e d) PVDF (71,42%)/ Fe_3O_4 (28,58%).



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS

Os compósitos sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas descritas no item 2.7, tanto para auxílio na escolha dos componentes do biomaterial, quanto para estudo de propriedades das amostras padrão.

Todos os equipamentos utilizados para as medidas de caracterização estão localizados no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

3.2.1 Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível

Para realização das medidas de UV-Vis utilizou-se o espectrofotômetro da marca *Shimadzu*, modelo UV-240 PC (FIGURA 3.5), onde o espectro foi varrido nos comprimentos de onda de 200 nm à 800 nm.

FIGURA 3.5 - Espectrofotômetro UV-240 PC, *Shimadzu*.



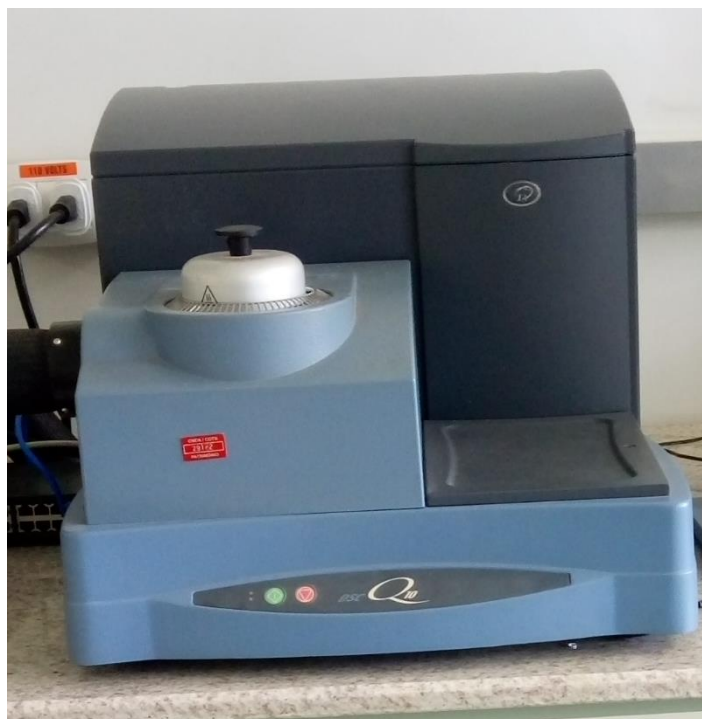
Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A termoanálise por DSC foi realizada em um equipamento *Thermal Advantage*, modelo Q10 (FIGURA 3.6), utilizando cadinhos de alumínio contendo aproximadamente 6 mg de amostra sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 ml/min), com ciclos de aquecimento (25 °C a 180 °C) e resfriamento (180 °C a 25 °C), utilizando

uma taxa de 10 °C/min. O padrão de *Indium* foi utilizado para calibração prévia do equipamento (ponto de fusão igual a 156.6 °C e valor de entalpia de fusão correspondente à 28.54 J.g⁻¹). Para estabilizar o histórico térmico da amostra, os dados foram coletados apenas no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento.

FIGURA 3.6 - Equipamento *Thermal Advantage*, modelo Q10.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens microscópicas deste estudo foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV), modelo SIGMA VP, fabricado pela empresa *Carl Zeiss Microscop* (FIGURA 3.7). Dois dos detectores disponíveis no equipamento foram utilizados: o Detector de Elétrons Secundários (SE), que faz análises de regiões superficiais, útil para imagens topográficas, em modo de alto vácuo a distâncias de trabalho superior a 4mm e o Detector de Elétrons Retroespalhados (BSE), que faz análises em regiões mais profundas da amostra, mostrando alta sensibilidade às diferenças no número atômico; quanto maior o número atômico, mais brilhante o material aparece na imagem.

FIGURA 3.7 - Microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo, SIGMA VP - *Carl Zeiss Microscop.*



Fonte: CDTN, 2021 (*Adapt.*).

As amostras receberam preparo para realização desta técnica, onde foram recobertas por uma camada ultrafina de ouro, para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no material, devido a irradiação elétrica durante a produção da imagem e adicionalmente melhorar o contraste final da imagem.

3.2.5 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectrogramas de FTIR foram obtidos em um equipamento *Bomem*, modelo 100 (FIGURA 3.8), em modo absorbância, com 32 varreduras do espectro entre 100 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} e resolução de 1 cm^{-1} , à temperatura ambiente. Sendo a análise do incremento nos picos correspondentes a 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} utilizada para o levantamento da curva de calibração dosimétrica de interesse.

FIGURA 3.8 - Equipamento *Bomem*, modelo 100.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

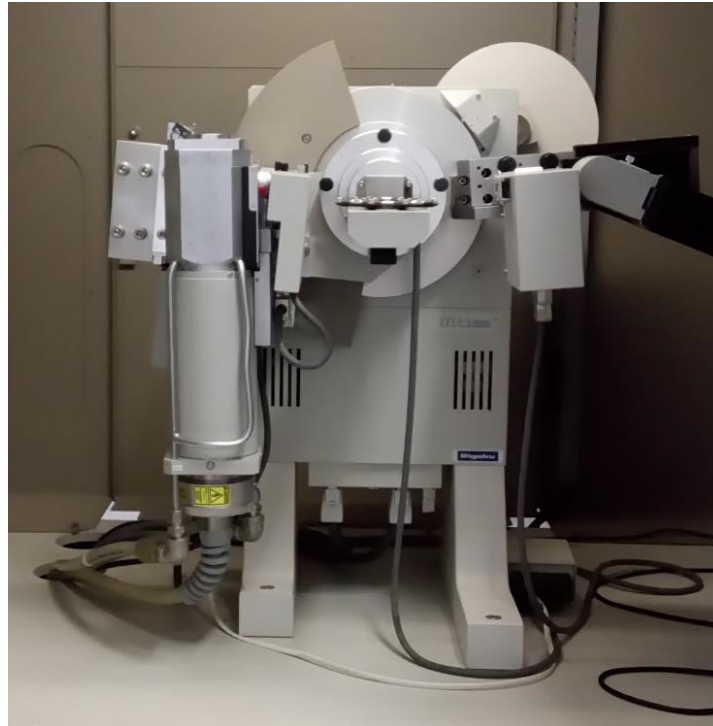
3.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ATENUAÇÃO AOS RAIOS X

O estudo das propriedades de atenuação aos raios X foi realizado através da técnica de Difração de Raios X (DRX) e de imagens provenientes de equipamentos de RX (médico e industrial) e TC, técnicas essas que foram previamente detalhadas nos itens 2.6.1, 2.6.2 e 2.7.5.

3.3.1 Estudo das propriedades de atenuação aos raios X utilizando a técnica de DRX

Para este trabalho os dados foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca *Rigaku* (FIGURA 3.9), modelo e sistema D/MAX ULTIMA automático, com goniômetro θ - θ , varredura $2\theta/\theta$ e tubo de raios X com anodo de cobre e foco normal, situado no CDTN. Um anodo de cobre com energia dos feixes de raios X correspondente à 8,5 keV foi utilizado. O quartzo (dióxido de silício) foi empregue como referência, em função de seu alto índice de reflectância. Os feixes de raios X foram obtidos a 2θ aproximadamente igual a $26,60^\circ$, sendo as amostras posicionadas individualmente no caminho do feixe de radiação, próximo ao detector.

FIGURA 3.9 - Difratorômetro de raios X, D/MAX ULTIMA - Rigaku.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.3.2 Estudo das propriedades de atenuação aos raios X utilizando equipamentos de RX e TC

O teste de visibilidade aos raios X foi realizado em um equipamento de RX diagnóstico da VMI, modelo Compacto Plus, com sistema de radiografia computadorizada (CR), digitalizador de imagem CR85-X e impressora *Drystar 5503*, ambos da AGFA. Foram testados os seguintes parâmetros de exposição: 117 kVp, 4 mA e 90 kVp, 2 mA (para aumento de contraste), a uma distância de 1 m do ponto focal da placa de imagem.

Em função da avaliação para visibilidade em implante, foi utilizado um simulador de corpo previsto na Report ICRU (*Report 48 Phantoms and Computational Models in Therapy, Diagnosis and Protection*), para medidas de atenuação em exames de raios X e fluoroscopia, simulando a região do abdômen, para controle de qualidade de equipamentos (ICRU, 1992).

A FIGURA 3.10 mostra o primeiro esquema utilizado para aquisição das imagens das amostras no equipamento de RX diagnóstico. Onde amostras de PVDF/Bi₂O₃ foram posicionadas acima da primeira placa de acrílico do objeto simulador.

FIGURA 3.10 - Amostras de PVDF/Bi₂O₃ posicionadas acima de uma placa de acrílico do objeto simulador, para obtenção das imagens de RX.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Já a FIGURA 3.11 mostra um segundo esquema de aquisição, onde as amostras de PVDF/Bi₂O₃ foram posicionadas no interior do objeto simulador.

FIGURA 3.11 - Amostras de PVDF/Bi₂O₃ posicionadas no interior do objeto simulador, para obtenção das imagens de RX.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

As varreduras de TC foram realizadas em um equipamento Philips *Diamond Select Brilliance*. O *scout* foi obtido com os parâmetros de exposição de 20 mA e 120 kVp. A FIGURA 3.12 apresenta o esquema utilizado para aquisição das imagens de TC, onde amostras de espessuras iguais e formatos distintos foram posicionados na primeira coluna, simbolizado por um asterisco e amostras de espessuras distintas e formatos iguais foram posicionadas na segunda coluna, utilizando asteriscos para equivalência ao número de camadas.

Ambos os estudos de propriedades de atenuação aos raios X foram realizados em equipamentos instalados no Hospital Municipal Odilon Behrens.

FIGURA 3.12 - Posicionamento das amostras de PVDF/Bi₂O₃ para obtenção das imagens de TC.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Testes complementares de atenuação aos raios X foram executados no CDTN, utilizando o espectrômetro AMPTEK XR-100T-CdTe para raios X e raios gama, com calibração feita em fontes de radiação de Ba-133, Co-57, Cd-109 e Am-241, entretanto, apenas os picos com baixa incerteza foram utilizados.

Após sua calibração, o espectrômetro foi alinhado ao equipamento de emissão de raios X industrial da GE, modelo ISOVOLT Titan E. Para fins de comparação, foi efetuado medidas sem nenhuma atenuação e, posteriormente, com a amostra a ser testada. O arranjo experimental utilizado durante as medidas é apresentado na FIGURA 3.13.

FIGURA 3.13 - Arranjo Experimental utilizado para irradiação das amostras.



Fonte: Acervo pessoal, 2019.

A instabilidade do feixe de radiação foi verificada através de uma câmara monitora, posicionada na saída do feixe de radiação, entretanto os valores medidos não foram utilizados para efetuar qualquer tipo de correção uma vez que a variação máxima encontrada entre as irradiações foi inferior a 0,5%. A reta de calibração que relaciona o canal utilizado e a energia da radiação possui coeficiente de correlação linear igual a 0,99999; esta reta foi posteriormente utilizada nos testes de atenuação das amostras.

3.4 ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As imagens de RM para avaliação da capacidade de visualização do material foram obtidas através de um equipamento *General Electric Company* (GE) de 1,5 Tesla, localizado no Hospital das Clínicas da UFMG, utilizando uma sequências *Fast Spin Echo* (FSE) para obtenção de imagens ponderadas em T1 com um tempo de repetição (TR) de 850 ms e tempo de eco (TE) de 8,7 ms. Para imagens ponderadas em T2 foi utilizado *Fast Recovery Fast Spin Echo* (FRFSE), com TR de 9850 ms e TE de 114,8 ms.

A escolha da sequência FSE para as ponderações em T1 levou em consideração a semelhança com a sequência básica spin-eco (SE) com algumas

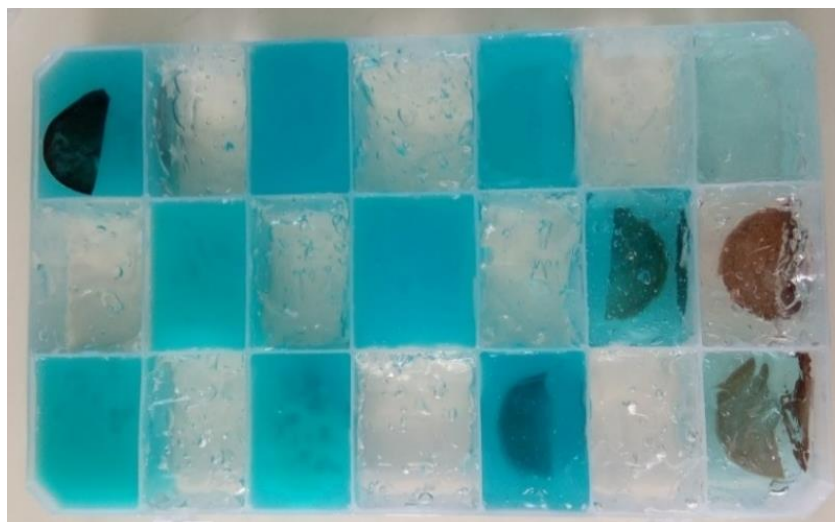
características adicionais necessárias ao caso específico deste trabalho. Na ponderação spin-eco convencional se usa um pico de excitação em 90° seguido de um ou mais pulsos de refasagem de 180° para gerar o spin-eco. Representa o padrão-ouro para a maioria dos processos de aquisição de imagem por RM. Por isso é utilizada para visualização não só da amostra de compósito, mas na atribuição de analogia água-gordura com o gel clínico/ CuSO_4 enquanto representativo de uma imagem tecidual.

O uso da sequência FSE ao invés da SE se deu em consideração o uso de trens de eco, requerendo repetição dos pulsos de 180° , reduzindo os efeitos de susceptibilidade magnética, compensando a heterogeneidade do campo que podem ser eventualmente causadas pela magnetita presente nas amostras de compósito. Neste sentido, esperava-se ver maior contribuição na imagem das diferentes configurações químicas dos hidrogênios presentes, seja na composição do simulador, seja na composição do PVDF.

A escolha da sequência FRFSE para ponderação T2 se deu por promover aumento da intensidade de sinal em estruturas cuja base é fluida, com TR mais curto que as sequências T2 em FSE, contribuindo assim para o contraste final da amostra de compósito posicionada em simulador fluido, como o gel.

As amostras de PVDF/ Fe_3O_4 foram inseridas aleatoriamente no interior do objeto simulador (descrito no item 2.5.2), em forma de semicírculos nas posições vertical e horizontal, em profundidades distintas, conforme mostrado na FIGURA 3.14. Essa distribuição também teve por objetivo avaliar se haveria interferências de sinal entre elas na imagem produzida.

FIGURA 3.14 - Amostras de PVDF/Fe₃O₄ no interior do objeto simulador.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

3.5 ESTUDO QUALITATIVO E QUANTITATIVO DAS IMAGENS DE RX, TC E RM

Para realização de testes quantitativos e qualitativos nas imagens de RX e TC foi utilizado o software *Medical Image Processing, Analysis, and Visualization* (MIPAV). Para as imagens de RM foram realizadas as técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e aquisição de imagens *In/Out*, como descrito no item 2.8.3.

3.5.1 *Medical Image Processing, Analysis, and Visualization*

O recurso VOI (volume de interesse) do software MIPAV (*Medical Image Processing, Analysis, and Visualization*) foi aplicado para cálculo da intensidade do sinal das imagens de raios X através da definição da região a ser analisada na imagem. Foram selecionadas regiões das amostras e áreas do objeto simulador em que estas estavam posicionadas para compor dados referentes aos pixels presentes na imagem na região selecionada, possibilitando assim o cálculo de atenuação proporcionada pelas amostras.

O MIPAV também foi utilizado para geração de histogramas e cálculo de razão sinal-ruído (*Signal-to-noise Ratio* - SNR).

3.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Para análise do sinal dos elementos constituintes do objeto simulador foi utilizada a técnica de RMN, através de um equipamento *Bruker Advance DPX 200* (FIGURA 3.15), localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução (LAREMAR) do Departamento de Química da UFMG.

FIGURA 3.15 - Equipamento *Advance DPX 200 – Bruker*.



Fonte: UFSM, 2021 (*Adapt.*).

3.5.3 Técnica *In/Out* para aquisição de imagens de RM

Essa ponderação foi escolhida para obtenção de imagens das amostras de PVDF/Fe₃O₄ no intuito de evidenciar a presença de concentrados de ferro, considerando que nos locais de sobrecarga ocorre interação entre a resposta deste elemento químico e as moléculas de água vizinhas, promovendo perda de coerência de fase mais rápida, reduzindo mais rapidamente a magnetização transversal, o que provoca alteração na resposta *In/Out*.

Esta ponderação é conhecida por promover artefato de deslocamento químico que produz uma margem escura na intercessão entre diferentes ambientes químicos em que se encontrem os hidrogênios presentes no volume avaliado. Considerando que o simulador de corpo utilizado para aquisição das imagens são fluidas, tanto o gel sozinho como o gel acrescido de CuSO_4 , em que os prótons de hidrogênio estão mais livres, pressupunha-se que haveria diferença de ambiente químico do hidrogênio ligado ao carbono, na composição do PVDF.

Estimou-se que o PVDF apresentasse precessão em frequência mais baixa que o gel presente no simulador, provocando o artefato por deslocamento químico, caracterizado por um contorno bem definido das margens da amostra de PVDF/ Fe_3O_4 . Isso resultaria, conseqüentemente, em um contraste mais nítido dos contornos das amostras, revelando assim, além de distintos contrastes, a confirmação de que as amostras de PVDF/ Fe_3O_4 interferem de forma positiva no sinal de RM.

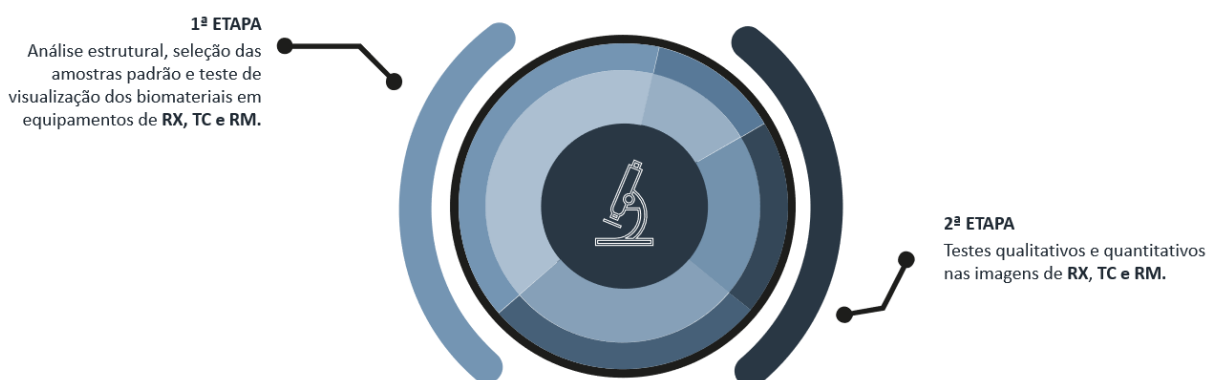
3.6 ESTUDO DO POTENCIAL DOSIMÉTRICO

Um estudo preliminar comparativo do potencial dosimétrico das amostras de PVDF(99,94)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%) foi realizado através das técnicas de MEV e EDS, utilizando os mesmos parâmetro previamente apresentados no item 3.2.4, além da utilização da técnica de Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), descrita no item 3.2.5, aproveitando-se os dados obtidos durante o estudo de aplicabilidade da amostra em questão como biomaterial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados das análises dos dados obtidos com os experimentos, através dos materiais e métodos descritos no capítulo anterior. Os resultados e suas respectivas discussões serão divididos em duas etapas principais, como mostra a FIGURA 4.1.

FIGURA 4.1 - Etapas do trabalho.



Fonte: Acervo pessoal, 2021.

4.1 PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa de resultados é composta por análises estruturais, seleção de componentes das amostras e testes de visibilidade dos biomateriais em equipamentos de RX, TC e RM.

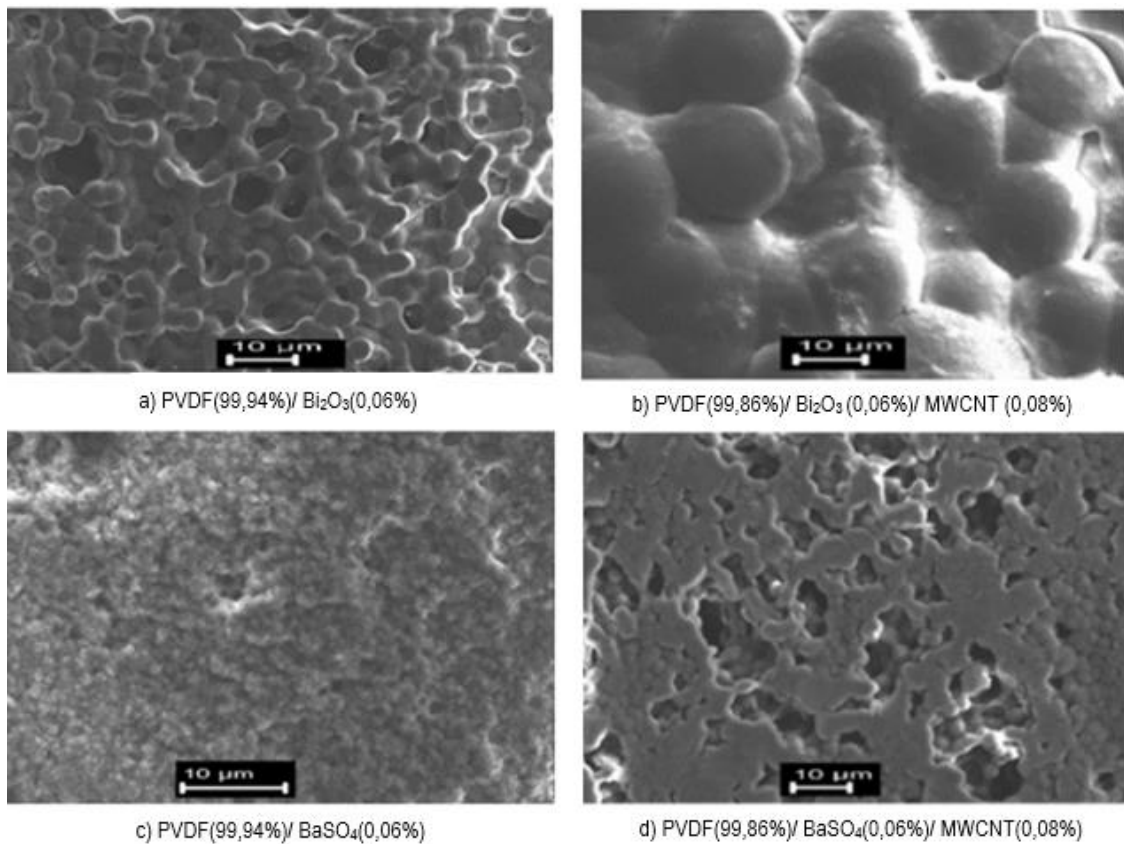
4.1.1 Pré-seleção dos componentes para uso como biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC

Para escolha dos componentes do nanocompósito a ser estudado como biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC as técnicas de MEV, EDS, DSC, DRX e FTIR foram aplicadas e a análise dos resultados serão discutidas em seguida.

4.1.1.1 - Análise pelas técnicas de MEV, EDS e DSC

A técnica de MEV foi escolhida para observação da morfologia, microestrutura e análise elementar dos nanocompósito de Bi_2O_3 e BaSO_4 , com e sem a presença de MWCNT. A FIGURA 4.2, obtida com o detector SE, mostra que os nanocompósitos apresentam a estrutura esferulítica típica do PVDF.

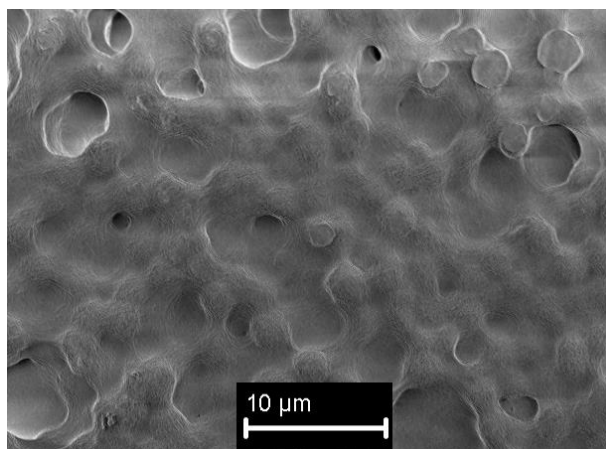
FIGURA 4.2 - Imagens de MEV das amostras de PVDF/ Bi_2O_3 e PVDF/ BaSO_4 , com e sem a presença de MWCNT, usando detector SE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 1.00 KX.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

As amostras contendo Bi_2O_3 possuem esferulitas de melhor identificação visual quando comparadas as amostras de BaSO_4 , com a adição de MWCNT essas estruturas apresentam-se ainda maiores (FIGURA 4.1 - b). Os compósitos com a presença de BaSO_4 também apresentam esferulitas menores do que o PVDF puro (FIGURA 4.3), neste caso a fase de preenchimento da matriz polimérica atuou como agente de nucleação, resultando em esferulitas menores devido ao espaço limitado para crescimento.

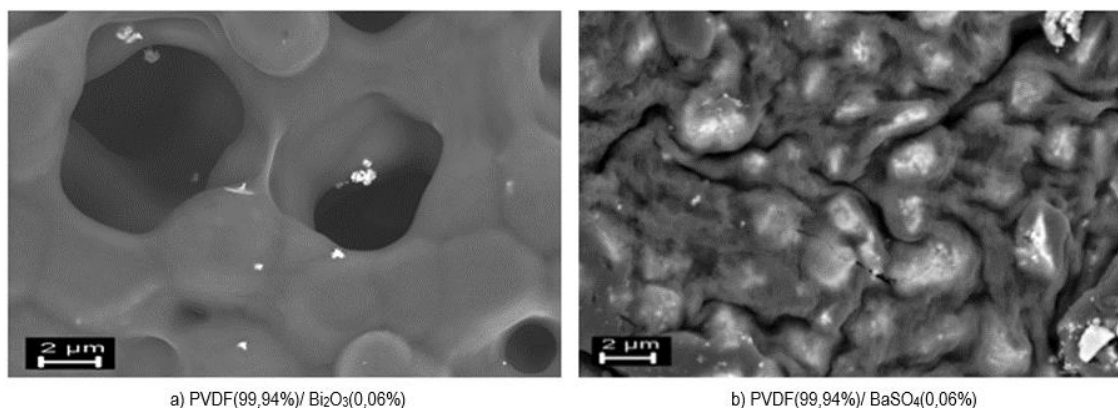
FIGURA 4.3 - Imagens de MEV da amostra de PVDF puro, usando detector SE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 2.97 KX.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

A análise da qualidade da dispersão de óxidos metálicos na matriz de PVDF revela se houve contribuição para a interação entre MWCNT e a matriz polimérica. A FIGURA 4.4 apresenta uma comparação entre os nanocompósitos PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%) e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%) obtidos com o detector BSE.

FIGURA 4.4 - Imagens de MEV dos nanocompósitos de PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%) e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX.



a) PVDF(99,94%)/ Bi₂O₃(0,06%)

b) PVDF(99,94%)/ BaSO₄(0,06%)

Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Considerando que o detector BSE gera imagens mais brilhantes de materiais com números atômicos maiores, a FIGURA 4.4 mostra uma dispersão visualmente homogênea de óxido metálico na matriz de PVDF.

Os dados obtidos através da técnica de EDS apontam que as pequenas proporções dos óxidos metálicos presentes nos nanocompósitos, estão em conformidade com a proporção utilizada na dispersão das amostras (TABELA 4.1).

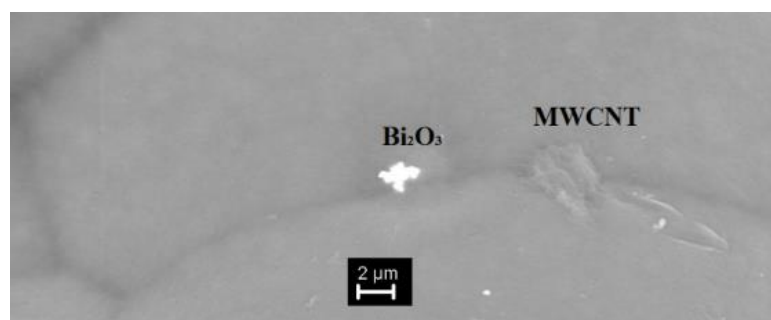
TABELA 4.1 - Dados de EDS das amostras de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%), e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%).

| Amostras | C (peso %) | O (peso %) | F (peso %) | Ba (peso %) | Bi (peso %) | S (peso %) |
|---|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| PVDF(99,86%)/Bi ₂ O ₃ (0,06%)/MWCNT (0,08%) | 41.49 | 1.56 | 56.52 | - | 0.16 | - |
| PVDF(99,86%)/BaSO ₄ (0,06%)/MWCNT (0,08%) | 38.72 | 01.74 | 58.69 | 0.20 | - | 0.07 |
| PVDF(99,94%)/ BaSO ₄ (0,06%) | 34.37 | 13.36 | 34.72 | 13.07 | - | 3.58 |
| PVDF(99,94%)/ Bi ₂ O ₃ (0,06%) | 45.18 | 1.51 | 52.65 | - | 0.28 | - |

Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

O detector BSE também foi utilizado para identificação dos elementos Bi₂O₃ e MWCNT na amostra de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), utilizando uma magnificação de 5.00 KX (FIGURA 4.5).

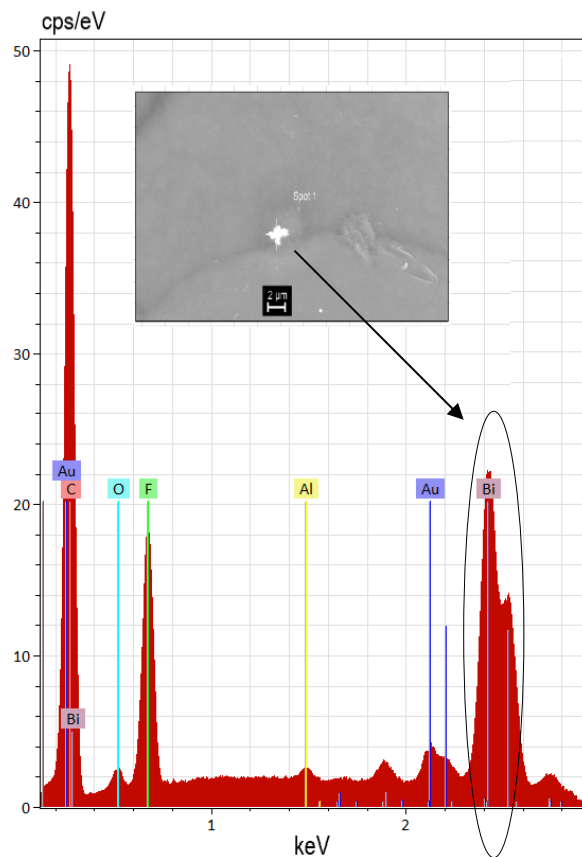
FIGURA 4.5 - Imagens de MEV do nanocompósito de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃ (0,06%)/MWCNT(0,08%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Observa-se que tanto os MWCNT quanto o Bi_2O_3 são vistos em regiões interesferulíticas. Uma medida de EDS foi realizada com spot focalizado em cima do elemento brilhante para confirmar se tratar de Bi_2O_3 e não de uma impureza metálica. O espectro gerado (GRÁFICO 4.1) apresenta picos intensos que atestam a presença Bi_2O_3 no ponto focal.

GRÁFICO 4.1 - Espectros de EDS da amostra de PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

A técnica de DSC foi utilizada para estudo da influência de MWCNT nas propriedades térmicas do PVDF e em sua estrutura cristalina.

A TABELA 4.2 apresenta os valores referentes ao calor latente de fusão (L_M) e as temperaturas de fusão cristalina (T_M), nota-se que as baixas concentrações de óxidos metálicos e MWCNT não acarretaram alterações significativas nos parâmetros de fusão do material.

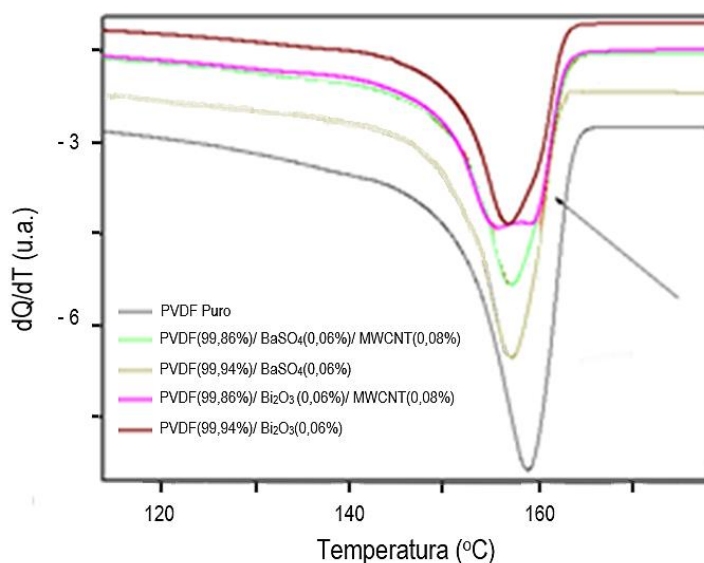
TABELA 4.2 - Medidas da temperatura de fusão e calor latente de fusão obtidos através de termogramas de amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%), e PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%).

| Amostras | Calor Latente de Fusão (J/g) | Temperatura de Fusão (°C) |
|--|------------------------------|---------------------------|
| PVDF puro | 44,00 | 160,00 |
| PVDF(99,86%)/ Bi ₂ O ₃ (0,06%)/ MWCNT(0,08%) | 43,00 | 155,96 |
| PVDF(99,86%)/ BaSO ₄ (0,06%)/ MWCNT(0,08%) | 42,39 | 157,25 |
| PVDF(99,94%)/ Bi ₂ O ₃ (0,06%) | 42,83 | 156,99 |
| PVDF(99,94%)/ BaSO ₄ (0,06%) | 40,87 | 157,26 |

Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Os termogramas apresentados no GRÁFICO 4.2 representam os picos de fusão nos nanocompósitos sintetizados comparados ao PVDF puro.

GRÁFICO 4.2 - Termograma das amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,94%)/BaSO₄(0,06%), PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%).

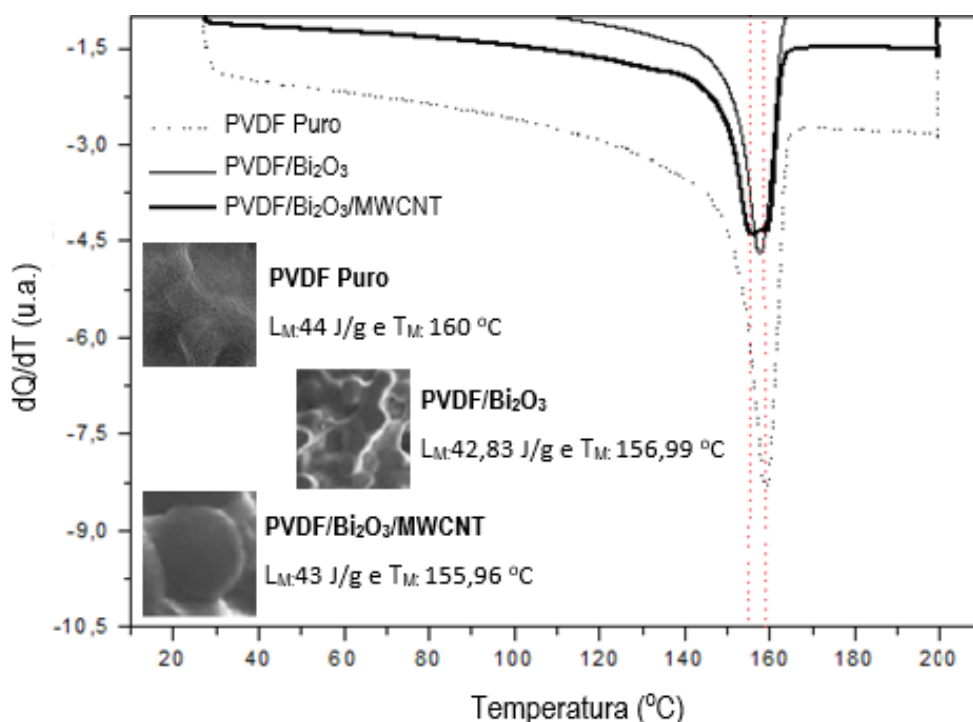


Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Os resultados apresentados desmentem as impressões causadas pela FIGURA 4.1 - b, onde as esferulitas da amostra de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%) apresentaram-se visualmente maiores, o que poderia sugerir maior estabilidade e resistência.

O GRÁFICO 4.3 é um comparativo entre as técnicas de DSC e MEV das amostras de PVDF puro, PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%) e PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%). Nota-se que a T_M da amostra com a presença de MWCNT é menor, quando comparado a amostra de PVDF/Bi₂O₃, e que também nela ocorre o surgimento de dois picos de fusão, um com a temperatura menor que nas amostras sem MWCNT e um segundo que se funde a uma temperatura coincidente com a amostra de PVDF puro.

GRÁFICO 4.3 - Comparativo entre DSC e MEV das amostras de PVDF puro, PVDF(99,94%)/Bi₂O₃(0,06%) e PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

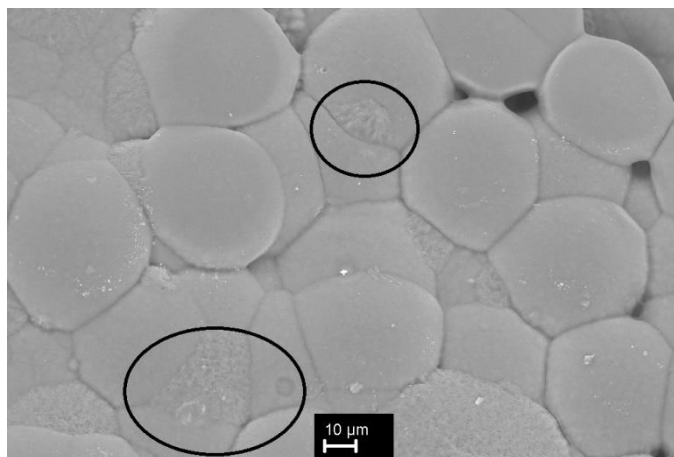
Isso ocorre em função do aparecimento de defeitos nas lamelas cristalinas, por exemplo, pela perda da limitação lateral ao crescimento das cadeias de PVDF, na formação das esferulitas, pela presença do MWCNT que estão dentro destas lamelas

cristalinas. Estes defeitos, por sua vez, são removidos para a fase amorfa pelo aumento da dobra da cadeia, o que resulta em diminuição do volume cristalino original e aparecimento de uma segunda região cristalina com muitos defeitos, entre a fase original e a fase amorfa, denominada fase ancorada (BATISTA, 2012).

Fontainha (2016) realizou trabalho semelhante onde compósitos poliméricos foram preparados com MWCNT e Bi_2O_3 , utilizando o copolímero Poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno) (P(VDF-TrFe)) como matriz. Os termogramas de DSC apresentados não demonstraram o aparecimento de pico de fusão secundário. De fato, o P(VDF-TrFe) não forma esferulitas, o que reforça a interpretação de que o segundo pico, visto nas amostras sintetizadas na pesquisa em questão, aparece em função do crescimento da fase semicristalina entre as formações esferulíticas do PVDF.

A FIGURA 4.6 reforça esta interpretação, onde são visualizadas regiões interesferulíticas com menor ordenamento que as esferulitas vistas ao redor.

FIGURA 4.6 - Imagem de MEV do nanocompósito de PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT (0,08%), usando detector BSE, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 5.00 KX.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

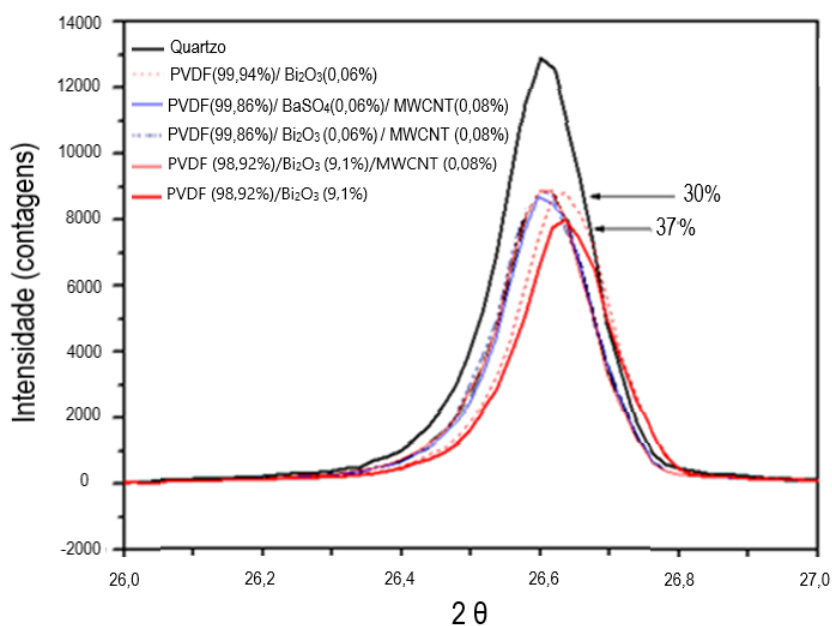
4.1.1.2 – Análise pela técnica de DRX

Baseado nos resultados preliminares das técnicas de MEV e DSC, que apontaram uma maior interferência da carga de Bi_2O_3 na conformação cristalina do polímero associada a uma dispersão homogênea entre esses componentes, novas

amostras com alteração apenas da proporção de Bi_2O_3 foram sintetizadas. O propósito consistiu na verificação da influência ocasionada pela proporção do óxido metálico na eficiência de atenuação para raios X de baixa energia.

As novas amostras tiveram a proporção de Bi_2O_3 alterada de 0,06% para 9,1%, mantendo as proporções dos demais componentes, tanto nas amostras com MWCNT quanto nas amostras sem MWCNT. A técnica de DRX foi aplicada para estudo preliminar do potencial atenuador aos raios X das amostras produzidas (GRÁFICO 4.4).

GRÁFICO 4.4 - Picos de atenuação aos Raios X obtidos pela passagem do feixe de raios X pelas amostras de PVDF(99,94%)/ Bi_2O_3 (0,06%), PVDF(99,86%)/ BaSO_4 (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%), PVDF (98,92%)/ Bi_2O_3 (9,1%)/MWCNT(0,08%) e PVDF (99%)/ Bi_2O_3 (9,1%). O pico de maior intensidade se deve ao feixe de raios X sem atenuação.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

As amostras apresentaram características de atenuação semelhantes, em torno de 30%, prevista teoricamente pelo NIST (GRÁFICO 4.5). Por outro lado, a amostra preenchida com 9,1% de Bi_2O_3 , sem a presença de MWCNT, demonstra um aumento no valor da atenuação (~7%).

O coeficiente de atenuação em massa é definido como a razão entre o coeficiente de atenuação linear (em cm^{-1}) e a densidade do absorvedor (em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Sendo μ/ρ frequentemente expressa em $\text{cm}^2 \times \text{g}^{-1}$. A atenuação dos raios X por qualquer material pode ser demonstrada em função deste coeficiente utilizando a equação a seguir:

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (4.1)$$

Onde I_0 e I são as intensidades dos raios X incidente e feixes transmitidos, respectivamente, e x é a espessura do material. Através da equação 4.1 é possível determinar o coeficiente de atenuação linear:

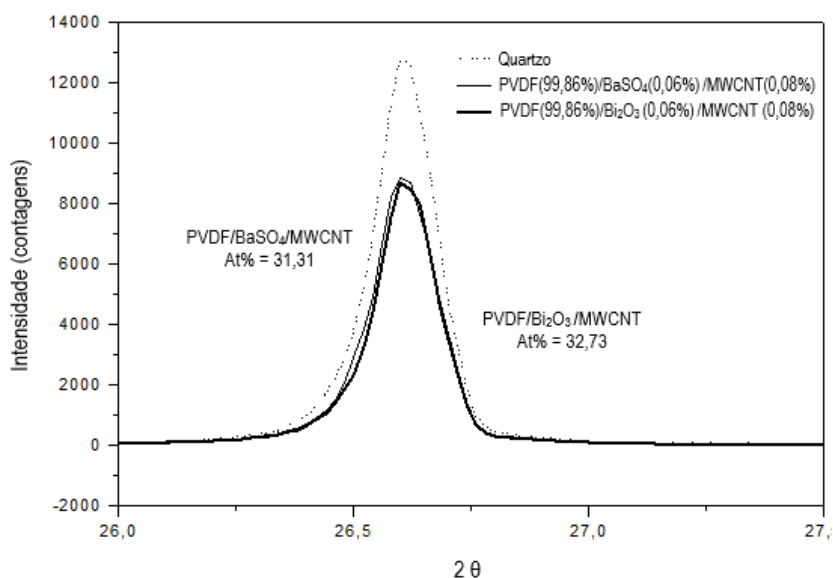
$$\mu = -1/x \ln (I/I_0) \quad (4.2)$$

A densidade de um compósito de matriz de PVDF preenchido com materiais gráficos, como o do presente estudo, é calculada em termos de fração de volume como:

$$\rho_{comp} = \rho_{PVDF} \cdot w_{PVDF} + \rho_{Mat.Graf.} \cdot w_{Mat.Graf.} \quad (4.3)$$

Onde w_{PVDF} e $w_{Mat.Graf.}$ são as frações de volume do PVDF e do material gráfico utilizado para preencher o nanocomposto, respectivamente.

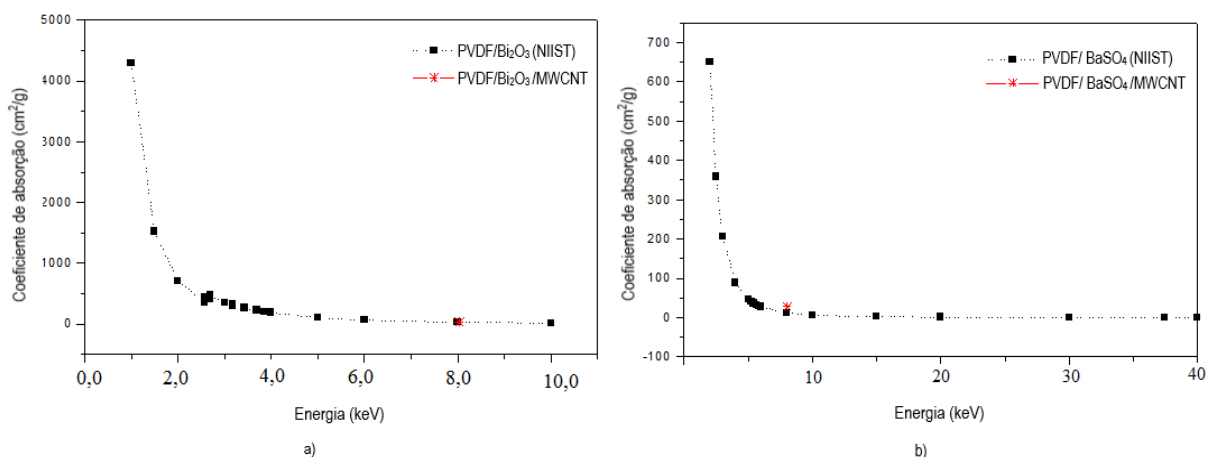
GRÁFICO 4.5 - Atenuação teórica (NIST) para amostras de PVDF(99,86%)/BaSO₄(0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Para comprovar este resultado de atenuação foram realizadas novas comparações entre os dados experimentais e dados teóricos do NIST. Tanto as amostras com Bi_2O_3 quanto as amostras com BaSO_4 (GRÁFICO 4.6 a e b) atenuam como previsto teoricamente para o compósito, mas a presença de MWCNT aparenta não interferir em termos de atenuação.

GRÁFICO 4.6 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuações experimentais para: a) amostras de PVDF(99,86%)/ BaSO_4 (0,06%)/MWCNT(0,08%) e b) PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%).



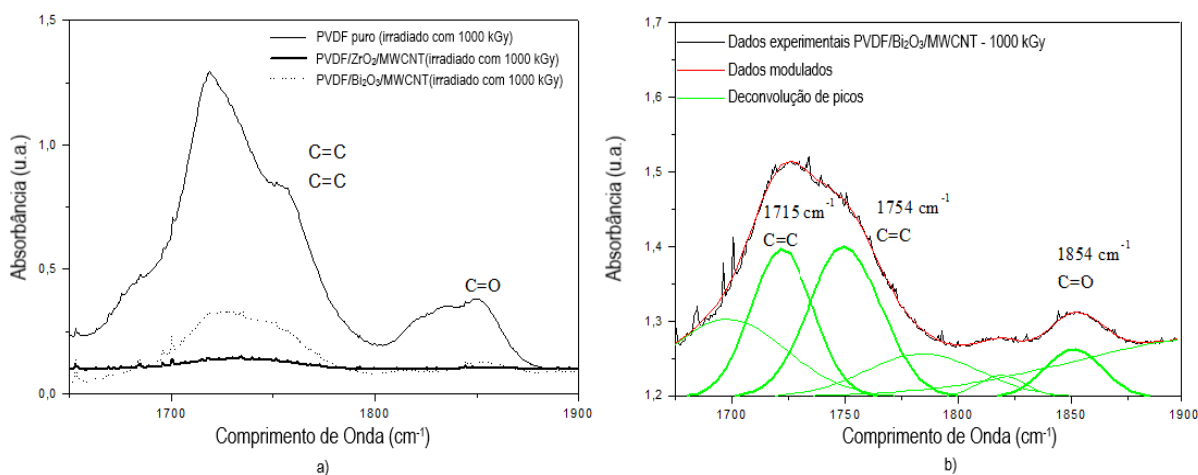
Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

4.1.1.3 – Análise pela técnica de FTIR

Pereira (2018) produziu amostras de PVDF/ ZrO_2 /MWCNT em que se discutiu o papel dos MWCNT no aumento da radioresistência dos compósitos em comparação ao PVDF puro, sinalizando sua aplicação potencial em dosimetria gama de altas doses. Embora na ocasião a discussão tenha levado em conta o MWCNT como agente de nucleação para formação de esferulitas, e o consequente aumento da resistência ao processo de irradiação, no presente trabalho observou-se que a presença de esferulitas como estruturas tridimensionais nem sempre está associada a uma maior integridade da formação cristalina.

Assim, propõe-se uma comparação entre os efeitos da radiação gama (1000 kGy) entre amostras de PVDF puro, compósitos de PVDF(99,86%)/ ZrO_2 (0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%), GRÁFICO 4.7.

GRÁFICO 4.7 - a) Espectrogramas comparativos de FTIR em amostras de PVDF puro, PVDF(99,86%)/ZrO₂(0,06%)/MWCNT(0,08%) e PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), irradiadas com 1000 kGy e b) Demonstrativo da insaturações C=C e C=O.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Observa-se nos espectrogramas de absorção que os efeitos da irradiação gama nas amostras, no que se refere à formação de insaturações, são mais evidentes para o homopolímero puro do que para os compósitos (GRÁFICO 4.7 - a). Isso não só por causa da intensidade dos picos, que podem sofrer influência de outros fatores tais como espessura das amostras e variação nas cores, mas também pela ausência de alguns picos nas amostras de compósito, em especial na amostra de PVDF(99,86%)/ZrO₂(0,06%)/MWCNT(0,08%). Tais insaturações equivalem a ligações C=C em 1715 cm⁻¹ e 1754 cm⁻¹ e ligação C=O em 1854 cm⁻¹ (GRÁFICO 4.7 - b) como previamente descrito por Boullier, Esnouf e Moël (2003).

Como os compósitos foram preparados com a mesma proporção de MWCNT e óxidos metálicos, esperava-se um comportamento semelhante para ambos. No entanto, os picos de insaturações são mais proeminentes na amostra de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%), revelando algum tipo de influência dos óxidos no processo. Em contrapartida, no que se refere à radioresistência, até mesmo o homopolímero puro apresenta boas propriedades já sinalizadas na literatura (BATISTA, 2012).

A radioresistência é um fator relevante no contexto de biomateriais atenuadores que serão implantados, prevendo a necessidade de sua esterilização que pode ser

efetuada por irradiação. As doses para esterilização de materiais médicos, em geral, não excedem 100 kGy. Por outro lado, um material atenuador de radiação também pode ser utilizado como material de blindagem e, neste caso, deve ser considerada a possibilidade de uso múltiplo, supondo, neste caso, doses mais elevadas.

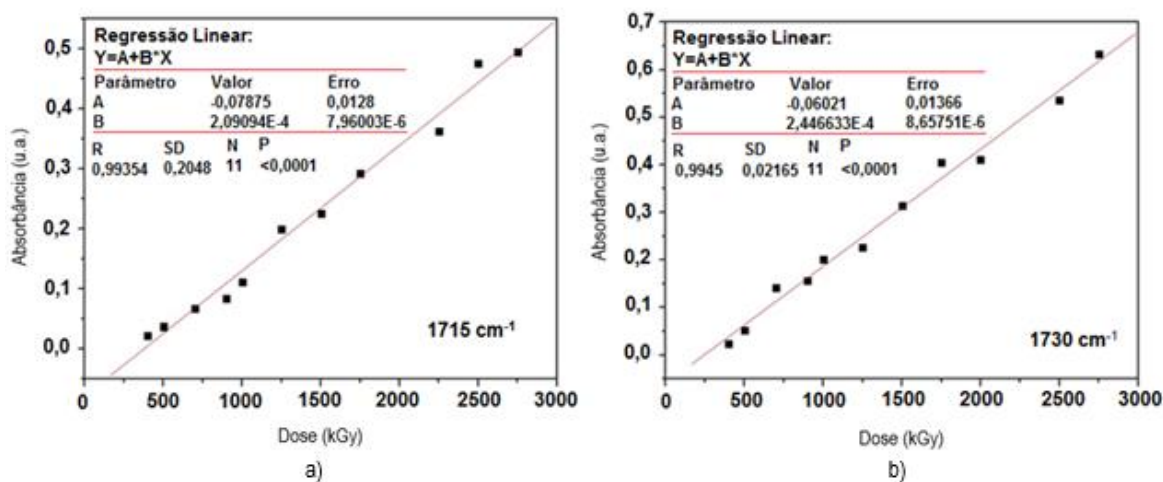
4.1.1.3.1 – *Estudo das propriedades dosimétricas do nanocompósito de PVDF/Bi₂O₃/MWCNT*

O desenvolvimento tecnológico das aplicações das radiações ionizantes nos mais distintos setores da atividade humana tornou a dosimetria das radiações um processo vital, dado que todas as atividades que envolvam o uso das radiações devem ser monitoradas e a radioproteção é uma atividade crucial aos seres humanos. Tratamento de sangue e hemoderivados, esterilização de materiais, desinfestação e preservação de alimentos são exemplos do que é realizado na rotina de irradiadores gama de grande porte, fazendo o uso da dosimetria para o controle dos processos de irradiação de altas doses essencial, promovendo a validação e o controle desses procedimentos e garantindo a qualidade e a segurança dos produtos irradiados (ASTM, 2002).

Um estudo preliminar sobre o potencial dosimétrico do nanocompósito de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%) foi realizado, uma vez que a amostra foi sintetizada e irradiada nas mesmas condições que as amostras apresentadas por Pereira *et al.* (2018), como incentivo a trabalhos futuros com alterações no óxido metálico.

A eficiência do nanocompósito de PVDF(99,86%)/ZrO₂(0,06%)/MWCNT (0,08%) foi demonstrada dentro de um limite de detecção na faixa que compreende de 400 kGy a 2750 kGy, através da técnica de FTIR. Notou-se uma relação linear entre dose e absorvância nos picos correspondentes a 1715 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹, como mostra o GRÁFICO 4.8.

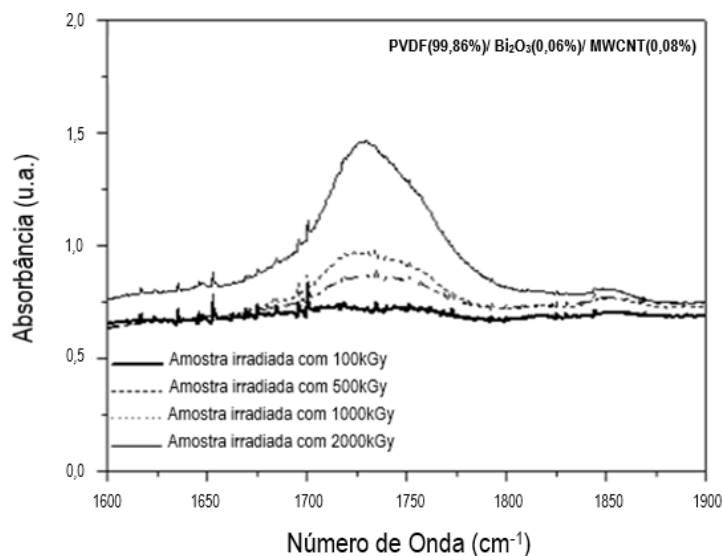
GRÁFICO 4.8 - Relação dose x absorbância: (a) banda equivalente a 1715 cm⁻¹ e (b) banda equivalente a 1730 cm⁻¹ do nanocompósito PVDF(99,86%)/ZrO₂(0,06%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: PEREIRA *et al.*, 2018 (Adapt.).

As medidas de FTIR das amostras de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%) apresentam um incremento de absorção entre 1600 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹ (GRÁFICO 4.9). Este fenômeno de absorção ocorre devido ao incremento das bandas em 1715 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, 1754 cm⁻¹ e 1854 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, às ligações C=C e C=O decorrentes do processo de cisão das cadeias, com subsequente rearranjo em insaturações.

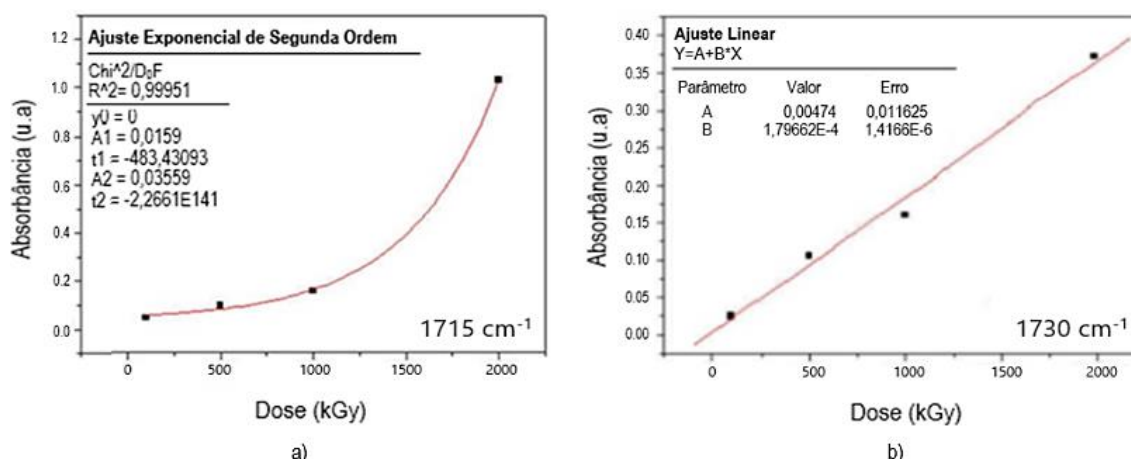
GRÁFICO 4.9 - Espectrograma de FTIR dos nanocompósitos de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%) irradiado com doses entre 100 kGy e 2000 kGy, nos comprimentos de onda entre 1600 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Os picos de absorção foram verificados observando a ocorrência de uma relação exponencial entre dose absorvida e absorbância para a banda de 1715 cm^{-1} (GRÁFICO 4.10 - a) e uma relação linear para a banda de 1730 cm^{-1} (GRÁFICO 4.12 - b), o que encoraja o estudo mais aprofundado deste nanocompósito para finalidade dosimétrica.

GRÁFICO 4.10 - Relação dose x absorbância: (a) banda equivalente a 1715 cm^{-1} e (b) banda equivalente a 1730 cm^{-1} do nanocompósito PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (0,06%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

Um comparativo entre os resultados apresentados nos GRÁFICOS 4.8 (PEREIRA *et al.*, 2018) com os apresentados nos GRÁFICOS 4.10 mostra uma ampliação na faixa dosimétrica utilizável, uma vez que o nanocompósito com Bi_2O_3 , demonstrou um limite de detecção iniciado em 100 kGy. Em contrapartida o nanocompósito com ZrO_2 têm um limite de detecção iniciado em 400 kGy. O limite inferior de dose foi considerado em função de amostras que foram irradiadas com doses a partir de 10 kGy, mas que não se ajustaram à curva de calibração.

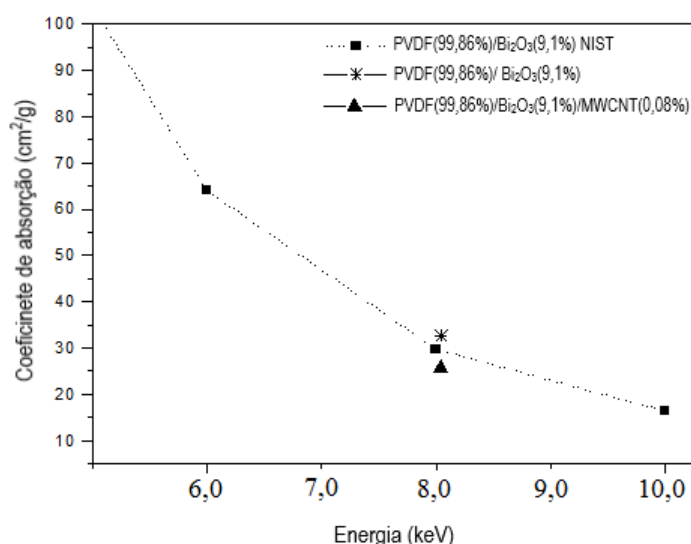
4.1.1.4 – Escolha dos componentes do biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC

A pré-seleção dos componentes da amostra padrão para uso como biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC baseou-se nos resultados obtidos através das técnicas anteriormente apresentadas. As imagens de MEV demonstraram que as amostras sintetizadas com Bi_2O_3 apresentaram melhor dispersão e esferulitas mais evidentes. Apesar de a atenuação das amostras contendo Bi_2O_3 e BaSO_4 vista através

da DRX ser parecida, o fato de o Bi_2O_3 possuir contribuição da absorção de RX pelo elétron da camada K em uma energia mais elevada de utilização na produção de imagens médicas, o coloca em vantagem.

As análises de DRX apontaram que o uso de MWCNT não interferiu de forma significativa na atenuação aos raios X (GRÁFICO 4.6 a e b), o que também foi observado por Fontainha (2016). Com o aumento da concentração de Bi_2O_3 também houve uma redução no potencial atenuador do nanocompósito, como observado no GRÁFICO 4.11.

GRÁFICO 4.11 - DRX comparativo entre as amostras de PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (9,1%) NIST, PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (9,1%) e PVDF(99,86%)/ Bi_2O_3 (9,1%)/MWCNT(0,08%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

O estudo da radioresistência do nanocompósito através da técnica de FTIR mais uma vez demonstrou que a presença de MWCNT não favoreceu a preservação do nanocompósito (GRÁFICO 4.7). Assim, devido à falta de evidências de algum diferencial que justificasse sua adição optou-se pela não continuidade em seu uso.

4.1.2 Estudo estrutural e das propriedade de atenuação das amostras de PVDF/ Bi_2O_3

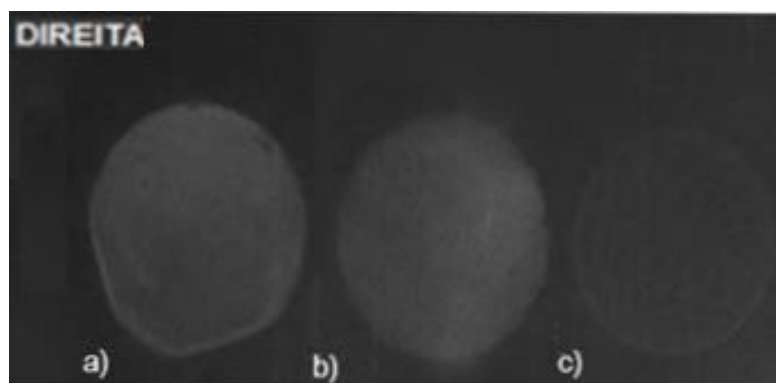
Definido o PVDF e o Bi_2O_3 como componentes do biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC, iniciou-se os estudos relacionados a concentração do óxido metálico e demais caracterizações para definição da amostra padrão.

4.1.2.1 Testes em equipamento de Raios X Diagnóstico

Amostras de PVDF com Bi_2O_3 em proporções de 9,1%, 33,4% e 50% foram sintetizadas para análise de seus potenciais como materiais atenuadores aos raios X.

A FIGURA 4.7 mostra as amostras de PVDF/ Bi_2O_3 (9,1%, 33,4% e 50%) posicionadas em cima de uma placa de acrílico de 1 cm do objeto simulador, para uma primeira visualização das amostras em uma equipamento de RX diagnóstico, utilizando os parâmetros descritos no item 3.3.2.

FIGURA 4.7 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/ Bi_2O_3 (50%), b) PVDF(66,6%)/ Bi_2O_3 (33,4%) e c) PVDF(90,9%)/ Bi_2O_3 (9,1%), posicionadas em cima de uma placa de acrílico de 1 cm.



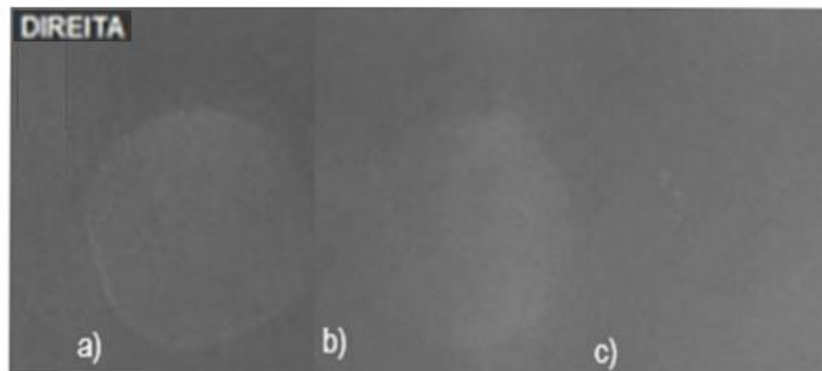
Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Nota-se, visualmente, que as amostras PVDF/ Bi_2O_3 nas três proporções sintetizadas atenuam raios X na faixa diagnóstica, por isso são visíveis na imagem, embora a proporção de Bi_2O_3 determine o grau do contraste obtido.

A amostra com 9,1% de Bi_2O_3 (FIGURA 4.7 - c) apresenta contornos mais nítidos, demonstrando uma maior espessura sua periferia. Fato este ocasionado pelo recipiente em que foram deixadas para secar na estufa: placa Petri com borda abaulada. Nas demais proporções de Bi_2O_3 (50% e 33,4%) as amostras se apresentam, visualmente mais homogêneas (FIGURA 4.7 - a e b).

A FIGURA 4.8 aponta as mesmas amostras irradiadas sob os mesmos parâmetros de exposição, porém posicionadas no simulador de corpo, abaixo da segunda placa de cobre.

FIGURA 4.8 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/Bi₂O₃(50%), b) PVDF(66,6%)/Bi₂O₃(33,4%) e c) PVDF(90,9%)/Bi₂O₃(9,1%), posicionadas no simulador de corpo.

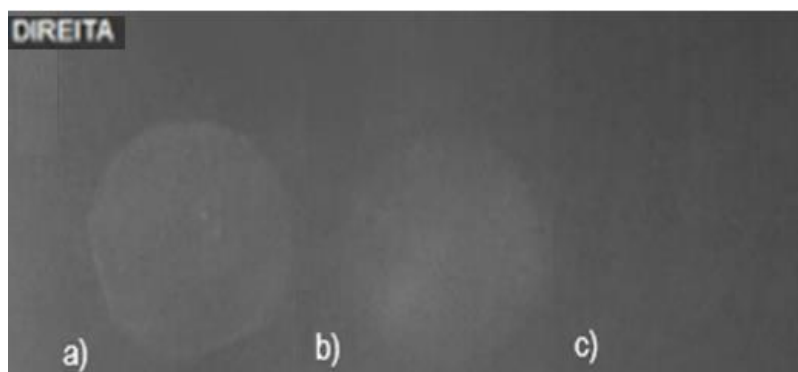


Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

É visualmente perceptível que a amostra com proporção de 50% de Bi₂O₃ se destaca em relação às outras, sendo a identificação das demais mais difícil, em especial na proporção de 9,1%.

Para aumentar o contraste entre o simulador e as amostras dos nanocompósitos novos parâmetros de exposição com redução da voltagem e aumento da corrente foram utilizados, como descrito no item 3.3.2. O resultado é apresentado na FIGURA 4.9.

FIGURA 4.9 - Imagem de raios X das amostras: a) PVDF(50%)/Bi₂O₃(50%), b) PVDF(66,6%)/Bi₂O₃(33,4%) e c) PVDF(90,9%)/Bi₂O₃(9,1%), posicionadas no simulador de corpo com mudança nos fatores de exposição.



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Novamente à proporção que apresenta-se mais adequada para visualização como biomaterial de implante visível aos raios X deve ser de 1:1 (50%), ou seja, igual

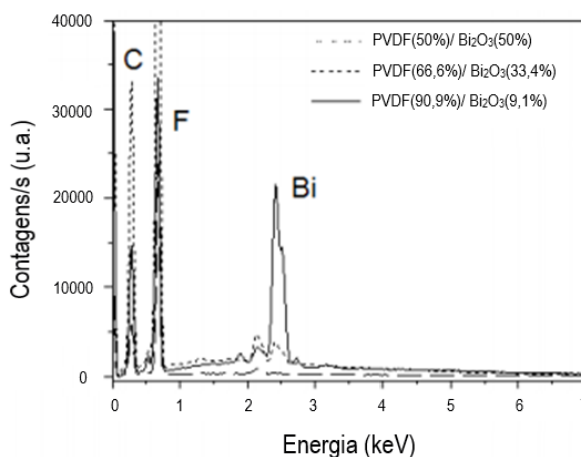
proporção em massa de PVDF e Bi_2O_3 . Deve-se considerar que as amostras testadas são filmes com espessura em torno de 60 μm , valor inferior ao utilizado em grande parte dos implantes. Em espessuras maiores a atenuação tende a ser mais significativa em função do coeficiente de atenuação em massa, que considera a densidade do material.

4.1.2.2 Caracterização estrutural utilizando a MEV e o EDS

Considerando que a atenuação aos raios X, e conseqüente visibilidade das amostras, dependem de uma boa dispersão das cargas de Bi_2O_3 na matriz de PVDF, uma avaliação das amostras realizadas por técnicas especializadas na análise de distribuição química de elementos em superfícies como MEV e EDS torna-se significativa.

O GRÁFICO 4.12 apresenta espectrogramas por EDS das amostras de PVDF/ Bi_2O_3 nas três proporções estudadas.

GRÁFICO 4.12 - Espectrogramas de EDS das amostras de PVDF/ Bi_2O_3 .

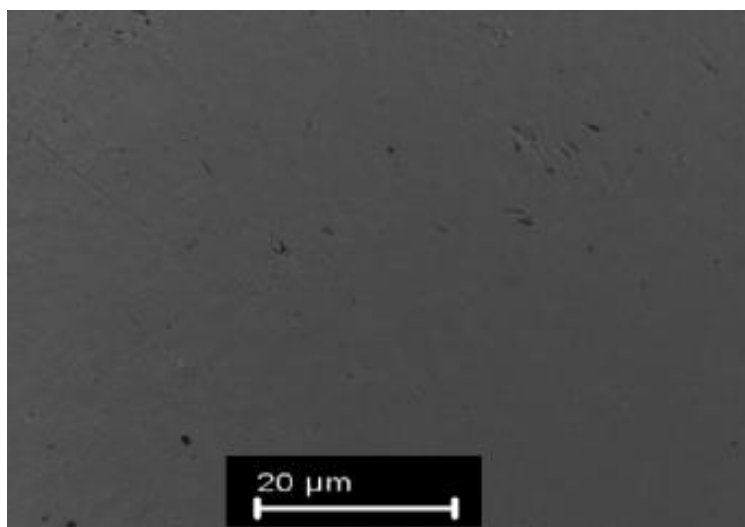


Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Os dados demonstram que o pico referente à emissão $k\text{-}\alpha$ do Bi_2O_3 apresenta maior intensidade na amostra em que foram dispersas em proporção de 9,1% em relação à massa de PVDF, sugerindo dispersão inadequada, com análise realizada em uma região com presença de agregados. Por outro lado, as demais amostras mostram pico referente ao Bi_2O_3 de intensidade coerente entre elas, de intensidade menor para amostra com proporção de 33,4%.

A imagem de MEV da amostra de PVDF/Bi₂O₃ com proporção de 9,1% (FIGURA 4.10) mostra a ausência de esferulitas na matriz de PVDF, indicando que a carga dispersa não interagiu adequadamente com a matriz, prejudicando sua integridade estrutural e possibilitando, de fato, a eventual formação de agregados.

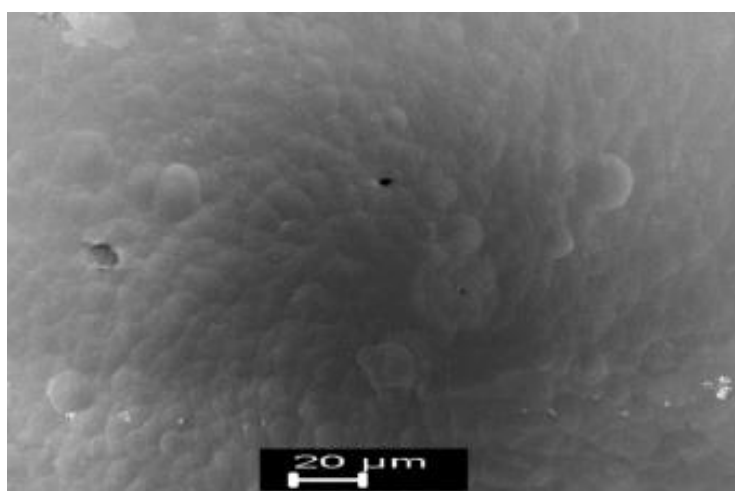
FIGURA 4.10 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(90,9%)/Bi₂O₃(9,1%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Na FIGURA 4.11 se observa a formação das esferulitas, mostrando que a dispersão de Bi₂O₃ na proporção de 33,4% não prejudica a formação estrutural da matriz após evaporação do solvente, podendo assim resultar em uma amostra com melhor dispersão e interação entre a carga e a matriz.

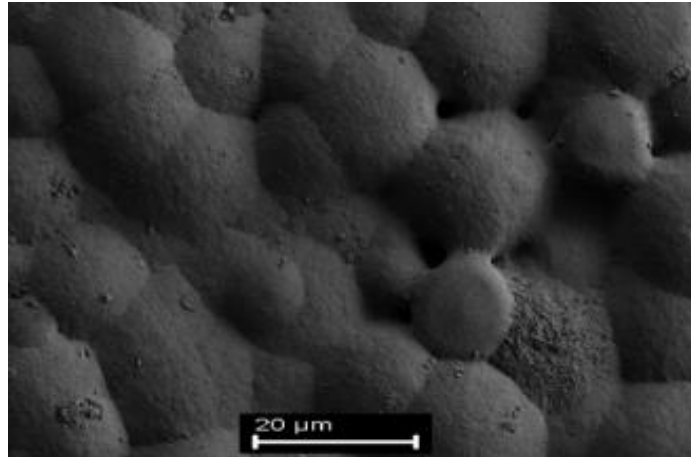
FIGURA 4.11 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(66,6%)/Bi₂O₃(33,4%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Em contrapartida, a FIGURA 4.12 apresenta a formação de esferulitas mais evidentes.

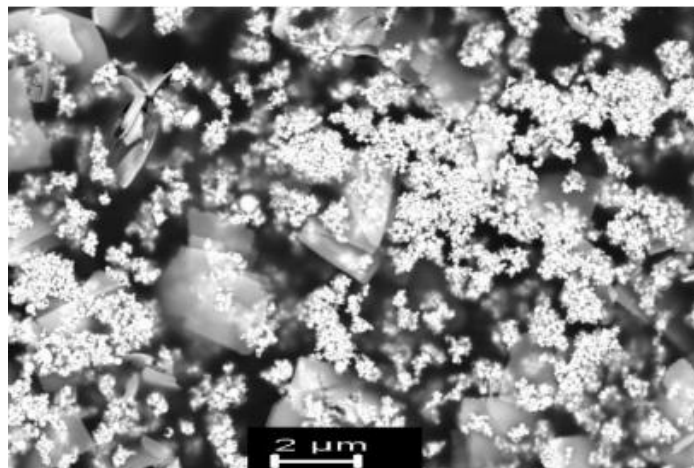
FIGURA 4.12 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(50%)/Bi₂O₃(50%).



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Usando uma magnificação de 5.00 KX com o detector BSE o Bi₂O₃ aparece mais brilhante do que o material polímero, comprovando sua boa dispersão na matriz em nanocompósitos de 1:1 (FIGURA 4.13).

FIGURA 4.13 - Imagem de MEV da amostra de PVDF(50%)/Bi₂O₃(50%), usando o detector BSE.



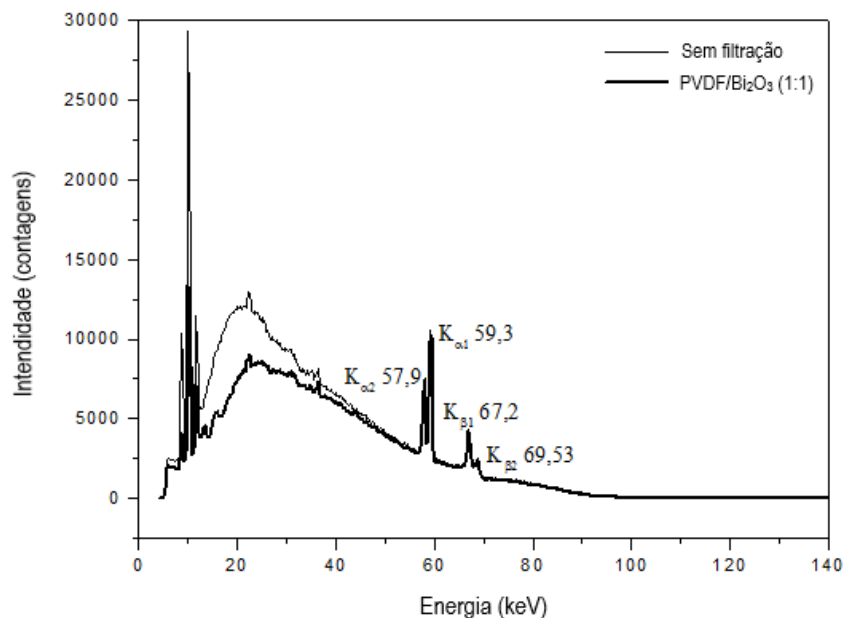
Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

4.1.2.3 Teste em equipamento de Raios X Industrial

Verifica-se no GRÁFICO 4.13 que os espectros de absorção, sem filtro e com a presença da amostra de PVDF/Bi₂O₃(1:1), possuem picos de energia dos raios X

característicos do tipo K do elemento Tungstênio (material de composição do anodo), com energias correspondentes a 57,9 keV, 59,3 keV, 67,2 keV e 69 keV.

GRÁFICO 4.13 - Atenuação da amostra de PVDF/Bi₂O₃ (1:1).



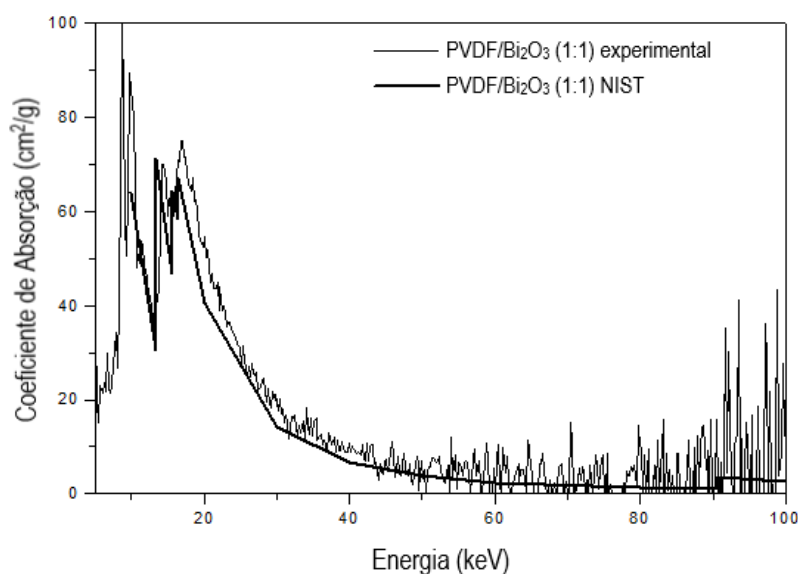
Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

O espectro da amostra irradiada de PVDF/Bi₂O₃(1:1) apresenta intensidade inferior à obtida sem interposição de nenhuma amostra ao detector, evidenciando absorção pelo compósito de parte da radiação.

Para comparação entre a absorção prevista pelo NIST para o compósito de PVDF/Bi₂O₃(1:1) com os dados experimentais foram selecionados alguns pontos no espectro, evitando os pontos de emissão dos raios X característicos. O cálculo foi em conformidade com as equações descritas no item 4.1.1.2.

O GRÁFICO 4.14 demonstra a semelhança no padrão de distribuição da energia por coeficiente de absorção entre os dados previstos pelo NIST e os experimentais.

GRÁFICO 4.14 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para a amostra de PVDF/Bi₂O₃(1:1).



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

A TABELA 4.3 mostra o percentual de atenuação aos raios X usando 523 pontos de contagem e levando em consideração os dados de atenuação entre 1 keV e 100 keV, utilizando para cálculo a equação:

$$At\% = \left(1 - I/I_0\right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

TABELA 4.3 - Porcentagem de atenuação total dos raios X pela amostra PVDF/Bi₂O₃.

| Média | Desvio Padrão (SD ±) | Erro Padrão (SE ±) | Nº de Pontos de Contagem |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 19,35946 | 52,32201 | 2,28788 | 523 |

Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

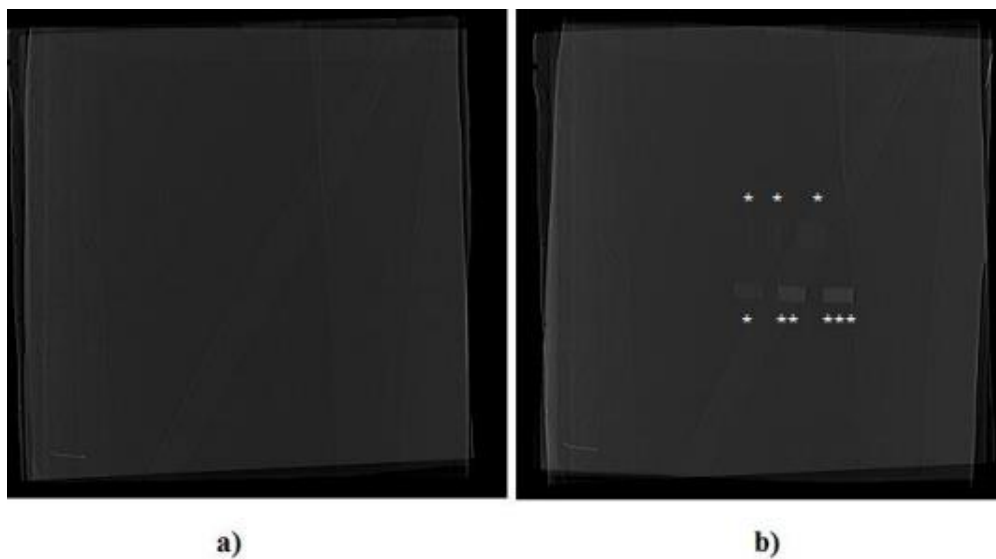
Selecionando o ponto de maior absorção, com energia equivalente à 17,10 keV e desconsiderando os picos de raios X característicos, o percentual de atenuação calculado foi correspondente à 50,56%.

4.1.2.4 Teste em equipamento de Tomografia Computadorizada

Nanocompósitos de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) foram submetidos a uma análise por TC para verificação da capacidade de atenuação aos raios X com a variação de sua espessura. As varreduras foram realizadas em conformidade com os parâmetros descritos item 3.3.2, com as amostras posicionadas abaixo da segunda placa de cobre do objeto simulador corporal.

A FIGURA 4.14 apresenta as imagem de TC do simulador de corpo sem as amostras de PVDF/Bi₂O₃ (a) e com as amostras de PVDF/Bi₂O₃ (b), respectivamente. Demonstrando que as amostras atenuam visivelmente mais do que o material usado como simulador de corpo.

FIGURA 4.14 - Imagens de TC do objeto simulador corporal sem e com a presença de Bi₂O₃.



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

As amostras compostas por uma camada de filme (*) na FIGURA 4.14 b) foram testadas em formas retangulares de tamanhos diferentes, gerando imagens na mesma tonalidade na primeira fileira. Por outro lado, as amostras com duas (**) e três (***) camadas de filmes sobrepostos do mesmo tamanho e formato produziram imagens mais claras em função do aumento no seu coeficiente de atenuação na segunda fileira.

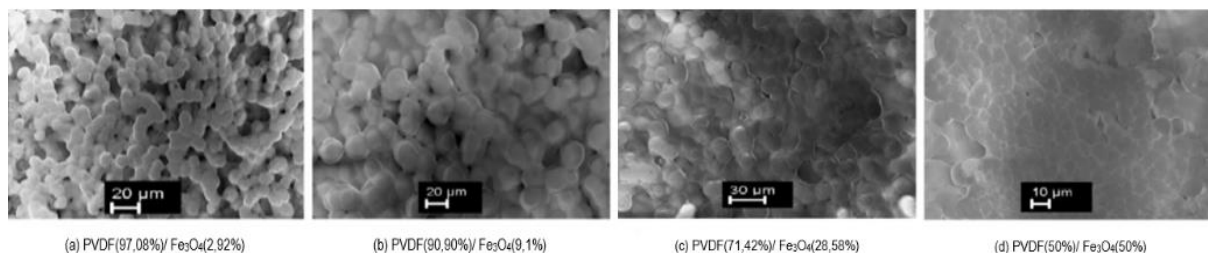
4.1.3 Estudo estrutural e das propriedade magnéticas das amostras de PVDF/Fe₃O₄

Para verificação do potencial de visualização das amostras de PVDF/Fe₃O₄ como biomaterial identificável pela técnica de RM caracterizações por MEV, EDS e UV-Vis foram aplicadas, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.1.3.1 Caracterização estrutural utilizando a MEV e o EDS

A MEV das amostras preparadas com diferentes proporções do Fe₃O₄ demonstra que a presença de cargas dispersas na matriz polimérica não interfere na formação de esferulitas, que são vistas em todas as proporções de amostras na FIGURA 4.15.

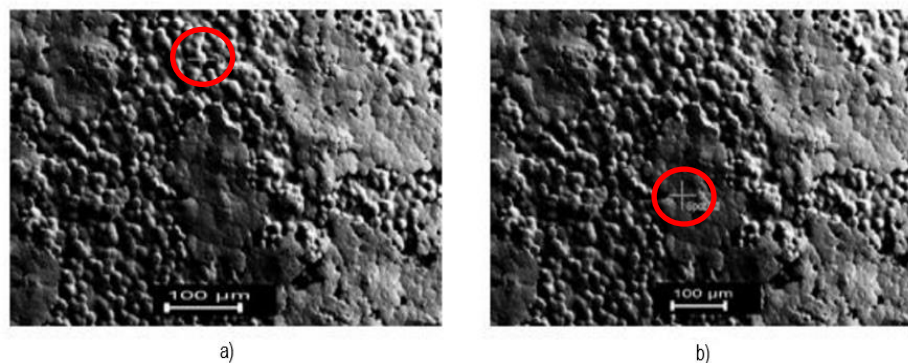
FIGURA 4.15 – Imagens de MEV dos nanocompósito de PVDF/Fe₃O₄.



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Na FIGURA 4.16 a) e b) a magnificação permite avaliar com mais detalhes a amostra de PVDF/Fe₃O₄ 1:1. É notável a formação de concentrados de magnetita, demonstrando uma dispersão menos homogênea que nas demais proporções.

FIGURA 4.16 - Imagens de MEV da amostra de PVDF(50%)/Fe₃O₄(50%) no ponto 1 em (a) e no ponto 2 em (b).

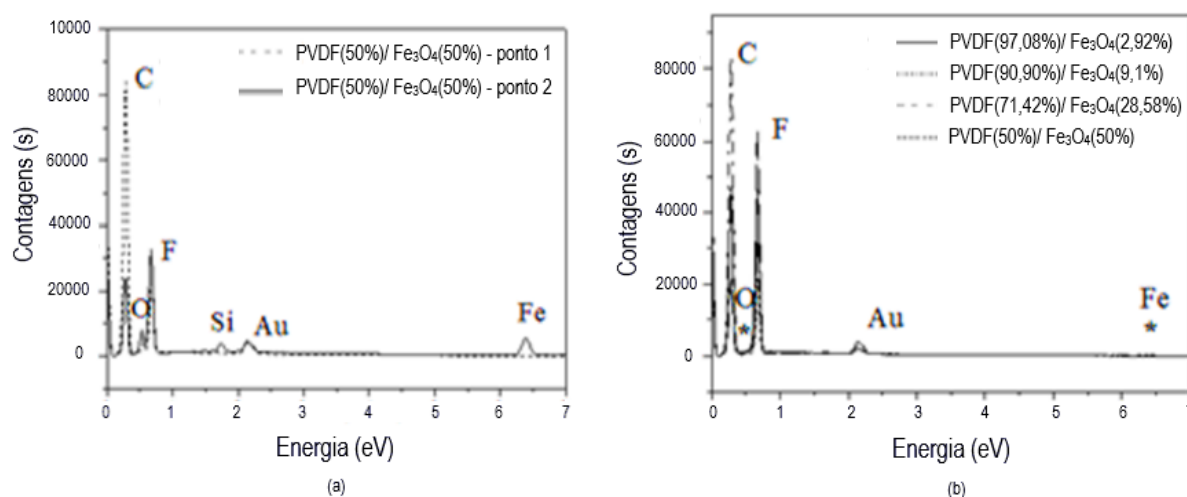


Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Para obtenção dos dados para análise por EDS (GRÁFICO 4.15) dois pontos foram selecionados na imagem de MEV (FIGURA 4.16 a e b), o primeiro centrado em uma esferulita e o segundo centrado em uma camada concentrada, respectivamente.

O GRÁFICO 4.15 confirma que a camada que recobre a esferulita é mesmo formada por magnetita, isso devido ao alto pico referente ao ferro, que se torna visível na análise do segundo ponto (GRÁFICO 4.15 - a).

GRÁFICO 4.15 - Espectros de EDS da amostra de PVDF(50%)/Fe₃O₄(50%) no ponto 1 e 2 (a), espectros de EDS das amostras de PVDF(97,08%)/Fe₃O₄(2,92%), PVDF(90,90%)/Fe₃O₄(9,1%), PVDF(71,42%)/Fe₃O₄(28,58%) e PVDF(50%)/Fe₃O₄(50%) (b).



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Os picos de carbono e flúor da composição do polímero também se apresentam menos intensos quando comparados aos que aparecem nas análises realizadas no primeiro ponto (GRÁFICO 4.15 - a) e nas demais amostras (GRÁFICO 4.15 - b).

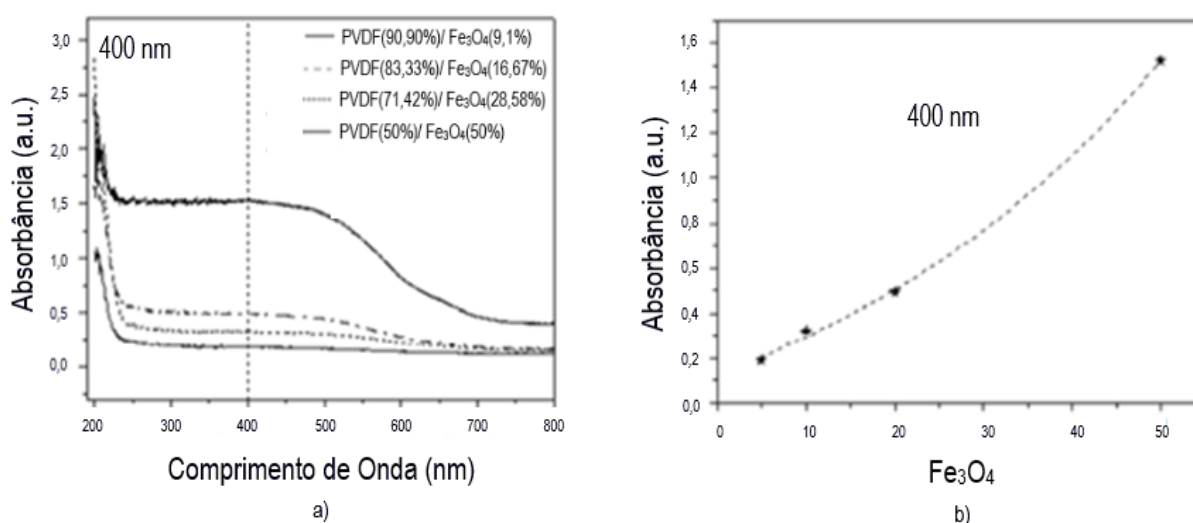
4.1.3.2 Caracterização estrutural utilizando a UV-Vis

Espectros de UV-Vis das amostras puras de PVDF mostram picos de absorção característicos nos comprimentos de onda de ligações C=C, conjugados aparecem a 195 nm, 223 nm e 274 nm. Esses picos correspondem a simpletos, dupletos e tripletos de ligações C=C, respectivamente, associados à defeitos na polimerização das

cadeias do PVDF. O GRÁFICO 4.16 (a) mostra a absorção de um pico amplo centrado em 400 nm, característico do Fe_3O_4 (MATSUNO *et al.*, 2003; MATSUNO *et al.*, 2004).

O GRÁFICO 4.16 (b) mostra que a intensidade de absorção no pico centrado em 400 nm possui um aumento exponencial da absorbância em função da razão de Fe_3O_4 , indicando a boa dispersão das cargas na matriz de PVDF.

GRÁFICO 4.16 - Espectros de UV-Vis das amostras de PVDF/ Fe_3O_4 com diferentes proporções de magnetita (a) e aumento na absorção à 400 nm em função do aumento da fração de massa de magnetita (b).

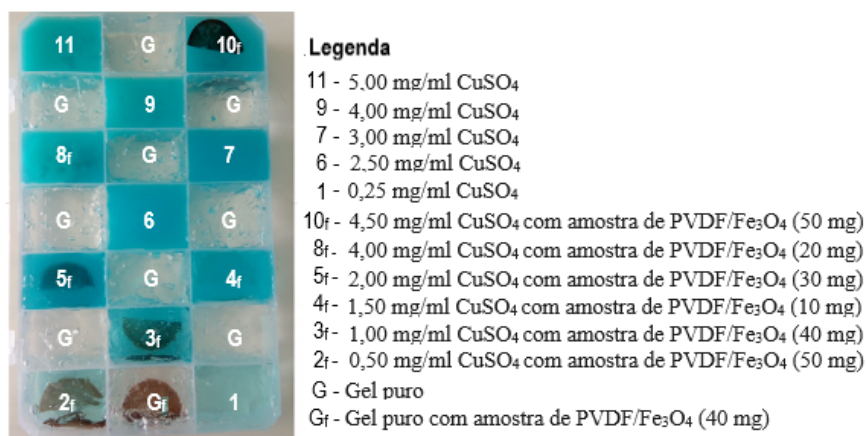


Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

4.1.3.3 Testes em equipamento de Ressonância Magnética

Amostras de PVDF/ Fe_3O_4 foram submetidas a um exame de RM para avaliação da capacidade de serem identificadas em razão da variação nas proporções de magnetita. As imagens foram adquiridas de acordo com os parâmetros descritos item 3.4. A FIGURA 4.17 mostra um esquema descritivo da posição das amostras de PVDF/ Fe_3O_4 no simulador de corpo, especificando as proporções de magnetita em cada amostra. A composição do simulador corporal também é descrita, com a letra G sinalizando a presença de gel puro.

FIGURA 4.17 - Simulador de corpo usado para obter imagens de RM com esquema mostrando a posição das amostras de PVDF/Fe₃O₄ em seu interior.

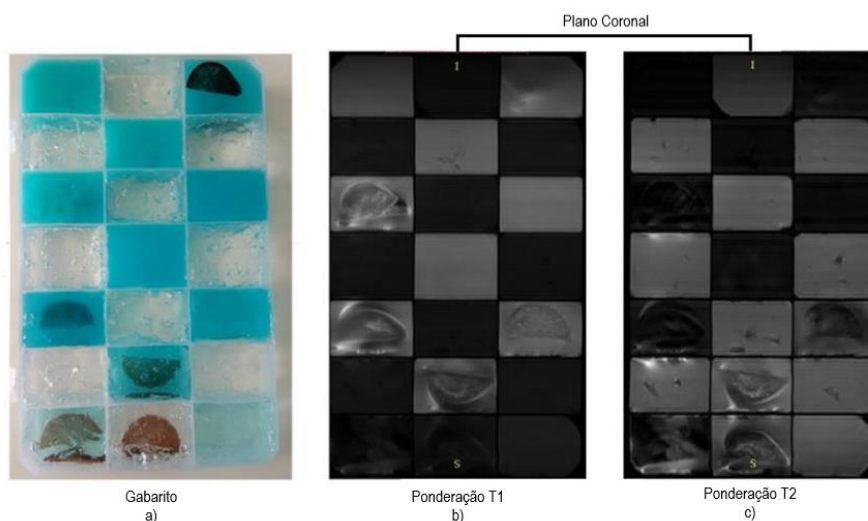


Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Imagens de RM comparando aquisições ponderadas em T1 e T2 das amostras de PVDF/Fe₃O₄, no interior do simulador de corpo, em planos coronal (FIGURA 4.18) e axial (FIGURA 4.19) são apresentadas a seguir.

A FIGURA 4.18 exibe imagens coronais das amostras de PVDF/Fe₃O₄ em proporções de 16,67%, 28,58%, 37,5%, 44,44% e 50% de carga dispersa em matriz polimérica. Constata-se que o nanocompósito sintetizado é capaz de provocar distúrbios no campo magnético, gerando delineados na imagem considerando sua susceptibilidade magnética.

FIGURA 4.18 - Imagem do simulador de corpo (a) e imagens de RM no plano coronal com ponderação T1 (b) e ponderação T2 (c).



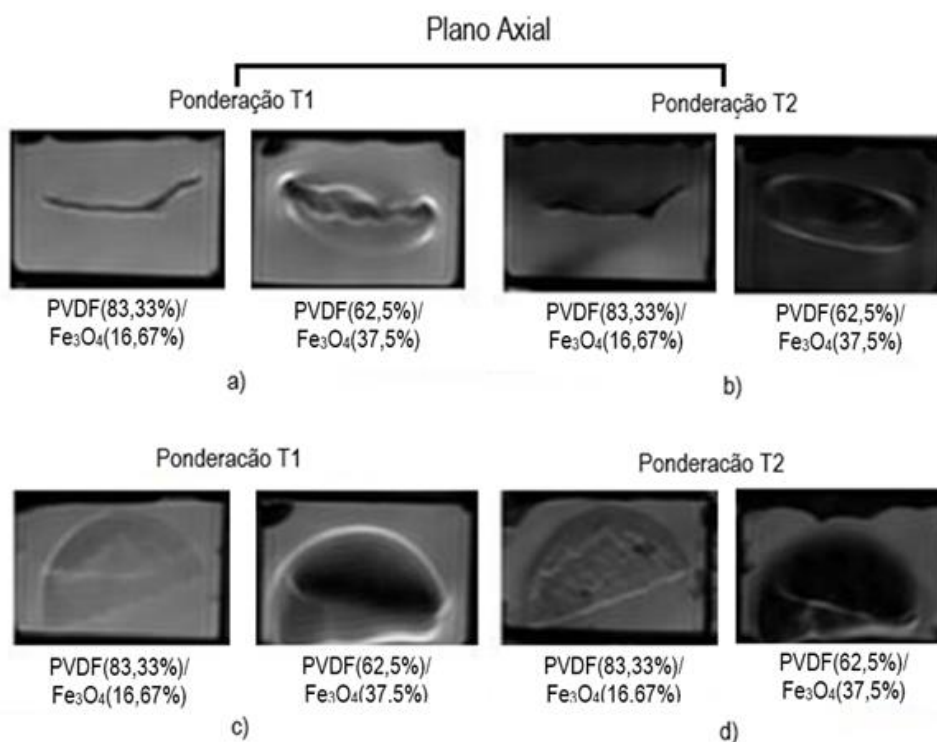
Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

Apesar de a visualização passiva por meio de vazios de sinal devido a artefatos de suscetibilidade ser um método comum para visualizar dispositivos metálicos ou implantes, a possibilidade de observar mais detalhes de um material implantado através de um contraste positivo pode ter elevado valor diagnóstico.

Normalmente, os artefatos de suscetibilidade podem ser identificados facilmente por um radiologista, apesar disso, vazios de sinal causados por diferenças de suscetibilidade não podem ser diferenciados de vazios de sinal devido a outras razões, como ar intestinal ou materiais com valores T2 extremamente curtos (CIRITSIS *et al.*, 2016).

A FIGURA 4.19 a e b apresenta imagens das amostras de PVDF/Fe₃O₄ posicionadas horizontalmente no objeto simulador e a FIGURA 4.19 c e d apresenta imagens das amostras posicionadas verticalmente. Por se tratar de imagens no plano axial as amostras posicionadas verticalmente são vistas inteiras (meia lua), enquanto as posicionadas horizontalmente aparecem parcialmente (linhas).

FIGURA 4.19 - Imagens de RM no plano axial, aquisições ponderadas em T1 e T2 de amostras de PVDF(83,33%)/ Fe₃O₄(16,67%) e PVDF(62,5%)/ Fe₃O₄(37,5%) no interior do simulador de corpo.



Fonte: Acervo Pessoal, 2019.

As imagens de RM (FIGURA 4.19) demonstram que visivelmente a proporção de magnetita na matriz interfere na qualidade da imagem gerada, onde a amostra de PVDF(83,33%)/Fe₃O₄(16,67%) foi suficiente para fornecer um contraste de boa definição da superfície do filme.

Por outro lado, na amostra PVDF(62,5%)/Fe₃O₄(37,5%) gerou interferência no campo magnético, resultando na falta de sinal nas partes correspondentes a superfície do filme, claramente visualizada na FIGURA 4.19 c e d.

O distúrbio no campo magnético causado pela amostra com 37,5% de magnetita também pode ser visto observando a descontinuidade ao redor da linha na FIGURA 4.19 a) e b). No entanto, a amostra com 16,67% de magnetita forma uma linha com bordas bem definida na imagem, sem descontinuidades ao seu redor, proporcionando um contraste positivo na imagem. É importante ressaltar que as sequências de obtenção das imagens foram escolhidas visando minimizar os efeitos de susceptibilidade magnética enquanto artefato, o que reforça que as imagens obtidas são correspondentes a melhor resposta esperada para o compósito, tornando-se útil como biomaterial em situações de avaliação do implante.

4.2 SEGUNDA ETAPA

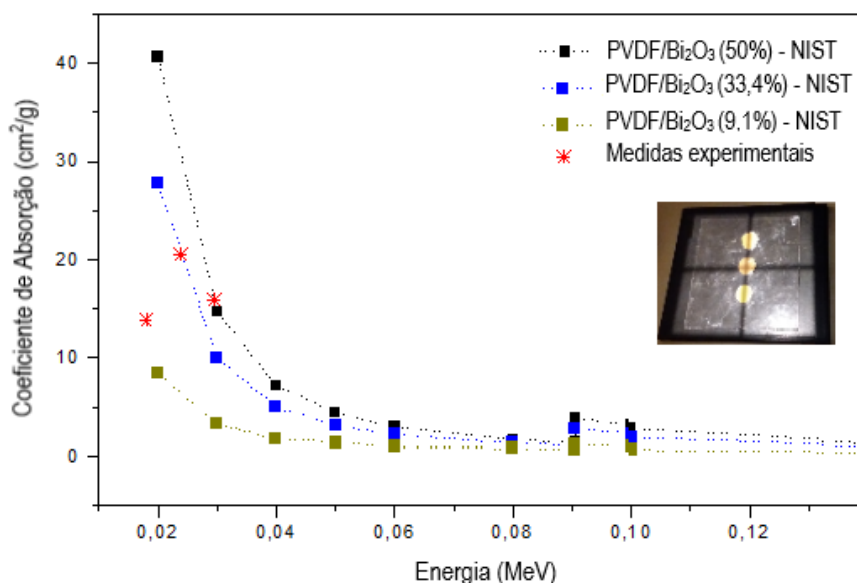
A segunda etapa dos resultados é composta por testes qualitativos e quantitativos nas amostras padrão dos biomateriais.

4.2.1 Teste em imagens de RX

Foram selecionadas regiões delineando as amostras de PVDF/Bi₂O₃ (9,1%, 33,4% e 50%) e áreas da placa de acrílico do objeto simulador em que estavam posicionadas para efetuar o cálculo de atenuação proporcionada pelas amostras através do *software* MIPAV, como descrito no item 3.5.2.

Os valores obtidos através do cálculo do coeficiente de absorção das amostras foram então comparados à dados teóricos previstos pelo NIST, para amostras nas mesmas proporções de PVDF e Bi₂O₃, como mostra o GRÁFICO 4.17.

GRÁFICO 4.17 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para amostras de PVDF/Bi₂O₃ (50%, 33,4% e 9,1%).



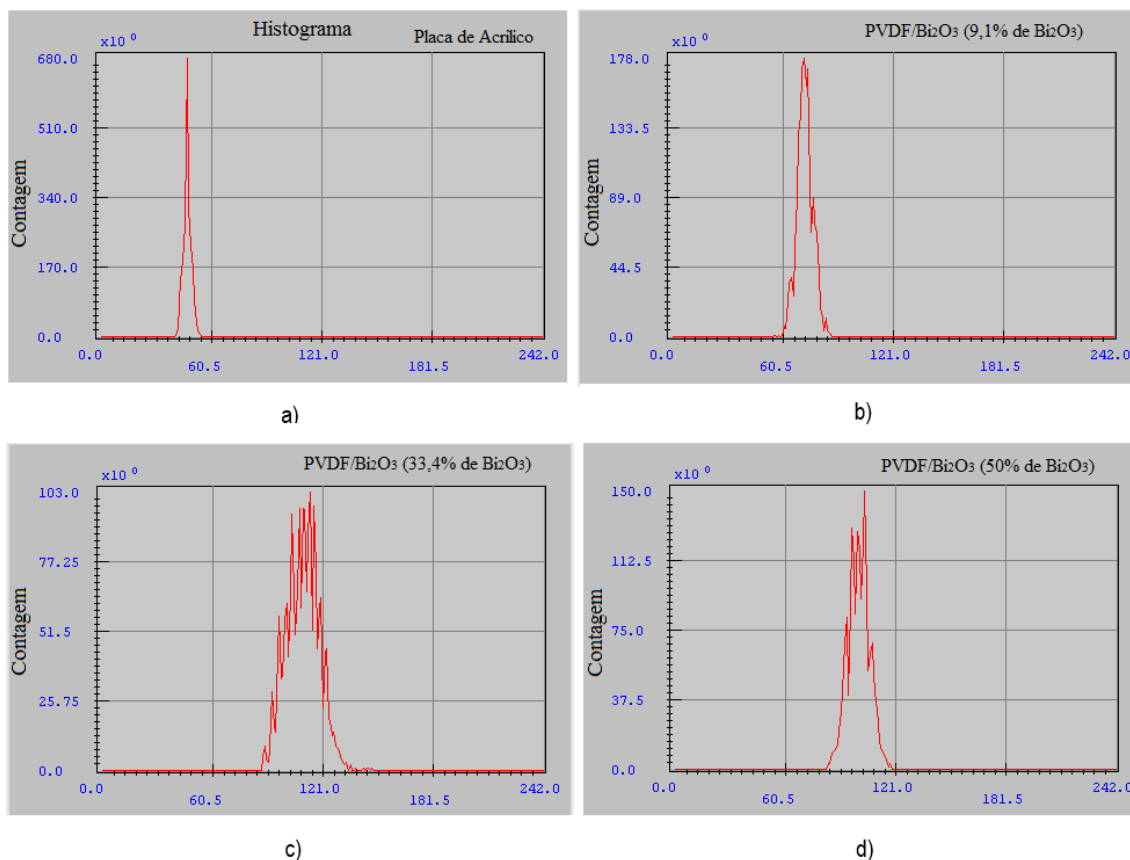
Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Observa-se que as amostras absorvem radiação na faixa diagnóstica pela atenuação, o que reforça o potencial de visualização nas imagens de raios X, além de estarem em conformidade com o NIST.

No entanto, a amostra de PVDF(66,6%)/Bi₂O₃(33,4%) apresentou coeficiente de absorção superior às demais, muito embora a amostra com 50% de Bi₂O₃ apareça com mais nitidez na imagem obtida. Isto pode ser explicado pela centralização do raio central, demonstrado na imagem presente no GRÁFICO 4.17, onde nota-se a centralização do feixe de raios X no meio da placa de imagem, exatamente na posição em que encontrava-se a amostra de PVDF(66,6%)/Bi₂O₃(33,4%). Como a imagem foi obtida em um sistema CR, onde a leitura da placa de imagem é realizada do centro para as laterais, justifica-se a maior intensidade de sinal nesta amostra (TSUDA *et al.*, 2014).

Os histogramas apresentados no GRÁFICO 4.18 foram gerados no software MIPAV a partir da radiografia retratada na FIGURA 4.8.

GRÁFICO 4.18 - Histogramas correspondentes a: a) placa de acrílico do objeto simulador, b) PVDF/Bi₂O₃ 9,1%, c) PVDF/Bi₂O₃ 33,4% e d) PVDF/Bi₂O₃ 50%.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

O histograma correspondente a placa de acrílico do objeto simulador (GRÁFICO 4.18 – a) exibe pico mais próximo de zero, iniciando em 36,3 e finalizando em 54,45, o que representa uma imagem de menor brilho. O contraste produzido na imagem também é menor, em função de sua largura ser inferior aos demais. O histograma da amostra de PVDF/Bi₂O₃ 9,1% (GRÁFICO 4.18 – b) tem seu pico iniciado em 60,5 e terminando em 87,9, indicando um aumento no brilho e no contraste da imagem.

Nota-se a ocorrência de um aumento no brilho e no contraste na imagem ao avaliar-se o histograma da amostra de PVDF/Bi₂O₃ 33,4% (GRÁFICO 4.18 – c). O pico aparece mais centralizado, porém exibe largura incoerente (iniciando em 84,7 e encerrando em 139,5). Isso advém de sua localização no momento da aquisição da radiografia, também demonstrado na medição do coeficiente de atenuação das amostras. Já o histograma da amostra de PVDF/Bi₂O₃ 50% demonstra um aumento

no brilho e no contraste na imagem proporcional a quantidade de óxido metálico na amostra, com pico entre 81,6 e 121 (GRÁFICO 4.18 – d).

Os valores de SNR extraídos do software MIPAV estão exibidos na TABELA 4.4, a seguir.

TABELA 4.4 – Valores de SNR das imagens da placa de acrílico do objeto simulador e das amostras de: PVDF/Bi₂O₃ 9,1%, PVDF/Bi₂O₃ 33,4% e PVDF/Bi₂O₃ 50%.

| Imagem | Média | Desvio Padrão (SD ±) | SNR |
|---|--------------|-----------------------------|------------|
| Placa de acrílico | 47,00 | 2,2025 | 21,33 |
| PVDF/Bi ₂ O ₃ (9,1%) | 72,41 | 4,3567 | 16,62 |
| PVDF/Bi ₂ O ₃ (33,4%) | 109,88 | 8,9088 | 12,33 |
| PVDF/Bi ₂ O ₃ (50%) | 99,34 | 6,3248 | 15,70 |

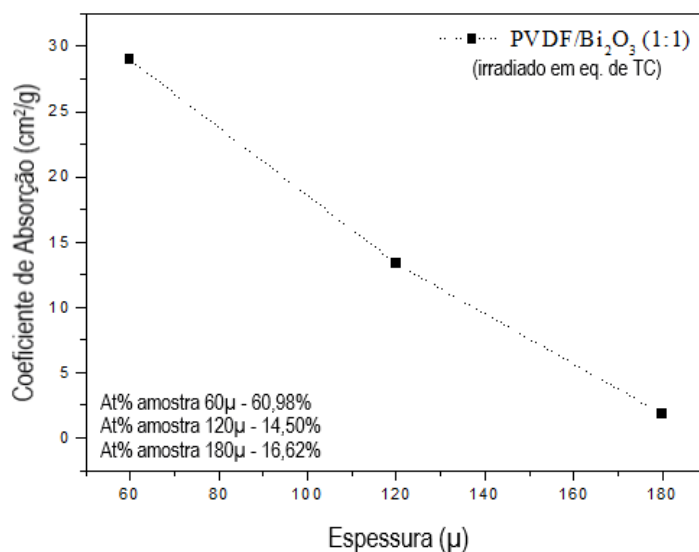
Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Mais uma vez a amostra de PVDF/Bi₂O₃ (33,4%) apresentou inconsistência nos valores médios de tons de cinza e, conseqüentemente, o valor de SNR encontra-se mais baixo, demonstrando maior ruído.

4.2.2 Teste em imagens de TC

O programa MIPAV também foi utilizado com os mesmos parâmetros para obtenção de dados da intensidade de sinal da imagem de TC. Foram estimados os coeficientes de atenuação das amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) em três diferentes espessuras, formadas através da sobreposição de camadas das amostras, correspondentes a 60 µm, 120 µm e 180 µm (GRÁFICO 4.19).

GRÁFICO 4.19 – Atenuação experimental das amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) em espessuras de 60 μm, 120 μm e 180 μm.

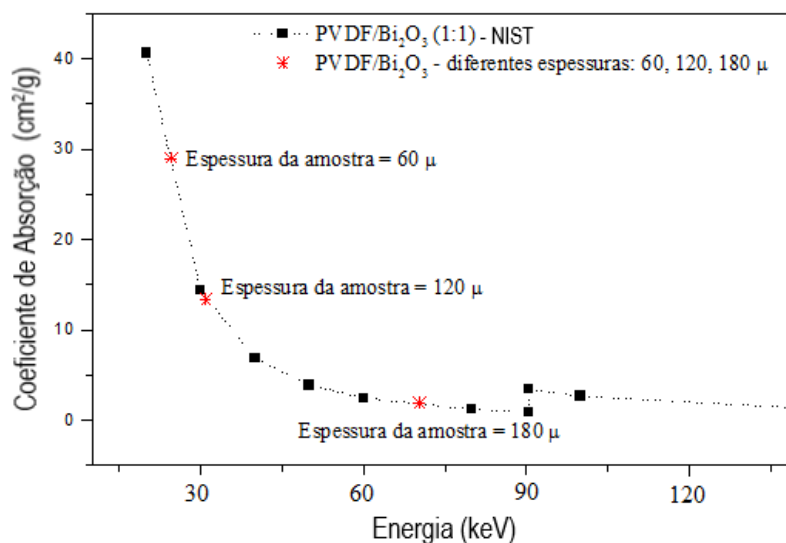


Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

O coeficiente de absorção é medido pela fração da energia da onda eletromagnética que é absorvida ao passar pela amostra, desta forma, cálculos de percentual de atenuação aos raios X das amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) nas três proporções foram realizados conforme a equação 4.4. A amostra de 60 μm atenua 60,98% de fótons de energia na faixa de 24,9 keV, a amostra de 120 μm atenua 14,5% de fótons de energia na faixa de 31,4 keV e a amostra de 180 μm atenua 16,62% de fótons de energia na faixa de 70,43 keV, o que demonstra a relevância do aumento da espessura com o aumento em energia para a faixa de absorção possível de ser atenuada pelo compósito.

Comparando-se os valores do coeficiente de absorção experimental com os previstos teoricamente pelo NIST nota-se uma redução desse coeficiente a medida em que se aumenta a espessura das amostras. No entanto, a energia atenuada por cada amostra aumenta, como mostra o GRÁFICO 4.20.

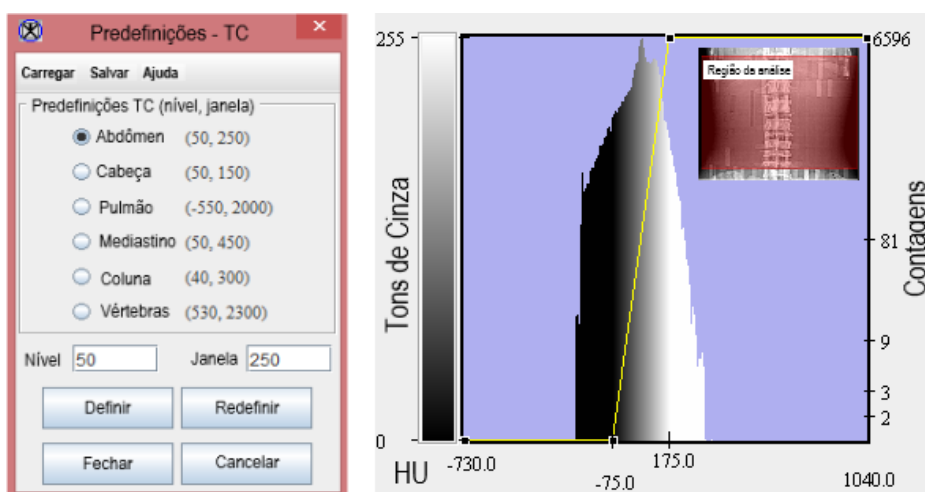
GRÁFICO 4.20 - Comparação entre atenuação prevista pelo NIST e atenuação experimental para amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) em espessuras de 60 µm, 120 µm e 180 µm.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

O software MIPAV possui uma base de dados com histogramas previstos para imagens de TC conforme a região anatômica de estudo. Esta ferramenta foi utilizada para verificar se uma imagem tomográfica de um objeto simulador Alderson Rando® (imagem original em DICOM cedida) encontra-se dentro dos parâmetros de tons de cinza previstos para uma TC de abdômen. O histograma resultante (GRÁFICO 4.21) confirma que a área selecionada possui equivalência em tons de cinza ao previsto pelo software MIPAV.

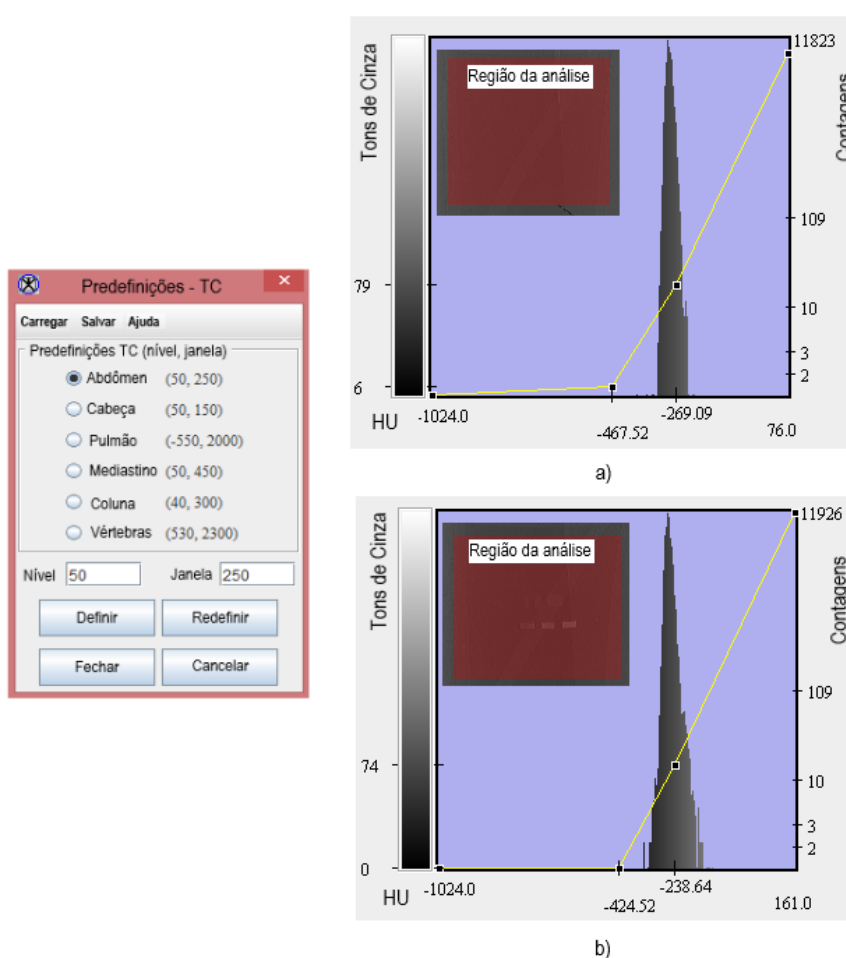
GRÁFICO 4.21 - Análise da imagem tomográfica da região abdominal do simulador Alderson Rando® pelo software MIPV.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Essa mesma função foi utilizada nas imagens tomográficas geradas pelo objeto simulador utilizado nesta pesquisa, com e sem a presença de amostras, originando o GRÁFICO 4.22 a e b.

GRÁFICO 4.22 - Análise da imagem tomográfica da região abdominal do simulador de acrílico e cobre a) sem amostra e b) com amostras, pelo software MIPV.

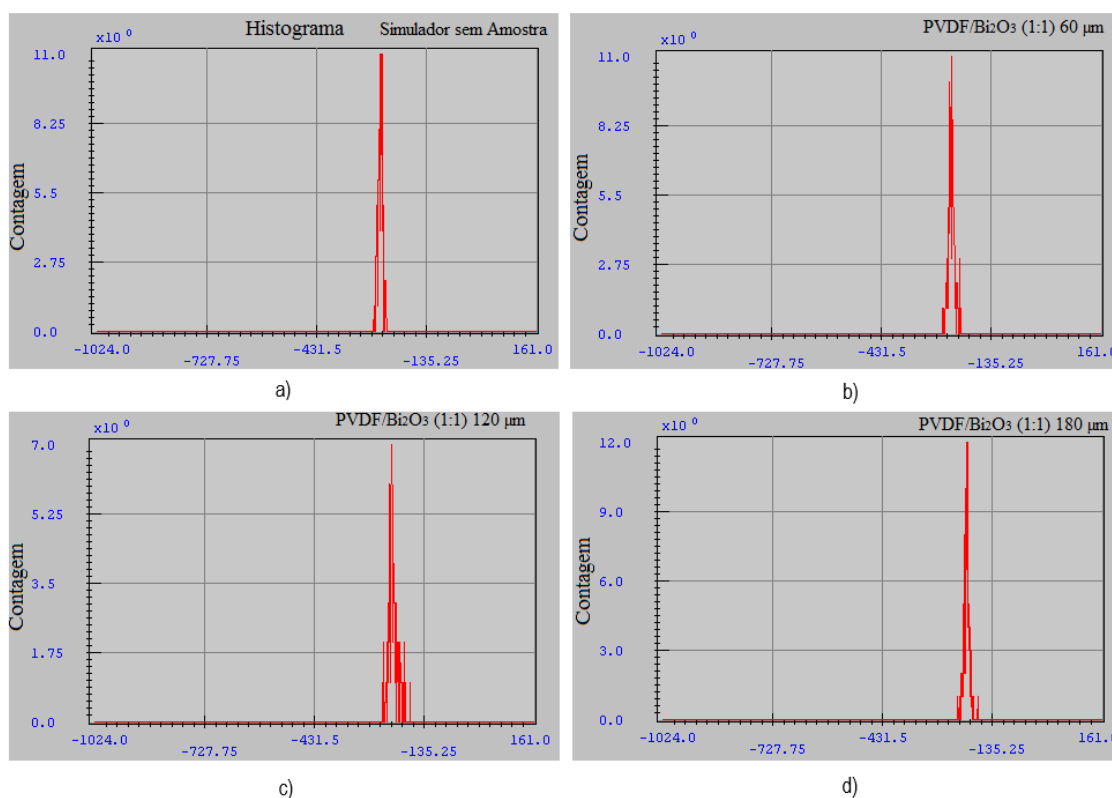


Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Observa-se ser possível atribuir as imagens obtidas com o objeto simulador à região anatômica do abdômen, considerando o previsto na escala Hounsfield, apesar de não abranger todos os tons de cinza como o simulador Alderson Rando®. Isso demonstra que o simulador utilizado neste trabalho atenua menos que a média da região do abdômen para exames tomográficos, resultando em uma imagem mais escura. Este padrão já esperado, uma vez que o objeto simulador em questão foi previsto para exames de fluoroscopia.

O GRÁFICO 4.23 apresenta histogramas comparativos entre o objeto simulador e as amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) em suas três espessuras (60 µm, 120 µm e 180 µm).

GRÁFICO 4.23 - Histogramas correspondentes a: a) objeto simulador, b) PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 60 µm c) PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 120 µm e d) PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 180 µm.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Observa-se o deslocamento do pico dos histogramas, com a presença de amostras e com o aumento da espessura, de tons mais escuros para tons mais claros na escala de Hounsfield, coerente com a atenuação provocada pela amostra.

Os valores de SNR fornecidos pelo software MIPAV para a região do objeto simulador sem a presença de amostras foi de 36,21, para a amostra de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 60 µm foi de 28,37, para a amostra de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 120 µm foi de 18,86 e para a amostra de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com 180 µm foi de 6,04. Resultados esses que demonstram-se aceitáveis para visualização de objetos de alta densidade.

4.2.3 Comparativo entre resultados de RX diagnóstico, RX industrial e TC

Na TABELA 4.5 estão reunidos os dados sobre o coeficiente de absorção para amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) obtidos em três dos testes realizados para esta pesquisa, exposição ao equipamento de RX diagnóstico (apresentado no tópico 4.1.2.1), exposição ao equipamento de RX industrial (apresentado no tópico 4.1.2.3) e exposição ao equipamento de TC (apresentado no tópico 4.1.2.4).

TABELA 4.5 - Coeficiente de absorção e correspondente em energia de absorção para amostras PVDF/Bi₂O₃ (1:1), obtidos em três diferentes testes experimentais.

| Teste | Coeficiente de Absorção (cm ² /g) | Energia de Absorção (keV) |
|----------------|---|------------------------------|
| RX diagnóstico | 15,56 | 29,6 |
| RX industrial | 12,72 | 21,8* |
| TC | 18,72 | 24,9 |

*como o obtido experimentalmente foi um espectro, o ponto em 21,8 keV foi escolhido para medida de coeficiente de atenuação por ser o ponto de maior absorção pela amostra, desconsiderando picos de raios X característicos.

Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Os dados apresentados são similares tanto no que se refere a energia em que as amostras absorvem raios X quanto no coeficiente de absorção, mesmo considerando as diferentes formas em que foram expostas.

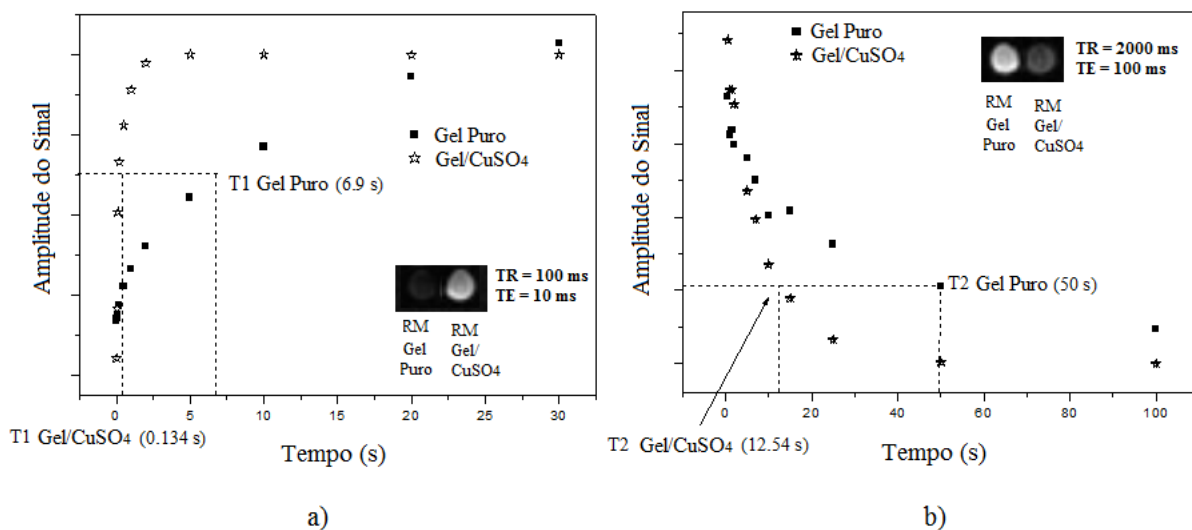
4.2.4 Teste em imagens de RM

O objeto simulador de corpo utilizado neste trabalho é preenchido por diferentes proporções de CuSO₄.5H₂O, aparecendo brilhante em T1 e escuro em T2 e vice-versa (FIGURA 4.19), produzindo uma resposta similar à relação água/gordura devido a suas propriedades paramagnéticas. Em materiais implantados a ponderação T1 mostra-se muito útil para avaliação de posicionamento, enquanto a ponderação T2 permite uma melhor avaliação de possíveis processos inflamatórios.

Para validar de forma quantitativa a alteração nos tempos T1 e T2 do gel clínico pela adição de CuSO₄.5H₂O foi realizada uma análise de Espectroscopia por

Ressonância Magnética Nuclear (RMN), comparando o gel puro com o gel acrescido de 100 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. No GRÁFICO 4.24 observam-se tanto as curvas T1 e T2 (a e b respectivamente) das amostras de gel e gel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, como também as imagens obtidas pelo exame de RM.

GRÁFICO 4.24 - RMN de amostras de gel clínico puro e de gel acrescido de 100 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com suas respectivas imagens por RM.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

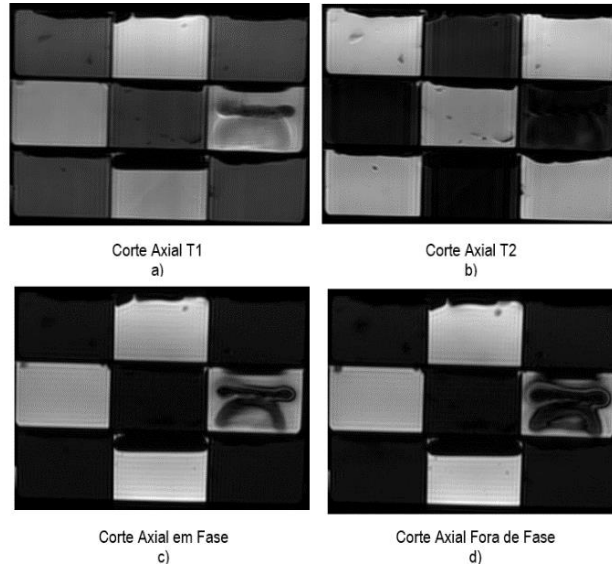
No que se refere às curvas de T1 e T2 é importante examinar que a emissão de sinal ocorre em diferentes tempos para as duas substâncias, T1 em 6,9 s para o gel puro e 0,134 s para o composto; T2 em 50 s para o gel puro e 12,54 s para o composto. Esta diferença é essencial para obtenção de contraste distinto nas imagens em RM. Assim, observa-se que as amostras de gel/ CuSO_4 tem resposta intensa em T1, aparecendo brilhante, em semelhança a gordura. Já as amostras de gel puro tem intensa resposta em T2, com resposta semelhante à água.

A técnica *In/Out* para aquisição de imagens de RM permite que seja realizada uma abordagem sobre aspectos qualitativos, através de pontos diferentes dos avaliados em imagens obtidas por equipamentos de raios X.

A FIGURA 4.20 apresenta um único corte axial de RM em T1 (a), T2 (b), em fase (c) e fora de fase (d), onde verifica-se a presença de duas amostras de PVDF/ Fe_3O_4 , uma posicionada horizontalmente e outra posicionada verticalmente. Há boa distinção dos espaços ocupados por cada amostra na imagem em fase e a

intensidade das amostras pode ser observada na imagem fora de fase, ambas as imagens agregam detalhes não perceptíveis nas ponderações T1 e T2 convencionais.

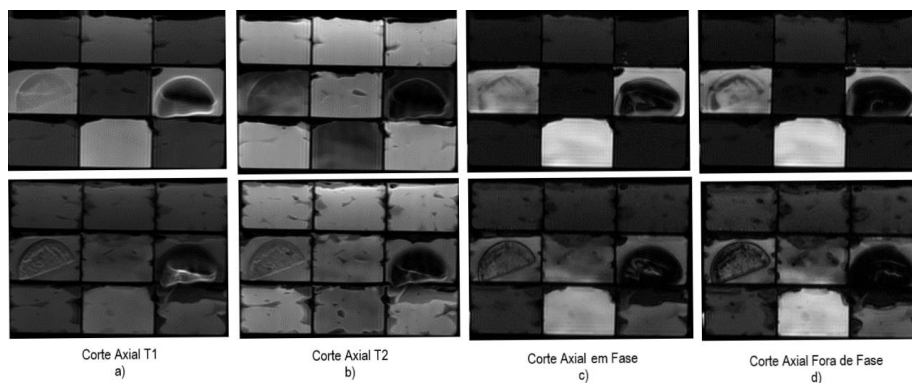
FIGURA 4.20 - Cortes axiais de RM em ponderações: a) T1, b) T2, c) em fase e d) fora de fase.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

A FIGURA 4.21 mostra dois cortes axiais sequenciais nas ponderações T1 (a), T2 (b), em fase (c) e fora de fase (d). Nota-se detalhes de contorno proporcionados pelas imagens em fase e fora de fase (FIGURA 4.21 c e d respectivamente). A presença da Fe_3O_4 nas amostras contribui para a formação do sinal nas ponderações T1 e T2, mas em aquisições em fase e fora de fase contribui para a evidência dos detalhes, apontando marcações vindas das regiões de concentração de ferro na própria amostra.

FIGURA 4.21 - Cortes sequenciais axiais de RM em ponderações: a) T1, b) T2, c) em fase e d) fora de fase.



Fonte: Acervo Pessoal, 2021.

Observa-se também o artefato de desvio químico esperado nas imagens *In/Out*, delimitando claramente o contorno das amostras de PVDF/Fe₃O₄, como um desenho a lápis, marcando as diferenças de precessão entre os hidrogênios presentes no simulador e os hidrogênios da composição do PVDF, ligados aos carbonos na cadeia do polímero. Assim constata-se a contribuição para visualização do compósito tanto da matriz de PVDF quanto da carga dispersa de magnetita. Justifica-se, portanto, a produção do compósito de PVDF/Fe₃O₄, uma vez que o polímero sozinho não produziria o mesmo contraste, assim como a magnetita sozinha, enquanto material metálico ferromagnético, produziria artefato na imagem, gerando visualização somente negativa, ou seja, por ausência de sinal.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para definição dos componentes do nanocompósito para finalidades biomédicas com visualização pela técnica de RX e TC amostras de PVDF/Bi₂O₃, PVDF/BaSO₄, PVDF/Bi₂O₃/MWCNT e PVDF/BaSO₄/MWCNT foram produzidas a partir da técnica de dissolução.

A qualidade da dispersão de carga na matriz polimérica foi analisada e suas características de atenuação foram determinadas pela exposição a um feixe de raios X de 8,5 keV. Imagens de MEV e dados de EDS revelaram uma dispersão de carga homogênea. As varreduras de DSC demonstraram que as cargas dispersas interagem com as fases cristalina e amorfa do polímero.

Um teste preliminar das propriedades de atenuação revelou que todas as amostras apresentam eficiências de atenuação semelhantes. No entanto, foi observado um aumento da atenuação para as amostras preenchidas com 9,1% de Bi₂O₃ (cerca de 7%), mas apenas naquelas sem a presença de MWCNT. Estes resultados foram confirmados ao serem comparados com dados teóricos previstos no NIST, onde a presença de MWCNT, mais uma vez, não interferiu em termos de atenuação.

O estudo sobre radioresistência apontou influência dos óxidos metálicos na formação de insaturações pós irradiação gama, mas sem prejuízos significativos para procedimentos de esterilização os quais os biomateriais podem ser submetidos. Em paralelo, na intenção de aproveitar os dados obtidos e incentivar novos trabalhos no setor de dosimetria gama de altas doses, foi realizado um estudo comparativo do potencial dosimétrico através de análises dos espectrogramas de FTIR do nanocompósito de PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%). Os resultados revelam a formação de insaturações devido aos efeitos ocasionados pela interação da radiação. As imagens de MEV indicam estabilidade estrutural e homogeneidade da amostra e a técnica de EDS identificou e quantificou os elementos presentes na amostra. Quando comparado ao nanocompósito previamente estudado, composto por PVDF(99,86%)/ ZrO₂(0,06%)/MWCNT(0,08%) (PEREIRA *et al.*, 2018), sintetizado e exposto as mesmas condições, alterando-se apenas o óxido metálico, as amostras do presente trabalho (PVDF(99,86%)/Bi₂O₃(0,06%)/MWCNT(0,08%)) apontam uma

melhoria substancial na faixa dosimétrica, demonstrada através da técnica de FTIR, reduzindo o limite inferior de dosimetria para 100 kGy.

A amostra de PVDF/Bi₂O₃ foi selecionada para dar continuidade aos testes para uso como biomaterial visível aos equipamentos de RX e TC por apresentar melhor dispersão e esferulitas mais evidentes, ao serem avaliadas pela MEV. O Bi₂O₃ também possui contribuição da absorção de RX pelo elétron da camada K em uma faixa mais ampla de utilização na produção de imagens médicas. A DRX indicou que o uso de MWCNT em altas concentrações de Bi₂O₃ gera uma redução no potencial atenuador do nanocompósito e a técnica de FTIR confirma que a presença de MWCNT não favorece a preservação da amostra.

Novas amostras de PVDF/Bi₂O₃ foram preparadas com adição proporcional de 9,1%, 33,4% e 50% de óxido metálico em relação à massa do polímero. Imagens de RX foram obtidas e demonstraram que as propriedades de atenuação dos nanocompósitos permitem sua visualização por esta técnica diagnóstica. A amostra com maior proporção de Bi₂O₃ (50%) demonstrou melhor contraste na imagem e dispersão superior quando analisada por MEV. A amostra com proporção de 9,1% apresentou intensidade de pico incoerente na análise de EDS e a imagem de MEV confirma dispersão pobre e comprometimento da integridade estrutural da matriz de PVDF. As imagens de MEV demonstram que o aumento proporcional de Bi₂O₃, não prejudica a estrutura da matriz de PVDF. Ao contrário, um aumento da proporção de carga favorece maior integridade estrutural e conseqüentemente, melhor dispersão.

Neste sentido testes de atenuação complementares foram realizados nas amostras de PVDF/Bi₂O₃(1:1) em um equipamento de RX industrial com espectrômetro acoplado. O espectro resultante evidenciou a absorção sofrida pelo compósito de parte da radiação. Ao ser equiparado à absorção prevista pelo NIST o compósito de PVDF/Bi₂O₃(1:1) demonstrou semelhança no padrão de distribuição da energia por coeficiente de absorção, com o ponto de maior absorção apresentando percentual de atenuação calculado correspondente a 50,56%.

Varreduras de TC foram realizadas em amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) com espessuras de 60 µm, 120 µm e 180 µm, no interior de um objeto simulador de corpo, reafirmando a possibilidade de visualizá-las ao atenuar os raios X incidentes. Os

resultados demonstram que nanocompósitos com essa proporção são promissores para aplicações biomédicas, como para uso em implantes visíveis aos raios X, considerando a importância da avaliação não invasiva após implante.

Para aplicação em implantes visíveis a técnica de RM compósitos de matriz PVDF foram preparados com adição de diferentes proporções de magnetita, com o intuito de agregar propriedades magnéticas sem a perda da integridade estrutural do polímero. As técnicas de UV-Vis, MEV e EDS demonstram boa dispersão de Fe_3O_4 na matriz.

As imagens de RM indicam que proporções menores de magnetita favorecem a formação de imagem com melhor definição de detalhes, resultando em um contraste positivo, adicionando um parâmetro metrológico ao material e assim possibilitando sua avaliação após o implante. Mesmo assim, as esferulitas são visíveis em todas as amostras, demonstrando a integridade estrutural da fase cristalina do polímero quando misturadas às micropartículas de magnetita, formando um compósito magnético com boas propriedades estruturais.

Os testes quantitativos nas imagens de RX foram realizados comparando os dados obtidos pelo *software* MIPAV com os previstos pelo NIST, o que reforçou o potencial de visualização nas imagens. Porém, a amostra de PVDF(66,6%)/ Bi_2O_3 (33,4%) apresentou coeficiente de absorção superior às demais em função da centralização do raio central em sua posição, promovendo uma intensidade de sinal contraditória. Para análise qualitativa foram utilizados histogramas, evidenciando um aumento no brilho e no contraste da imagem proporcional ao aumento das proporções de Bi_2O_3 , com exceção da amostra de PVDF(66,6%)/ Bi_2O_3 (33,4%) que exibiu largura incoerente (iniciando em 84,7 e encerrando em 139,5) e valor de SNR menor, demonstrando maior ruído.

Em imagens de TC os coeficientes de atenuação das amostras de PVDF/ Bi_2O_3 (1:1) foram coletados em espessuras correspondentes a 60 μm , 120 μm e 180 μm , apontando a relevância do aumento da espessura com o aumento em energia para a faixa de absorção possível de ser atenuada pelo compósito.

Ao histogramas previstos pelo MIPAV para imagens de TC abdominal foram comparados aos histogramas obtidos pelas imagens do objeto simulador do presente

trabalho, demonstrando que mesmo não abrangendo todas as tonalidades de cinza que um objeto simulador antropomórfico pode ser atribuído a imagens tomográficas da região anatômica do abdômen. Já os histogramas comparativos entre o objeto simulador e as amostras de PVDF/Bi₂O₃ (1:1) em suas três espessuras (60 µm, 120 µm e 180 µm) apontam deslocamento do pico dos histogramas, com a presença de amostras e com o aumento da espessura, de tons mais escuros para tons mais claros na escala de Hounsfield, em conformidade com a atenuação provocada pela amostra. Os valores de SNR encontram-se dentro do esperado para visualização de objetos de alta densidade.

Testes quantitativos nas imagens de RM do objeto simulador foram realizados através da técnica RMN, atestando as diferenças de emissão de sinal em diferentes tempos para as substâncias que o compõe, essa diferença resulta no contraste observado. As amostras de gel/CuSO₄ tem resposta intensa em T1, em semelhança a gordura, e as amostras de gel puro tem intensa resposta em T2, com resposta semelhante à água.

A técnica *In/Out* possibilita a distinção dos espaços ocupados por cada amostra na imagem em fase e a intensidade das amostras na imagem fora de fase, através da presença de Fe₃O₄ nas amostras. Observa-se detalhes qualitativos não visualizados em ponderações convencionais, baseado na distribuição de ferro nas regiões da amostra.

6. CONCLUSÕES

O aprimoramento de biomateriais implantáveis que sejam visíveis a técnicas de diagnóstico por imagem torna-se de grande utilidade, contribuindo para o acompanhamento pré e pós-implante, facilitando planejamentos intervencionistas e possibilitando estratégias cirúrgicas mais eficientes, além de viabilizar a avaliação de possíveis retrações, deslocamentos ou mesmo a avaliação final da posição do implante.

Testes realizados em equipamentos de RX e TC demonstram que os nanocompósitos de PVDF/Bi₂O₃(1:1), sintetizados neste trabalho, exibem propriedades de visualização por estas técnicas diagnósticas. Tais nanocompósitos também apresentaram percentual de atenuação calculado correspondente a 50,56%, em seu ponto de maior absorção, além de semelhança no padrão de distribuição da energia por coeficiente de absorção ao serem equiparados à absorção prevista teoricamente pelo NIST.

Já os testes no equipamento de RM dos nanocompósitos de PVDF/Fe₃O₄ apontaram que menores proporções de magnetita fornecem imagens com detalhes mais definidos e contraste positivo, o que favorece diagnósticos mais precisos. Vale ressaltar que todas as amostras sintetizadas são filmes de baixa espessura, em espessuras maiores a visualização tende a ser mais significativa.

Os resultados obtidos nesta pesquisa encorajam a continuidade do estudo dos nanocompósitos de PVDF/Bi₂O₃(1:1) e PVDF/Fe₃O₄(16,67%) para aplicação como biomateriais visíveis a técnicas de diagnóstico por imagem, apresentando-se como alternativas tecnológicas eficientes e economicamente mais acessíveis.

REFERÊNCIAS

ALKHATIB, A. J.; ZAILAEY, K. A. Medical and environmental applications of Activated Charcoal: Review Article. **European Sci. Jornal**, n. 11, v. 3, p. 50-56, 2015.

ALMEIDA, A. S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (l-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica. 2010. 132 f.** 2010. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)–Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

American Society for Testing and Materials (ASTM). Method for using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water. **ASTM Standard E 1026**. 1984.

APARECIDA, A. H.; GUASTALDI A. C.; FOOK M. V. L. "Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para utilização como biomaterial para reposição e regeneração óssea". **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 18.4 (2008).

APRATIM, A. et al. Zirconia in dental implantology: A review. **Journal of International Society of Preventive & Community Dentistry**, v. 5, n. 3, p. 147, 2015.

Atofina Chemicals. RILSAN® Polyamide 11 in Oil & Gas. Philadelphia, 2003.

BANADOS, H. P. Desenvolvimento de um sistema calorimétrico para dosimetria de feixes de elétrons em processos por radiação. 1994.

BANDEIRA, B. E. S. et al. Comparação entre diferentes métodos de obtenção da razão sinal ruído em imagens por ressonância magnética. **Anais do XXI CBFM, 2016, Brasil.**, 2016.

BATISTA, A. S. M. **Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno.** Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2012.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes--the route toward applications. **science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

BEDOYA HINCAPIE, C. M. et al. Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: Synthesis, characterization and applications. **Dyna**, v. 79, n. 176, p. 139-148, 2012

BOLFE, V. J.; GUIRRO, J.R. Resistência elétrica dos géis e líquidos utilizados em eletroterapia no acoplamento eletrodo-pele. **Revista Brasileira de Fisioterapia**, v. 13, n. 6, p. 499-505, 2009.

BOULLIER, I.; ESNOUF, S.; MOËL, A. L. Radiooxidation of fluoropolymers: Identification of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 41, n. 13, p.1509–1517, jun 2003.

BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T. Physical basis for piezoelectricity in PVDF. **Ferroelectrics**, v. 60, n. 1, p. 3-13, 1984.

BUSHONG, S. C. **Ciência radiológica para tecnólogos**. Elsevier Health Sciences, 2011.

CALLEGARI, B. et al. Análise da interface formada entre o poli (fluoreto de vinilideno), piezelétrico e não piezelétrico e o tecido muscular e ósseo de ratos. 2004.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros-2ª edição**. Editora Artliber, 2006.

CARDOSO, G. P. et al. Avaliação dos efeitos da irradiação gama no composto gel clínico/sulfato de cobre analisados em imagens de ressonância magnética. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, n. 3A, 2019.

CARLSON, M. A.; FRANTZIDES, C. T. Complications and results of primary minimally invasive antireflux procedures: a review of 10,735 reported cases. **Journal of the American College of Surgeons**, v. 193, n. 4, p. 428-439, 2001.

CASIMIRO, M. H. et al. Ionizing Radiation for Preparation and Functionalization of Membranes and Their Biomedical and Environmental Applications. **Membranes**, v. 9, n. 12, p. 163, 2019.

CHASTELLAIN, M. et al. Scalable synthesis of new class of polymer microrods by a liquid-liquid dispersion technique. **Adv Eng Mater**, v. 6, p. 235, 2004.

CHEUNG, C. L. et al. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 10, p. 2429-2433, 2002.

CHU, P. K. Plasma surface treatment of artificial orthopedic and cardiovascular biomaterials. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9-11, p. 5601-5606, 2007.

CIRITSIS, A. et al. Positive contrast MRI techniques for visualization of iron-loaded hernia mesh implants in patients. **PLoS One**, v. 11, n. 5, p. e0155717, 2016.

COLOMER, J.-F. et al. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 1-2, p. 83-89, 2000.

CONZE, J. et al. New polymer for intra-abdominal meshes—PVDF copolymer. **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. 87, n. 2, p. 321-328, 2008.

DIAS, F. C. Uso do software ImageJ para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais. 2008.

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros, Chemkeys, Editado por João C. 2008.

Deutsches Institut für Normung (DIN) 6868 Teil 3 Konstanzprüfung bei Direktradiographie - Tests for constancy in direct radiography, 1995. Disponível em https://www.laekb.de/www/website/PublicNavigation/arzt/aesqr/aes_roentgen/konstanzpruefun/g/din6868teil3/. Acesso em: 16 jan. 2020.

DROBNY, J. G. **Technology of fluoropolymers**. CRC Press, 2008.

ELETSKII, A. V. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials. **Physics-Uspekhi**, v. 50, n. 3, p. 225, 2007.

ELLIS, S. C. The provision of national standards of absorbed dose for radiation processing. The role of NPL in the United Kingdom. In: **High-dose measurements in industrial radiation processing**. 1981.

ENDO, M et al. Mesh contraction: in vivo documentation of changes in apparent surface area utilizing meshes visible on magnetic resonance imaging in the rabbit abdominal wall model. **Int Urogynecol J**. 2014 Jun;25(6):737-43. Epub 2014.

Espectrômetro de Ressonância Magnética Multi-Nuclear Bruker DPX200. 2021. fotografia 297 x 216 pixels. Disponível em: <https://www.ufsm.br/pro-reitorias/prpgp/multiusuario/2021/03/15/espectrometro-de-ressonancia-magnetica-multi-nuclear-bruker-dpx200/>. Acesso em 06 jun. 2021.

ESTEVES, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, Volume 27, nº 5, pp 798 – 806, 2004.

FALEIROS-SANTOS, M. H. et al. Evolução dos Biomateriais na Ortopedia e Cardiologia. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 26, p. 35-42, 2019.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAAEE, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 1, p. 1-37, 2010.

FIORITO, S. et al. Toxicity and biocompatibility of carbon nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 591-599, 2006.

FIRME, P.; BANDARU, P. R. Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 2, p. 245-256, 2010.

FONTAINHA, C. C. P. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com metais atenuadores e estudo da eficiência de atenuação da radiação para aplicação em procedimentos radiológicos**. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2016.

FREITAS, S. H. et al. Tomografia computadorizada da matriz óssea mineralizada heteróloga fragmentada e metilmetacrilato na reparação de falhas ósseas segmentares produzidas em tibia de coelhos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 64, n. 6, p. 1547-1554, 2012.

FRIEDERMANN, G. R et al. Magneto-V1: um programa para o cálculo de correções diamagnéticas e de momentos magnéticos efetivos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 340-344, 2005.

FUJIMORI, T. et al. Enhanced x-ray shielding effects of carbon nanotubes. **Materials Express**, v. 1, n. 4, p. 273-278, 2011.

FUOCHI, P. G. et al. A. In plant calibration and use of power transistor for process control of gamma and electron beam facilities. **Radiation Physics and Chemistry**, v.71, p.383-386. 2004.

GERSHONY, G. et al. Novel Lead-free Lightweight Radiation Attenuating Material for Interventional Procedures. **Journal of Vascular and Interventional Radiology**, v. 22, n. 12, p. 1784e1, 2011.

GOMEZ, M. V.; VIEIRA, J. E.; SCALABRINI NETO, A. Análise do perfil de professores da área da saúde que usam a simulação como estratégia didática. **Revista Brasileira de Educação Médica**, v. 35, n. 2, p. 157-162, 2011.

GREGORIO Jr. R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 4, p. 3272-3279, 2006.

HARPER, C. A.; PETRIE, E. M. **Plastics materials, and processes: a concise encyclopedia**. John Wiley & Sons, 2003.

HE, L. et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal, and mechanical properties of poly (vinylidene fluoride). **Polymer Composites**, v. 31, n. 5, p. 921-927, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre. 2009.

HU, F. X.; NEOH, K. G.; KANG, E. T. Synthesis and in vitro anti-cancer evaluation of tamoxifen-loaded magnetite/PLLA composite nanoparticles. **Biomaterials**, 2006.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). **Teoria: Processamento de Imagens**. 2018. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/spring/teoria/realce/realce.htm#:~:text=O%20histograma%20de%20uma%20imagem,de%20%22pixels%22%20na%20imagem.>> Acesso em Abr. 2020.

International Atomic Energy Agency (IAEA). **Manual of Food Irradiation Dosimetry**. Technical Reports Series - TRS - 178, Vienna, 1977.

International Atomic Energy Agency (IAEA). **Measurement Assurance in Dosimetry**. STI/PUB - 846, Vienna, 1987.

International Commission on Radiological Protection (ICRP). **Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. **ICRP Publication 103** (Users Edition). Ann. ICRP 37 (2-4). 2007a. International Commission on Radiological Protection. 2007.

International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU) **Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurement**. **ICRU Report 44**. International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland USA, (1989).

International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU), **Phantoms and Computational Models in Therapy, diagnosis and Protection**. **ICRU Report 48**. International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland USA, (1992).

International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU). Dosimetry Systems for use in Radiation Processing. **Journal of the ICRU**. v. 8. No 2. **Report 80**. 2008.

International organization for standardization / American Society For Testing And Materials. **ISO/ASTM 51261**. Standard Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing. 2002.

ISIDRO AMARAL, P. et al. Implante Contraceptivo Não Palpável-Estratégias para a sua Localização e Remoção. **Acta Obstétrica e Ginecológica Portuguesa**, p. 256-260, 2013.

JABBOUR, A. et al. Multimodality imaging in transcatheter aortic valve implantation and post-procedural aortic regurgitation: comparison among cardiovascular magnetic resonance, cardiac computed tomography, and echocardiography. **Journal of the American College of Cardiology**, v. 58, n. 21, p. 2165-2173, 2011.

JAZWIECKA-KOSCIELNIAK, E.; KOZAKIEWICZ, M. A new modification of the individually designed polymer implant visible in X-ray for orbital reconstruction. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, v. 42, n. 7, p. 1520-1529, 2014.

JUNGE, K. et al. Adhesion formation of a polyvinylidene fluoride/polypropylene mesh for intra-abdominal placement in a rodent animal model. **Surgical endoscopy**, v. 23, n. 2, p. 327-333, 2009.

KARAMITSOS, T. D.; KARVOUNIS, H. Magnetic resonance imaging is a safe technique in patients with prosthetic heart valves and coronary stents. **Hellenic Journal of Cardiology**, v. 60, n. 1, p. 38-39, 2019.

KARTHIK, K.; SHIRVRAM, B. Protection of communication system from solar flares. 2008.

KIM, G. H.; HONG, S. M.; SEO, Y. Piezoelectric properties of poly (vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: β -phase development. **Physical chemistry chemical physics**, v. 11, n. 44, p. 10506-10512, 2009.

KIM, H. C.; CHUNG, Y. S. Preparation and radiopaque properties of chitosan/BaSO₄ composite fibers. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 2, p. 292-297, 2013.

KIM, S. C.; DONG, K. R.; CHUNG, W. K. Medical radiation shielding effect by composition of barium compounds. **Annals of Nuclear Energy**, v. 47, p. 1-5, 2012.

KÖHLER, G. et al. First human magnetic resonance visualization of prosthetics for laparoscopic large hiatal hernia repair. **Hernia**, 2015 Dec; 19(6), pp 975-82. Epub 2015.

KOZAKIEWICZ, M., ELGALAL, M., WALKOWIAK, B., & STEFANCZYK, L. Technical concept of patient-specific, ultrahigh molecular weight polyethylene orbital wall implant. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, 41(4), 282-290. 2013.

KURTZ, S. M. et al. Static and fatigue mechanical behavior of bone cement with elevated barium sulfate content for treatment of vertebral compression fractures. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3699-3712, 2005.

Laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN. 2010. fotografia 2592 x 1944 pixels. Disponível em: <https://www.cdtm.br/labs/nano/laboratorio-de-microscopia-eletronica>. Acesso em 06 jun. 2021.

LARIOS CERVANTES, A. et al. Diseño, fabricación y evaluación clínica de implantes trans-endodónticos de Óxido de Zirconio. 2016.

LEVI, N. et al. Properties of polyvinylidene difluoride– carbon nanotube blends. **Nano letters**, v. 4, n. 7, p. 1267-1271, 2004.

LI, Z. et al. PMMA/MWCNT nanocomposite for proton radiation shielding applications. **Nanotechnology**, v. 27, n. 23, p. 234001, 2016.

LIAO, C. Z. et al. Novel polypropylene biocomposites reinforced with carbon nanotubes and hydroxyapatite nanorods for bone replacements. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 3, p. 1380-1388, 2013.

LINS, C. F., SALMON, C. E. G., & NOGUEIRA-BARBOSA, M. H. Aplicações da técnica Dixon na prática radiológica do sistema musculoesquelético. **Radiologia Brasileira**, (AHEAD), 2020.

LIMA, R. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, F. L. C. Raios X: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.

LIU, H. et al. Automatic localization of implanted seeds from post-implant CT images. **Physics in Medicine & Biology**, v. 48, n. 9, p. 1191, 2003.

LIU, X.; MA, P.X. Polymeric scaffolds for bone tissue engineering. Ann. **Biomed. Eng.**, New York, v. 32, n. 3, p. 477-86, 2004.

LOBA, P. et al. Management of persistent diplopia after surgical repair of orbital fractures. **Journal of American Association for Pediatric Ophthalmology and Strabismus**, 16(6), 548-553. 2012.

LOVINGER, A. J. et al. Developments in crystalline polymers. **Applied Science, London**, v. 1, p. 195-273, 1982.

LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers, **Science**, Volume 220, pp 1115-1121, 1983.

MANSFIELD P. Multi-planar imaging formation using NMR spin echoes. **J Phys.** 10; L55-8. 1977.

MANSFIELD P.; GRANNELL, P. Diffraction and microscopy in solids and liquids by NMR. **Physical Review B.** 12(9): 3618–3634. 1975

Markets and Markets. Reports Orthopedic Devices, <http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/global-biomaterials.asp>, acesso em 24/02/2020.

MARTINS-JÚNIOR, P. A. et al. Carbon nanotubes: directions and perspectives in oral regenerative medicine. **Journal of dental research**, v. 92, n. 7, p. 575-583, 2013.

MARTOS A. **Estrutura polimérica**. São Paulo: Slide Player, 2014. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/397268>>. Acesso em: Fev. 2020.

MATSUNO, R. et al. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. **Chemistry of materials**, v. 15, n. 1, p. 3-5, 2003.

MATSUNO, R. et al. Polystyrene-and poly (3-vinylpyridine)-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization. **Macromolecules**, v. 37, n. 6, p. 2203-2209, 2004.

MAZZOLA A. A. Ressonância magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional. **Revista Brasileira de Física Médica**; v3(1):117-29. 2009.

MCCAFFREY, J. P.; TESSIER, F.; SHEN, H. Radiation shielding materials and radiation scatter effects for interventional radiology (IR) physicians. **Medical physics**, v. 39, n. 7, p. 4537-4546, 2012.

MCLAUGHLIN, W. L. A national standardization programme for high-dose measurements. In: **High-dose measurements in industrial radiation processing**. 1981.

MCROBBIE, D. W. *MRI from picture to proton*. Cambridge, UK; New York: **Cambridge University Press**. (2008).

MENZEL, H. G. International commission on radiation units and measurements. **Journal of the ICRU**, v. 14, n. 2, p. 1-2, 2014.

MILLER, A. Status of Electron and Gamma Dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 777-778, 1985.

MILLER, A.; BJERGBAKKE, E.; McLAUGHLIN, W. L. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. **Int. Journal Applied Radiation Isotopes**, v. 26, p. 611 – 20. 1975.

MILLER, R. B. *Electronic irradiation of foods: an introduction to the technology*. **Springer Science & Business Media**, 2006.

MITCHELL, M. D. et al. Agarose as a tissue equivalent phantom material for NMR imaging. **Magnetic resonance imaging**, v. 4, n. 3, p. 263-266, 1986.

MOURÃO, A. P. et al. Utilização do filme radiocrômico para registro da variação do perfil de dose em varredura de TC de tórax. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 9, n. 3, p. 2-5, 2016.

MUSTAFA, S. F. et al Customized titanium reconstruction of post-traumatic orbital wall defects: a review of 22 cases. **International journal of oral and maxillofacial surgery**, 40(12), 1357-1362. 2011.

NALWA, H. S. **Ferroelectric polymers: chemistry: physics, and applications**. CRC Press, 1995.

NEDEFF, M. C. et al. Custos da Adoção de Novas Tecnologias em Saúde: Ressonância Magnética. In: **Congresso Virtual Brasileiro**. 2012.

NOTTELET, B.; COUDANE, J.; VERT, M. Synthesis of an X-ray opaque biodegradable copolyester by chemical modification of poly (ϵ -caprolactone). **Biomaterials**, v. 27, n. 28, p. 4948-4954, 2006.

ONG, J. L.; APPLEFORD, M. R.; MANI, G. **Introduction to biomaterials: basic theory with engineering applications**. Cambridge University Press, 2014.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. D. M., & MANSUR, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. In **Biomateriais: fundamentos e aplicações** (pp. 538-538). 2006.

OVERNEY, G.; ZHONG, W.; TOMANEK, D. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. **Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, v. 27, n. 1, p. 93-96, 1993.

PAL, K et al. Sergristic Effects of Zirconia-Coated Carbon Nanotube on Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites: Electrical Properties and Flame-Retardant Behavior, **Langmuir**, Volume 26 (5), pp 3609–3614, 2010.

PARK, J. B. Biomaterials science and engineering. **Springer Science & Business Media**, 2012.

PARK, J.; LAKES R. S.; Biomaterials: an introduction. **Springer Science & Business Media**, (2007).

PAVAN, A. L. M. **Desenvolvimento e construção de um fantoma homogêneo de mão para otimização de imagens radiográficas**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Pós-graduação em Biologia Geral e Aplicada da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2014.

PEREIRA, E. L. M. **Estudo das propriedades de dosimetria e blindagem de compósitos preparados com PVDF/ZrO₂-MWCNTs**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2017.

PEREIRA, E. L. M., Batista, A. D. S. M., Alves, N., de Oliveira, A. H., Ribeiro, F. A., Santos, A. P., & de Faria, L. O. (2018). **Effects of the addition of MWCNT and ZrO₂ nanoparticles on the dosimetric properties of PVDF**. *Applied Radiation and Isotopes*, 141, 275-281.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PODDAR, P.; FRIED, T.; MARKOVICH, G. First-order metal-insulator transition and spinpolarized tunneling in Fe₃O₄ nanocrystals. *Physical Review B*, 2002.

QUEZADA, V. A. C. **Estabelecimento de um sistema dosimétrico para doses altas utilizando vidros**. Tese de Doutorado. Dissertação de M. Sc. IPEN. 1997.

RAJALAKSHMI, M; SARAVANAN, S; ANAND, T.P. Biomaterials in vascular graft-a review. *Indian J. Innovations Dev.*, Adyar, v. 1, n. 8, p. 174-76, 2012.

RATNER, B. D. et al. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. **Elsevier**, cap. Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor, 2004.

RAŽEM, D.; KOVACS, A. Standard practice for use of the ethanol-chlorobenzene dosimetry system. In: **Annual Book of ASTM Standards**. American Society for Testing and Materials, 2006.

RELA, P R. Utilização da Radiação Ionizante na esterilização de produtos médicos e farmacêuticos. **Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação–SBCC**, 2001.

RIBEIRO, A. A. **Preparação e caracterização de compósitos de PVDF/CaCO₃**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2003.

RINCK, P. A. Magnetic resonance in medicine: a critical introduction. BoD–Books on Demand, 2019.

ROCHA, F. J. S. et al. A utilização de raios X em diagnóstico por imagem. 2018.

RODRIGUES, A. F.; VITRAL, R. W. F. Aplicações da tomografia computadorizada na odontologia. **Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada**, v. 7, n. 3, p. 317-324, 2007.

SALA, O. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. 1996.

SALVADOR, E.; USBERCO J. 2000. Química Orgânica 3, **Editora Saraiva**, São Paulo.

SARRIA, P. et al. Necesidad de la radiología intraoperatoria para confirmar la correcta colocación del electrodo en la implantación coclear. **Revista de otorrinolaringología y cirugía de cabeza y cuello**, v. 76, n. 2, p. 215-218, 2016.

SCIARAFFIA, C. E. et al. Bone resorption after use of silicone chin implants, long-term follow-up study with lateral chin radiography. **Plastic and Reconstructive Surgery Global Open**, v. 6, n. 7, 2018.

SEKER, D.; KULACOGLU, H. Long-term complications of mesh repairs for abdominal-wall hernias. **Journal of long-term effects of medical implants**, v. 21, n. 3, 2011.

SELLEI, R. M. et al. Reconstruction of a quadriceps tendon tear using Polyvinylidene fluoride sutures and patellar screw fixation: A biomechanical study. **The Knee**, Volume 22, pp 535 – 541, 2015.

SHULMAN, L. P.; GABRIEL, H. Management and localization strategies for the nonpalpable Implanon rod. **Contraception**, v. 73, n. 4, p. 325-330, 2006.

SILVA F. H. F; CAMPOS T. P. R. Avanços no Desenvolvimento de Um Fantoma Analítico Computacional Para Órgãos Internos. **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica**, Salvador, v. 1. p. 1-5, 2008.

SINDHWANI, N. et al. Three-dimensional analysis of implanted magnetic-resonance-visible meshes. **Int Urogynecol J.** 2015 Oct; 26(10), pp 1459-65. Epub 2015.

SIONKOWSKA, ALINA. "Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials." **Progress in polymer science** 36.9 (2011): 1254-1276.

SOARES, G. A. Biomateriais. **Fórum de Biotecnologia Biomateriais. Rio de Janeiro, Brasil**, 2005.

SOARES, S. S et al. Estudo Preliminar De Simulador De Corpo Para a Região Do Tórax. *In: Quarta Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações - IV SENCIR*, 2018, Belo Horizonte. Anais de Eventos, Belo Horizonte, p. 217 – 222. Disponível em: http://sencir.nuclear.ufmg.br/iv-sencir/template/ANAIS_IV_SENCIR_2018_VERSAO_F.pdf. Acesso em: 26 mar. 2020.

STADLHUBER, R. J. et al. Mesh complications after prosthetic reinforcement of hiatal closure: a 28-case series. **Surgical endoscopy**, v. 23, n. 6, p. 1219-1226, 2009.

STUART, B. H. Spectral analysis. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**, p. 45-70, 2004.

TAKASHIMA, K. et al. Curved type pneumatic artificial rubber muscle using shape-memory polymer. *J. Robot. Mechatron.*, Tokyo, v. 24, n. 3, p. 472-79, 2012.

TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Structure and piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). **Ferroelectrics**, v. 32, n. 1, p. 167-175, 1981.

TAUHATA, L. et al. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. 9ª. Ed. **Rio de Janeiro/Brasil: Instituto de Radioproteção e Dosimetria**, 2013.

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

TOCCE, E. J. et al. Functionalization of reactive polymer multilayers with RGD and an anti-fouling motif: RGD density provides control over human corneal epithelial cell-substrate interactions. **J. Biomed. Mater. Res. A.**, Hoboken, v. 100, n. 1, p. 84–93, 2012.

TONELLI, F. M. P. et al. Carbon nanotube interaction with extracellular matrix proteins producing scaffolds for tissue engineering. **International journal of nanomedicine**, v. 7, p. 4511, 2012.

TRINDADE, J. F. Nanotubos de carbono: Propriedades e funcionalização. 2011. Disponível em: <https://researchgate.net/figure/234004691_fig3_FIGURA-4-nanotubos-de-carbono-com-angulos-quirais-de-0-150-30-99-e-19-126>. Acesso em fev. 2020.

TSUDA, N. et al. Dose reduction in general radiography for adult patients by use of a dual-side-reading photostimulable phosphor plate in a computed radiography system. **Radiological physics and technology**, v. 7, n. 2, p. 310-315, 2014.

VERA, C. et al. Evaluation of post-implant buccal bone resorption using cone beam computed tomography: a clinical pilot study. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 27, n. 5, 2012.

WALSH, A. et al. Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: Density-functional theory calculations. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 16, p. 165119, 2007.

WAN, C.; BOWEN, C. R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro-and macro-structure. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 7, p. 3091-3128, 2017.

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

WANG, S.F.; CAI, L. Polymers for fabricating nerve conduits. *Int. J. Polym. Sci.*, Knoxville, v. 2010, p. 1-20, 2010.

Westbrook, C.; Roth C.K.; Talbot J. Ressonância Magnética: Aplicações Práticas. Rio de Janeiro: **Guanabara Koogan**, 2016.

WILDE, F. et al. Intraoperative imaging with a 3D C-arm system after zygomatico-orbital complex fracture reduction. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, 71(5), 894-910. 2013.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, 2008.

WISNIEWSKI, C. et al. Stable and metastable ferroelectric polarization analyzed by the ramp voltage technique. In: **Proceedings. 11th International Symposium on Electrets**. IEEE, p. 215-218. 2002.

WONG, J. Y.; BRONZINO, J. D.; **Biomaterials**, Taylor & Francis Group: New York, (2007).

YANG, A I. et al. Localization of dense intracranial electrode arrays using magnetic resonance imaging. **Neuroimage**, v. 63, n. 1, p. 157-165, 2012.

YANG, J. et al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, 2006.

YOO, K. et al. Quantitative Measurements of Size-Dependent Magnetoelectric Coupling in Fe₃O₄ Nanoparticles. **Nano Letters**, 2016.

ZANELLO, L. P. et al. Bone cell proliferation on carbon nanotubes. **Nano letters**, v. 6, n. 3, p. 562-567, 2006.

ZHANG, Q.; LIPPITS, D. R.; RASTOGI, S. Dispersion and rheological aspects of SWNTs in ultrahigh molecular weight polyethylene. **Macromolecules**, v. 39, n. 2, p. 658-666, 2006.

ZHU X. **Structures and phases of ferroelectric polymers**. U.S.A: Slideshare, 2016. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/XiaojingZhu/brief-introduction-59656821>>. Acesso em Jan. 2020.