



Universidade Federal de Minas Gerais

***Caracterização Física Do Carbono
Pirolítico Utilizado na Produção de
Próteses Valvulares Cardíacas Mecânicas***

Dissertação de Mestrado, submetida ao
Instituto de Ciências Exatas da UFMG -
Universidade Federal de Minas Gerais

Edelma Eleto da Silva

Orientador: Luiz Orlando Ladeira

Co-orientador: José Marcos Andrade Figueiredo

Setembro/2002

Abstract

In this work we study the mechanical and microstructural properties of pyrolytic carbon (PyC) used in the fabrication of heart valves. This material has low corrosion and oxidation rates, high biocompatibility and chemical inertia. The mechanical strength was characterized by four points bending tests. Statistical analyses were performed using the Weibull theory to establish quality criteria for this biomaterial. High quality PyC is a result of a conjunction of several mechanical properties such as: high Weibull modulus, fracture stress and toughness. X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy show a nanostructured material with crystallite size around 20 to 50 nm. Scanning Electron Microscopy reveals differences in morphologies of fractured surface without relationship with mechanical properties.

In this work, we also develop new process of surface modification to improve hemocompatibility by reducing the interaction between blood-substrate. Platelet aggregation and in-vivo tests were done with great improvements of the hemocompatibility of these modified surfaces.

Resumo

Este trabalho consiste no estudo das características mecânicas e microestruturais do Carbono Pirolítico utilizado para fabricação de próteses valvulares cardíacas. O Carbono Pirolítico é conhecido por apresentar características de baixa taxa de corrosão e oxidação, alta biocompatibilidade e inércia química. Para a realização da caracterização mecânica do Carbono Pirolítico foram realizados ensaios de tensão-deformação através da técnica de flexão a quatro pontos. Vários testes de ruptura foram realizados em amostras de carbono e a probabilidade e o fator de confiança deste material a fratura analisada estatisticamente pela técnica de Weibull. Com base nas análises dos resultados concluímos que a qualidade mecânica desejada para o emprego deste material em próteses valvulares cardíacas é uma conjunção de propriedades mecânicas tais como: elevado módulo de Weibull, e altos valores da tensão de ruptura e tenacidade. Técnicas de difração de Raios – X e espectrometria Raman revelaram o tamanho dos cristalitos caracterizando carbono nano-estruturado com tamanhos 20 a 50 nm. Microscopia eletrônica de retro-espalhamento revelou diferenças morfológicas na superfície de fratura do Carbono Pirolítico mas os resultados obtidos não mostram relações com as propriedades mecânicas devido à baixa amostragem na caracterização.

Neste trabalho desenvolvemos também modificações superficiais em vários materiais visando a redução à interação sangue-substrato. Testes de hemocompatibilidade e tromboresistência tanto no carbono pirolítico quanto em uma classe bem variada de materiais foram estudados. Testes de agregação plaquetária e implante “in vivo” foram realizados com resultados significativos na redução da formação de trombos sobre tais superfícies.

Dedicatória

Dedico há vocês ...

“Houve tempos em que precisei chorar
E vocês me consolaram.
Houve tempos em que eu sorri,
E vocês sorriram comigo.
Houve tempos em que briguei e questioneei,
E vocês me apoiaram.
Houve tempos em que sonhei,
Lutei, acreditei e vivi intensamente muitas emoções.
E vocês estiveram ao meu lado, enfrentando todos os obstáculos,
Acreditando em mim e em meus ideais.
Houve tempos em que me senti sozinho,
Mas como um presente maravilhoso de Deus,
Vocês se fizeram presentes em minha vida,
Com o jeito especial e a amizade verdadeira
Hoje, sei, não mais estou só, porque tenho Vocês
E consciência para buscar no interior de mim mesma
A resposta e a força para encontrar a saída”.

Dedico há vocês ...

Mamãe,

Papai,

Patricia,

Aline,

André...

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Luiz Orlando, meu Orientador, por ter me concedido a oportunidade de realizar junto a ele este trabalho e a todos que me auxiliaram na sua realização.

Ao professor José Marcos e seus alunos Robson e Christian (recobrimento superficial e recursos computacionais),

Ao Professor Marcos Pimenta e seus alunos Cristiano e Luis Gustavo (Ramam)

Ao Professor Abá e seus bolsistas Willian e Ney (SEM).

Ao Alexandre e o Jorge (Raios-X).

Ao Remo (auxilio em programação).

Aos Médicos, Dr.Quintão e Marco Aurélio (Material hospitalar)

À Labcor na pessoa do Dr. Ivan Casagrande pelo implante in-vivo.

À FAPEMIG – FIEMG e a TRI-Tecnologies Ltda

Mensagem

“Não há homens, por mais sábios que sejam, que na sua juventude não tenham pronunciado palavras ou feito atos cuja memória desejariam ver apagada ou abolida. Mas não devem eles lamentar esses atos, pois só se chega ao conhecimento vivendo a experiência de atos agradáveis e desagradáveis. Na estrada de nossas vidas, não receberemos a sabedoria de outrem, mas por nossas determinações e sacrifícios, pois só assim os conhecimentos obtidos se tornarão perduráveis e eternos...”.

M. Proust

Figuras

Figura 1 - Válvula cardíaca natural da região mitral onde a abertura está indicada por setas negras.	16
Figura 2 - Diagrama esquemático do coração	17
Figura 3 - a) próteses de bola b) próteses valvulares de disco	19
Figura 4 - Estrutura cristalina do diamante na qual, cada átomo de Carbono está ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono em coordenação tetraédrica conhecida como hibridização sp^3 .	22
Figura 5 - Estrutura lamelar do grafite com os átomos de carbono ligados covalentemente de modo planar na hibridização sp^2 com uma fraca ligação entre planos. Esta estrutura reflete uma grande anisotropia deste material com relação a suas propriedades mecânicas.	23
Figura 6 - Fibra de Carbono. Estrutura gráfitica com enrolamento dos planos hexagonais em torno de um eixo.	23
Figura 7 - Fullerenos. Moléculas que formam uma estrutura esférica com 60 ou 70 átomos de Carbono	24
Figura 8 - Nanotubos. Estruturas cilíndricas com átomos de Carbono ligados na hibridização sp^2 .	24
Figura 9 - Carbono poroso. Estrutura gráfitica com grande desordem estrutural.	24
Figura 10 - Negro de fumo (carbon black), Partículas formadas por folhas concêntricas de grafite.	24
Figura 11 - Carbono vítreo. Estrutura formada por pirólise lenta de resinas fenólicas	25
Figura 12 - Carbono Pirolítico. Estrutura metaestável com características turbostráticas onde os cristalitos hexagonais possuem uma grande desordem orientacional e translacional possuindo ligações entre planos do tipo covalente. Estes materiais, devido a esta desordem, possuem excelentes propriedades mecânicas.	25

Figura 13 – Carbono pirolítico produzido com temperatura muito elevada causando má cristalização	27
Figura 14 – Próteses Válvulares fraturadas no folheto.	28
Figura 15 - Fluxo de gases em um reator CVD	31
Figura 16 - Esquema da câmara de deposição química na fase vapor por filamento quente	32
Figura 17 - Modelo de fratura de Griffith	41
Figura 18 - Diagrama representando os mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman. Esta figura mostra que no caso do espalhamento Rayleigh existe conservação de momento e energia, caracterizando o espalhamento como elástico. Já no caso espalhamento Raman a energia do fóton incidente e espalhado não são iguais, caracterizando este espalhamento como inelástico.	47
Figura 19 - Movimento dos átomos de carbono nos modos vibracionais da banda G.	48
Figura 20 - Espectrômetro Raman de monocromador triplo mostrado de forma esquemática a) configuração ótica da porta de entrada b) monocromador de tripla passagem c) configuração da porta de saída	50
Figura 21 - Esquema do microscópio eletrônico de retro-espalhamento SEM	51
Figura 22 - Detector de imagens mostrando como a) o feixe de elétrons atinge a amostra e é convertido em imagem b) o feixe de elétrons atinge a amostra	52
Figura 23 - Representa a via comum da coagulação do sangue, à partir da ativação do fator X.	56
Figura 24 - Representa a via intrínseca da coagulação do sangue à partir da ativação pelo fator XII	56
Figura 25 - Via extrínseca da coagulação do sangue à partir da estimulação pela tromboplastina	57
Figura 26- Gráfico de compatibilidade em sistemas biológicos[39]	58
Figura 27 - Ângulos de molhadura mostrando uma seqüência de	

superfícies partindo da superfície mais hidrofóbica para a superfície mais hidrofílica	62
Figura 28 - Esquema do equipamento de flexão a quatro pontos mostrando como a) a amostra é arranjada entre os quatro apoios. b) como estas pontas estão arranjadas espacialmente	65
Figura 29 - Equipamento para ensaio mecânico do carbono pirolítico na configuração de flexão a quatro pontos.	66
Figura 30 - Diagrama ordenado de tensão de ruptura por seqüência de ensaios: a) amostras brasileiras b) amostras importadas.	68
Figura 31 - - Curvas de Weibull: gráficos de $\ln(\ln(1-P)^{-1}) \times \ln \sigma$ para as amostras a) brasileiras b) importadas	69
Figura 32 - Gráfico de tensão x deformação para o carbono pirolítico obtido através do ensaio de flexão a quatro pontos com modulo de elasticidade de 23,57 Gpa e grande valor de modulo de Weibull.	71
Figura 33 - Gráfico de tensão x deformação para o carbono pirolítico obtido através do ensaio de flexão a quatro pontos com modulo de elasticidade de 23,24 Gpa e pequeno valor de modulo de Weibull.	72
Figura 34 - Gráfico indicando a dispersão da tenacidade do carbono pirolítico fraturados pelo teste de tensão a quatro pontos.	73
Figura 35 - Diagrama mostrando as classes de tenacidade do carbono pirolítico que se diferenciam de acordo com valores do módulo de Weibull e a tenacidade.	75
Figura 36 - Mostra a posição das linhas de difração para o Carbono Pirolítico além disto observa-se linhas relativas a precipitados de C4B.	76
Figura 37 - Diagrama de difração de raio-x do Carbono Pirolítico com tensão de ruptura de 117.31 Gpa e 170.21 Gpa respectivamente.	78
Figura 38 - Espectro de espalhamento Raman mostrando a banda D de desordem centrada em 1358 cm-1 e a banda G da estrutura grafítica centrada em 1575 cm-1. Sendo a fig40a representativa de amostras com parâmetro de Weibull pequeno ($m = 2.9$) e a fig41b representando	

amostras com parâmetro de Weibull grandes ($m = 5.8$).	82
Figura 39 - Gráfico mostrando a comparação entre diferentes amostras revelando uma dispersão do tamanho dos cristalitos de carbono.	83
Figura 40 - Superfícies típicas de fratura do carbono pirolítico em amostras brasileiras com baixo valor do módulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação	85
Figura 41 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra importada com baixo valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação	85
Figura 42 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra brasileira com elevado valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação	86
Figura 43 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra importada com elevado valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação	86
Figura 44 - histograma de escuros da fotografia extraída por microscopia eletrônica mostrando uma distribuição bi-modal de intensidade de sombras	87
Figura 45 - Mapeamento químico de distribuição elementar de boro em amostras de carbono pirolítico por micro-sonda eletrônica.	89
Figura 46 - Mapeamento químico de distribuição elementar de boro e carbono em amostras de carbono pirolítico por micro-sonda eletrônica.	90
Figura 47 - Mapeamento de relevo do carbono pirolítico por microscopia eletrônica de retro-espalhamento detectando eletros secundários.	91
Figura 48 - Equipamento experimental para determinação da tensão superficial pelo método da gota.	97
Figura 49 - Perfis de molhadura de água sobre várias superfícies as imagens do lado direito são referentes a superfícies modificadas e as do lado esquerdo sem modificação superficial onde a)- é superfície de aço inoxidável, b)-é superfície de carbono pirolítico e c)- é superfície de acrílico	99

Figura 50 - Gráfico de Zigman - em a) vários volumes de líquido no Carbono Pirolítico	100
Figura 51 - Gráfico de Zigman - em b) vários volumes de líquido no Carbono Pirolítico modificado	101
Figura 52 - Gráficos para comparação entre tensão superficial entre Carbono Pirolítico e Carbono Pirolítico modificado por silano com volumes constantes.	102
Figura 53 - Regressão linear da tensão superficial do carbono pirolítico para a obtenção da energia interfacial crítica da superfície.	103
Figura 54 - Comparação entre o numero de plaquetas aderidas na superfície de Carbono Pirolítico e no Carbono Pirolítico com superfície hidrofóbica.	105
Figura 55 - comparação entre o numero de plaquetas aderidas na superfície de Carbono Pirolítico com superfície hidrofílica e com superfície hidrofóbica.	106
Figura 56 - 1) Botão de carbono pirolítico sem modificação superficial para implante coberto por trombos, 2) Botão de carbono pirolítico com modificação superficial para implante coberto por trombos	107
Figura 57 - Fotografia mostrando o posicionamento dos botões na veia cava da ovelha durante o implante.	108

Tabelas

Tabela 1 - Resultados Experimentais de Flexão a quatro pontos de algumas das amostras representativas usadas em outras técnicas de caracterização.	66
Tabela 2 - Parâmetros de Weibull para o Carbono Pirolítico	70
Tabela 3 - Picos de difração de raio-x para o Carbono Pirolítico:	77
Tabela 4 - Parâmetros da célula hexagonal e a razão hexagonal	78
Tabela 5 - Força de ruptura (N), tamanho do cristalito e distância entre eles	79
Tabela 6 - Alargamento de linha no Carbono Pirolítico por difração de raio-x	80
Tabela 7 - Intensidades dos picos de difração de raio-x no Carbono Pirolítico	80
Tabela 8 - mostra a razão entre a intensidade das bandas D e G e o tamanho dos cristalitos para varias amostras com diferentes tensões de ruptura.	83
Tabela 9 - Valores relativos à intensidade de sombras da região de fratura do carbono pirolítico	87
Tabela 10 - Tensão superficial de alguns líquidos a 20 oC [10]	98
Tabela 11 - Ângulo de molhagem por água em algumas superfícies com e sem tratamento.	100
Tabela 12 - Valores da tensão superficial do Carbono Pirolítico e do Carbono Pirolítico modificado por silano	104
Tabela 13 - Contagem de plaquetas nas amostras de Carbono Pirolítico.	105

Índice

Abstract	2
Resumo	3
Dedicatória	4
Agradecimentos	5
Mensagem	6
Figuras	7
Tabelas	12
Índice	13
Introdução	15
Um apanhado histórico da cirurgia cardíaca	15
Nosso Trabalho	20
O Carbono: formas de equilíbrio e metaestáveis	22
O Carbono Pirolítico	26
Processos de Síntese e Crescimento de Materiais à Base de Carbono	29
Produção de Carbono Pirolítico Isotrópico para Utilização em válvulas Cardíacas.	30
Técnicas Experimentais.	34
Estatística de Weibull [18]	34
Difração de Raios-X	43
Espectroscopia Raman	46
Microscopia Eletrônica de Retro-espalhamento- SEM	50
Cascata da Coagulação do sangue	53
Interação entre meios	58
Método de Zisman	62
Resultados experimentais	64
Teste de resistência pelo método a quatro pontos e Estatística de Weibull	64
Difração de Raios-X	75

Espectroscopia Raman	81
Análise do Carbono Pirolítico por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Micro-sonda Eletrônica	84
Resultados experimentais de modificação superficial e interação sangue-substrato	92
Preparação de Amostras para Estudos Microestruturais através de polimento[5]	92
Limpeza das Amostras	96
Ângulo de contato entre substratos e líquidos	97
Método de Zisman	100
Adesão plaquetária	104
Conclusão	109
Referências Bibliográficas	111

Introdução

Um apanhado histórico da cirurgia cardíaca

A primeira cirurgia cardíaca realizada com sucesso, aconteceu em 2 de setembro de 1952, quando o Dr. F. John Lewis corrigiu uma comunicação interatrial de 2cm de diâmetro, sob visão direta, com interrupção do fluxo nas cavas e hipotermia corporal moderada (26°C), no Hospital da Universidade de Minnesota (EUA). Também nesta universidade foram orientados, pelo Dr. W. Lillehei, os pioneiros da cirurgia cardíaca brasileira, com destaque para os Drs. Euryclides de Jesus Zerbini, Delmont Bittencourt, André Esteves Lima, Hugo Felipozzi e Domingos Junqueira de Moraes, que aqui no Brasil difundiram conhecimentos, formaram escolas e fizeram da cirurgia cardíaca um marco da viabilidade em nosso país. A experiência com transplante cardíaco em humanos teve início em 3 de dezembro de 1967, com a realização do primeiro transplante cardíaco por Christian Barnard na África do Sul. No Brasil, o professor Euryclides de Jesus Zerbini realizou o primeiro transplante no dia 26 de maio de 1968.[1]

Desde as primeiras trocas de válvulas naturais cardíacas por próteses mecânicas, realizadas por Harken, Starr e Edwards, em 1960, a história natural das valvopatias foi literalmente modificada e muitos avanços foram feitos no campo das próteses valvulares[2]. A

Figura 1 mostra uma válvula natural. A importância deste avanço clínico vem desenvolvendo vastas experiências no manuseio dos pacientes portadores de próteses valvulares. A avaliação da função das próteses valvulares deve ser feita por meio da história clínica e do exame físico do

paciente. E a partir disso, pelo uso das técnicas não-invasivas e, por último, quando necessário, por meio de técnicas invasivas.

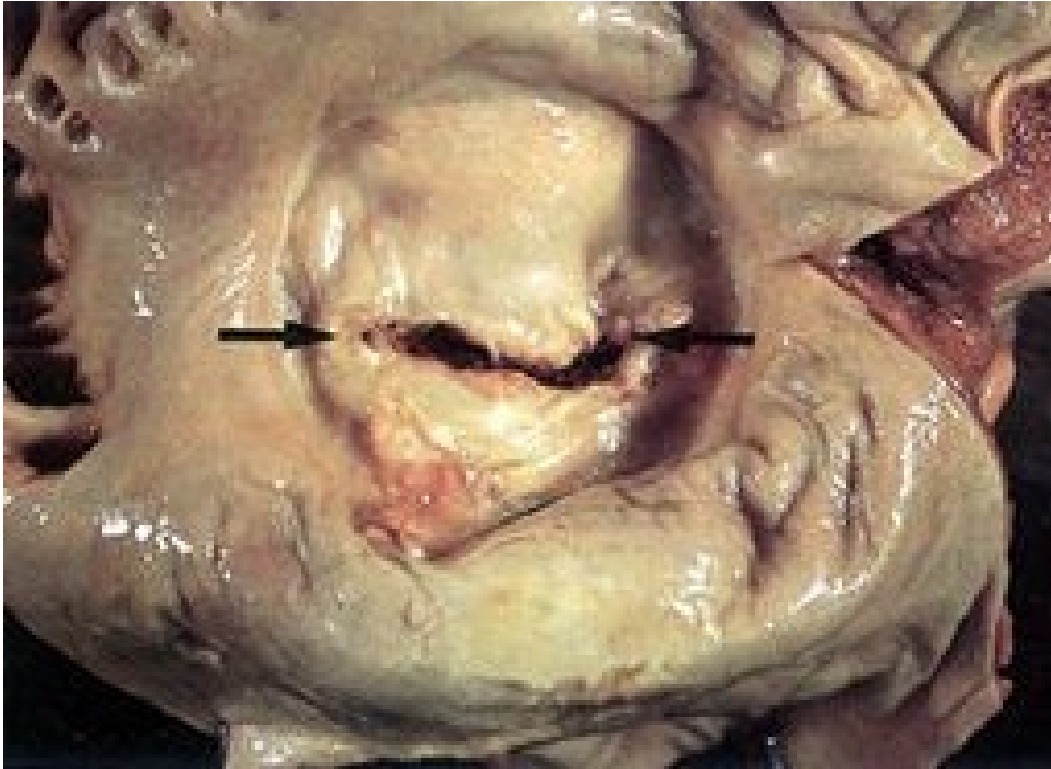


Figura 1 - Válvula cardíaca natural da região mitral onde a abertura está indicada por setas negras.

O ideal é que o médico tenha conhecimento das condições do músculo cardíaco, ilustrado pela Figura 2, e das pressões no território pulmonar, antes da indicação da troca valvular e imediatamente após a ocorrência da substituição da válvula natural por uma prótese. A intensidade dos ruídos de abertura ou fechamento das próteses, a característica dos sopros associados, ou ambos, irão depender sempre do tipo de prótese utilizada, da frequência cardíaca, do ritmo cardíaco e das condições hemodinâmicas subjacentes. [3]

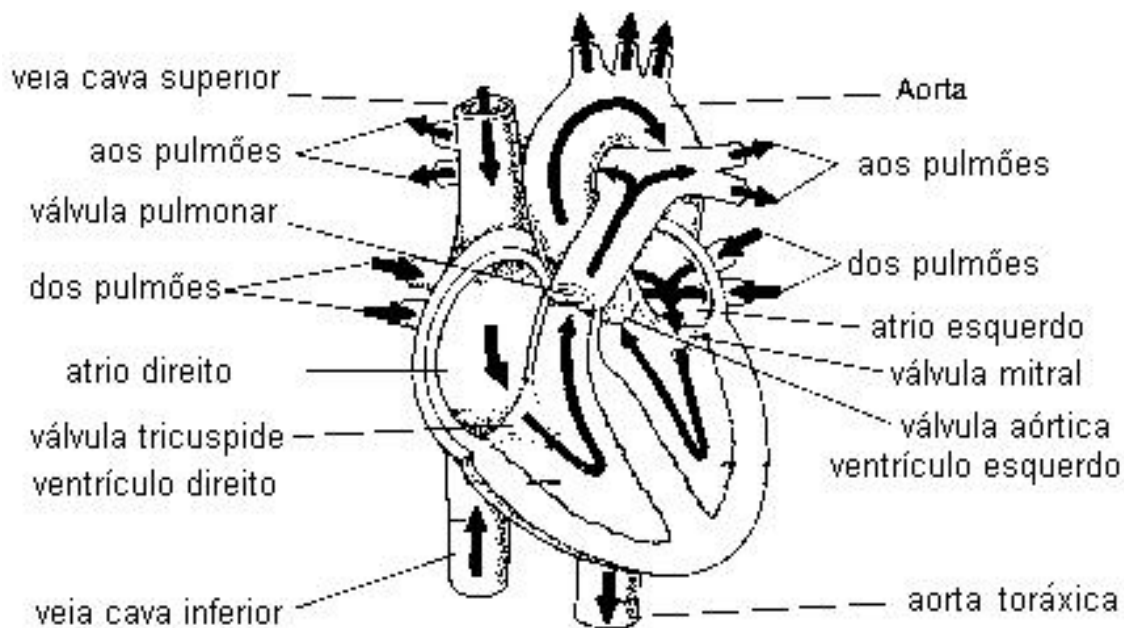


Figura 2 – Diagrama esquemático do coração

Nas próteses de bola, com um exemplo ilustrado pela Figura 3, entre as quais a mais clássica é a de Starr-Edwards, os ruídos de abertura e fechamento são muito bem audíveis, tanto para próteses implantadas na posição mitral como na posição aórtica. Este ruído corresponde ao movimento de abertura da prótese, com a ampla movimentação da bola no interior da gaiola metálica, e, depois, ao fechamento brusco determinado pelo assentamento dessa bola sobre o anel da prótese.

Entre as próteses valvulares de disco, as monocúspides excêntricas, como as Bjork-Shiley, Lillehei-Kaster, Hall-Kaster e Medtronic-Hall, apresentam um ruído de abertura quando implantadas na posição aórtica, mas a principal característica é a forte intensidade do ruído de fechamento do disco, que pode ser audível inclusive sem o auxílio do estetoscópio. A diminuição da intensidade desse ruído de fechamento da prótese aórtica pode indicar anormalidade de fechamento decorrente de modificações na mobilidade do disco. Isso pode ser provocado, por exemplo, pela formação de trombo ou pela presença de baixo débito cardíaco. Em posição mitral, as

próteses de disco costumam apresentar ruído de abertura de pouca intensidade. O intenso som de fechamento da prótese mitral, porém, é audível no ápice cardíaco, a menos que exista bloqueio atrioventricular de primeiro grau ou disfunção ventricular esquerda.[3]

Quanto à prótese de duplo disco, ilustrada pela Figura 2, a prótese St. Jude apresenta dados auscultatórios muito similares àqueles encontrados nas próteses de disco único; os ruídos, porém, são menos intensos. Em posição aórtica, pode ser audível pequeno ruído de abertura; no entanto, o fechamento da prótese é marcado por som metálico de alta frequência e intenso. Quando implantadas na posição mitral, pode ser audível discreto ruído em pacientes com próteses St. Jude normo-funcionantes, que, provavelmente, representa a turbulência do fluxo através dos três orifícios separados da prótese. [Figura 3]

Entre as biopróteses, existem a prótese de Hancock, a de Carpentier-Edwards e a de Lonesco-Shiley, Labcor, Biocor, onde os ruídos esteto-acústicos podem ser indistinguíveis daqueles da válvula natural [6]. Na posição aórtica, freqüentemente está presente sopro de ejeção de alta frequência, localizado no foco aórtico e irradiado para o pescoço; porém, a presença de sopro diastólico deve ser considerada anormal. Nas biopróteses em posição mitral, o ruído de abertura da prótese pode ser detectado no exame em aproximadamente metade dos pacientes, e é mais audível em foco mitral. Sopro diastólico apical tem sido encontrado em metade dos pacientes, e deve estar relacionado à turbulência de fluxo ou ao gradiente causado por um pequeno orifício da prótese, ou pelas hastas prostrusas das biopróteses dentro da cavidade ventricular esquerda.



Figura 3 - a) próteses de bola b) próteses valvulares de disco

Entre as causas de mau funcionamento das próteses valvulares, destacam-se:

- regurgitação perivalvar;
- Abertura espontânea das próteses valvulares na área de sutura;
- endocardite infecciosa;
- mau funcionamento mecânico;
- formação de trombo ou crescimento de tecido fibroso no anel da prótese;

Todo paciente portador de prótese mecânica requer uma terapêutica anticoagulante[7], um novo risco lhe é imposto, tanto pela possibilidade de sangramentos como pelo fato de uma anticoagulação ineficaz permitir que ocorra a trombose. Ainda no campo da anticoagulação dos portadores de próteses valvulares, deve-se ter sempre em mente o problema da mulher na idade fértil, o que obriga o médico a orientar sua paciente para os riscos da utilização de anticoagulantes como a warfarina, especialmente no primeiro trimestre da gravidez. Todo cardiologista deve ter conhecimento das complicações materno-fetais que podem ser desencadeadas pelo uso dos anticoagulantes. Dessa forma, uma vez detectada a gravidez, a warfarina

deverá ser suspensa durante o primeiro trimestre da gravidez, sendo substituída pela heparina. Deve-se retornar ao uso da anticoagulação oral a partir do início do segundo trimestre da gravidez, suspendendo-se novamente a medicação oral e reutilizando a heparina na época mais próxima ao parto.

Entre os fatores inerentes ao paciente, a idade é de suma importância na seleção da prótese, principalmente quando está em jogo a durabilidade destes dispositivos, lembrando que as biopróteses têm uma durabilidade muito inferior às mecânicas[2].

Por esta razão a prótese ideal deve ser não-obstrutiva, não-trombogênica e com durabilidade teoricamente ilimitada o que ainda tende a ser uma realidade e, por isso, este trabalho tem como objetivo fazer a caracterização física e mecânica do Carbono Piro-lítico utilizado para a fabricação destas próteses valvulares visando a melhoria do produto e dos aspectos que o envolvem.

Nosso Trabalho

Na primeira parte deste trabalho, enfocamos algumas características do elemento Carbono e das estruturas por ele formado, principalmente da estrutura turbostrática que identifica o Carbono Piro-lítico. O Carbono Piro-lítico é constituído unicamente de átomos de Carbono ligados covalentemente. É um material nanoestruturado de excelentes propriedades mecânicas para aplicações em implantes cardíacos [15]. Por ser um material frágil é muito importante o conhecimento de suas propriedades mecânicas.

Com o propósito de caracterizar fisicamente o Carbono Piro-lítico usamos técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-x e microscopias de retro-espalhamento e de micro-sonda eletrônica.

A espectroscopia Raman foi utilizada para medir o tamanho dos cristalitos de carbono. A técnica de difração de raios-X foi utilizada para medir a distância interplanar entre os cristalitos a dimensão dos mesmos. Além disto, a microscopia eletrônica foi utilizada para verificar a distribuição

de boro, pois este elemento se liga ao carbono gerando precipitados de C_4B e observar a microestrutura, enfocando aspectos ligados a defeitos gerados na deposição e a morfologia da superfície de fratura deste material.

Caracterizamos também o Carbono Pirolítico através de ensaios flexão x deformação pelo método de quatro pontos para medir propriedades como: módulo de elasticidade, tensão de ruptura e tenacidade. Utilizamos também uma análise estatística conhecida como estatística de Weibull para caracterizar e medir a probabilidade deste material fraturar quando submetido a tensões abaixo do limite de ruptura. Esta estatística é importante para avaliar a qualidade de materiais cujo comportamento é do tipo cerâmico, que é o caso do Carbono Pirolítico.

Neste trabalho também desenvolvemos processos de modificação superficial de materiais utilizados em cardioimplantes para melhorar sua biocompatibilidade e tromboresistência. Para tal, desenvolvemos coberturas alto organizadas de moléculas orgânicas sobre estas superfícies cuja interação sangue-substrato foram estudadas.

O estudo desta modificação superficial foi realizado através de testes de hemocompatibilidade como a adesão plaquetária e formação de trombos, além da verificação do ângulo de molhadura que é de essencial importância na interação entre o biomaterial e o sangue circulante.

O Carbono: formas de equilíbrio e metaestáveis

O Carbono é um elemento químico da coluna IV da tabela periódica encontrado na natureza ligado principalmente a outros elementos tais como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio formando a estrutura de todos os compostos orgânicos. O Carbono possui duas fases de equilíbrio que são: a grafite e o diamante. Além disto, pode ser encontrado sob outras formas metaestáveis e com grande variabilidade morfológica, tais como: carvão, hulha, fibras de carbono, filmes de carbono, carbono pirolítico, fulerenos C60 e C70, nanotubos, óxidos, hidrocarbonetos, negro de fumo, Carbono vítreo, Carbono amorfo, etc. [19]-[24]. Algumas destas formas estão ilustradas pelas figuras abaixo identificáveis pela Figura 4- Figura 12.

O Carbono é um componente primário da matéria viva. Ele difere dos outros elementos pelo fato de formar mais compostos que todos os outros elementos juntos, uma vez que estes formam, conhecidos, 40 mil compostos e o Carbono forma aproximadamente 400 mil, tendo a capacidade de formar cadeias e anéis.

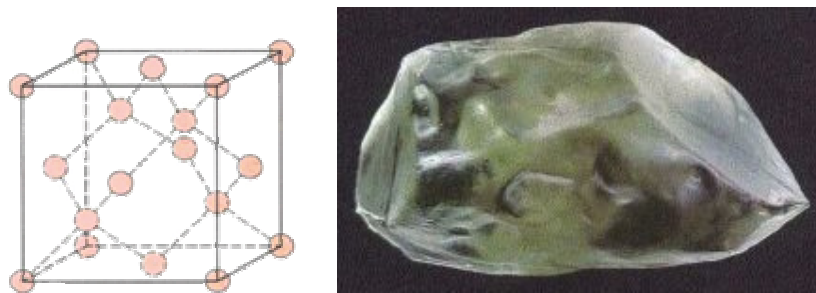


Figura 4 - Estrutura cristalina do diamante na qual, cada átomo de Carbono está ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono em coordenação tetraédrica conhecida como hibridização sp^3 .

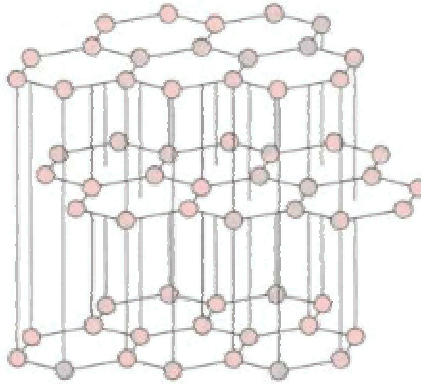


Figura 5 - Estrutura lamelar do grafite com os átomos de carbono ligados covalentemente de modo planar na hibridização sp^2 com uma fraca ligação entre planos. Esta estrutura reflete uma grande anisotropia deste material com relação a suas propriedades mecânicas.

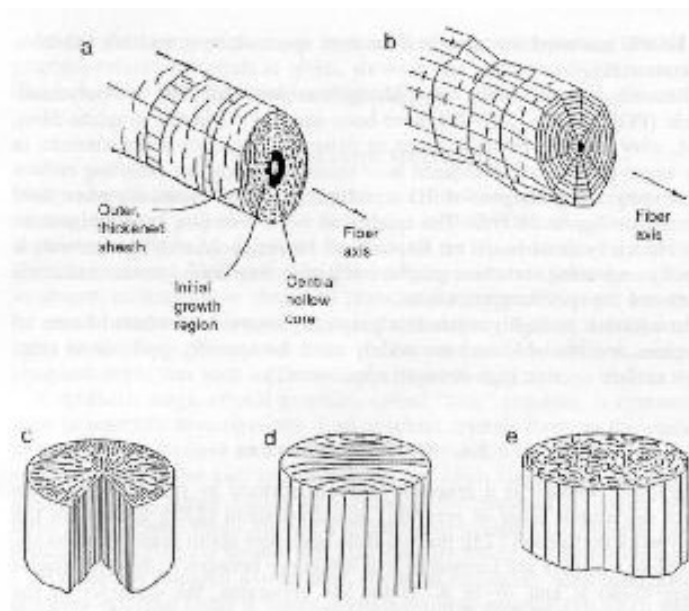


Figura 6 - Fibra de Carbono. Estrutura gráfrica com enrolamento dos planos hexagonais em torno de um eixo.

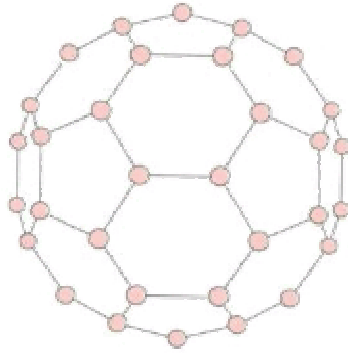


Figura 7 – Fullerenos. Moléculas que formam uma estrutura esférica com 60 ou 70 átomos de Carbono

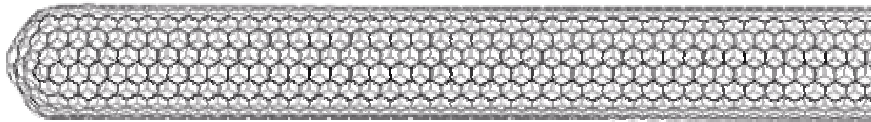


Figura 8 – Nanotubos. Estruturas cilíndricas com átomos de Carbono ligados na hibridização sp^2 .

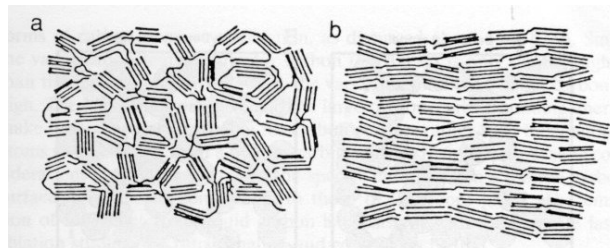


Figura 9 - Carbono poroso. Estrutura gráfica com grande desordem estrutural.

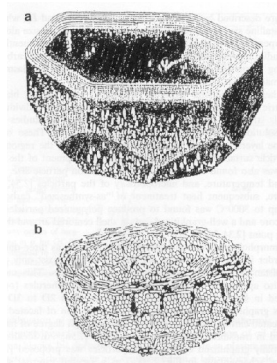


Figura 10 - Negro de fumo (*carbon black*), Partículas formadas por folhas concêntricas de grafite.

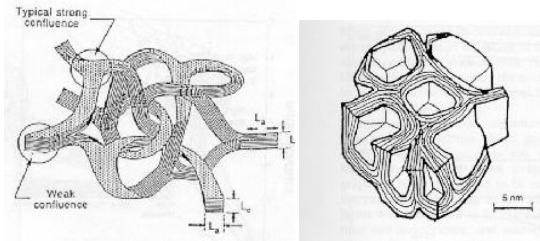


Figura 11 - Carbono vítreo. Estrutura formada por pirólise lenta de resinas fenólicas

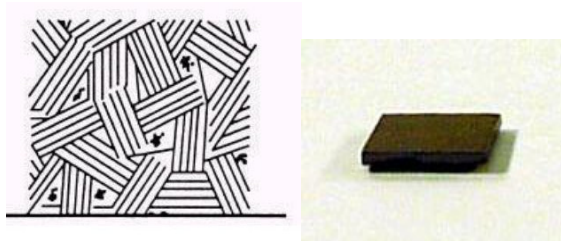
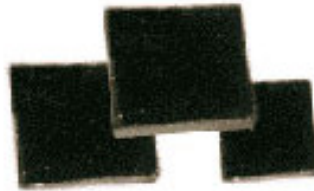


Figura 12 - Carbono Pirolítico. Estrutura metaestável com características turbostráticas onde os cristalitos hexagonais possuem uma grande desordem orientacional e translacional possuindo ligações entre planos do tipo covalente. Estes materiais, devido a esta desordem, possuem excelentes propriedades mecânicas.

Na estrutura cristalográfica da grafite os átomos do Carbono são ligados covalentemente em coordenação hexagonal, planar e empilhados de modo que os átomos em cada segunda camada sejam coincidentes com camadas ligadas por forças de Van der Waals, onde cada cristalito da grafite tem aproximadamente 0,1 milímetros no tamanho[13]. O Carbono Pirolítico é parte de uma família das estruturas do Carbono com características turbostráticas, ele tem rotações aleatórias ou deslocamentos entre as camadas de seus cristalitos os quais são geralmente muito menores do que os da grafite (em torno de 70 nm).

O Carbono Pirolítico



As estruturas de Carbono Pirolítico possuem propriedades que podem variar consideravelmente de acordo com o processo e as condições de crescimento. Em um microscópio ótico, quatro estruturas distintas foram e podem ser descritas como: colunar, granular, laminar e isotrópico. Os dois primeiros possuem uma estrutura desobstruída, com depósitos de forma colunar com grãos geralmente alongados na direção perpendicular ao plano de deposição; os depósitos granulares compreendem muitos grãos orientados em torno de um mesmo eixo. Os depósitos laminares não possuem uma estrutura identificável como grão, porém, seu nome deriva-se do fato de apresentar uma estrutura estratificada em uma seqüência de planos paralelos à superfície do substrato. Este material é conhecido como carbono pirolítico anisotrópico. Os depósitos de carbono pirolítico isotrópico não apresentam características morfológicas observáveis em microscopia ótica[53].

Neste trabalho a maior ênfase será dada aos Carbonos isotrópicos e em suas propriedades, uma vez que estes são de interesse prático na manufatura de próteses valvulares cardíacas.

O Carbono Pirolítico ilustrado pela Figura 13 apresenta uma formação dendrítica, isto é possui zonas de crescimentos não homogênea sobre o material. Esta má cristalização pode ser conseqüência de instabilidades no processo de deposição.

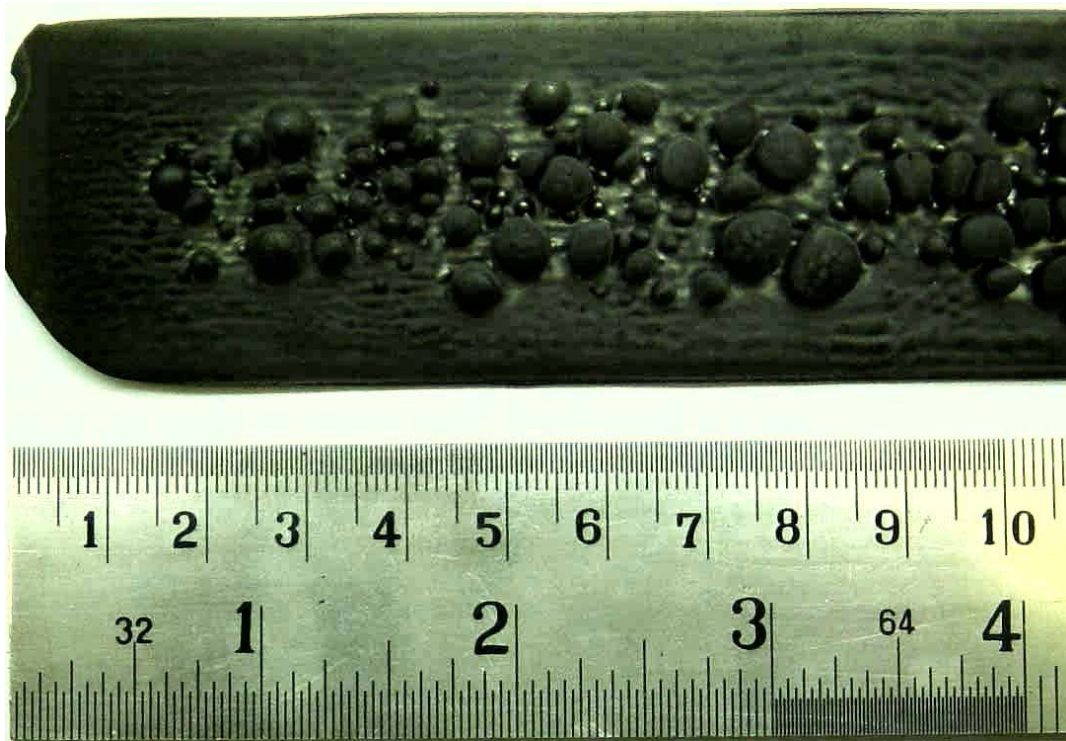


Figura 13 - Carbono Pirolítico produzido com temperatura muito elevada causando má cristalização.

A válvula cardíaca possui duas partes distintas: a base e o folheto. A base possui diâmetro próximo das válvulas naturais e é composta por um anel onde estão situados os encaixes dos folhetos. Os folhetos são folhas de carbono pirolítico que se encaixam na base e são capazes de fazer movimentos cíclicos simulando a pulsação (os movimentos) da válvula natural do músculo cardíaco.

A fragilidade das próteses valvulares deve ser observada principalmente durante a combinação do tamanho entre as bases e os folhetos, observando a tensão exercida sobre eles para que não ocorram trincas instáveis[11]. Uma pequena força deve ser suficiente para reter os encaixes das partes das próteses valvulares. Assim, para a fabricação de próteses valvulares são utilizados preferencialmente materiais com elevada resistência à fratura. Quaisquer danos em um folheto valvular implantado

conduzem à morte rápida do paciente implantado, freqüentemente, em menos de uma hora.

A falha mostrada na Figura 14 é uma das mais graves, já que compromete a vida dos implantados.

Na Figura 14, são mostradas algumas falhas que ocorrem em próteses valvulares cardíacas, atribuídas a desgastes causados pelas cargas cíclicas dos mais de 38 milhões de batimentos cardíacos por o ano.

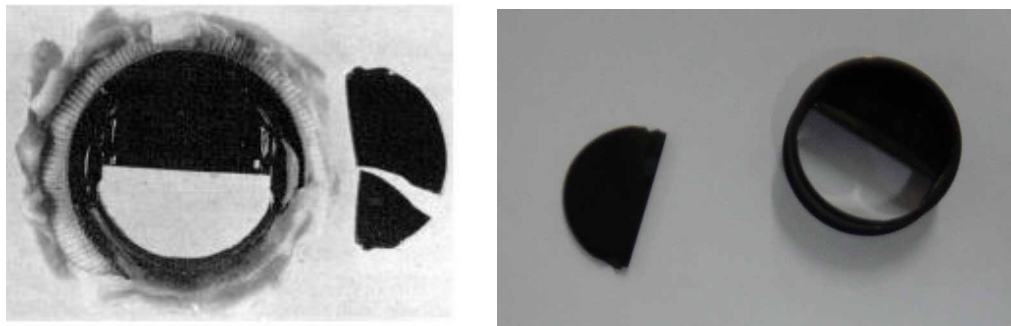


Figura 14 - Próteses valvulares fraturadas no folheto.

O Carbono Pirolítico é utilizado para próteses de válvula cardíacas por causa de sua alta biocompatibilidade, uma vez que a compatibilidade com sangue é essencial. Ao contrário das reações do tecido, os implantes desenvolvem rapidamente as reações de rejeição no sangue na maioria dos materiais implantados e ativam rapidamente o mecanismo de coagulação sanguínea e conseqüentemente a trombose.

Como maior vantagem, o Carbono Pirolítico minimiza estes efeitos e causa poucos danos ao sangue sendo considerado o melhor material utilizado para próteses valvulares cardíacas.

Além da biocompatibilidade, o Carbono Pirolítico tem grande durabilidade e resistência a desgastes.

Processos de Síntese e Crescimento de Materiais à Base de Carbono

O Carbono Pirolítico é uma forma do Carbono relativamente pura, que possui superfície microscopicamente lisa e tem característica completamente apolar. A superfície de Carbono Pirolítico pode ser observada através de microscopia eletrônica de retro-espalhamento sendo possível obter a morfologia de superfícies de fraturas [12].

Os materiais carbonosos têm sua produção e consumo nos países industrialmente desenvolvidos e são comparáveis à produção de todos os metais. A tecnologia da produção de materiais de grafite foi desenvolvida há mais de 100 anos por A. Buckmaster (1878-1880) na Rússia e por E. Acheson e G. Kastner nos EUA (1887-1893). Outros materiais carbonosos avançados apareceram em 1958 - começo dos anos 60 e possuem uma matriz de grafite ou de carbono reforçado por fibras do Carbono sendo denominados materiais compósitos carbono-carbono. Comparando estes últimos materiais com materiais de grafite, estes possuem melhores propriedades mecânicas e grande resistência a choques térmicos e elevadas temperaturas. Os materiais de grafite são utilizados em indústrias metalúrgicas, indústrias químicas e engenharia.

A maioria dos materiais carbonosos é produzida por tecnologias de fases líquidas, ou seja, por deshidrogenação lenta de hidrocarbonetos de longas cadeias, similares às tecnologias de materiais tradicionais de grafite. A principal desvantagem deste processo de manufatura de materiais carbonosos está no fato de que ele necessita de um longo período de tempo para sua finalização.

Os métodos de deposição da fase gasosa [29], tais como deposição química da fase vapor em baixas (< 10 torr) e altas pressões (> 100 torr) LPCVD e APCVD, utilizam como precursores de Carbono gases hidrocarbonetos leves em altas temperaturas (> 1440°C). Estes processos na

fase vapor geram estruturas metaestáveis de Carbono, tais como: poeiras nanoscópicas de Carbono conhecidas como negro fumo, Carbono Pirolítico e fulerenos.

Nos últimos 30 anos, houve um grande desenvolvimento de pesquisa e tecnologia de processos de deposição química da fase vapor, gerando materiais de alto desempenho termomecânico com um grande controle microestrutural. Os maiores avanços nesta área ocorreram principalmente em relação às indústrias de alta tecnologia. Os pioneiros destes avanços foram a Rússia e os EUA com o desenvolvimento de tecnologias na área espacial, usado na cobertura interna de motores de foguetes e no enriquecimento de combustível nuclear .

Produção de Carbono Pirolítico Isotrópico para Utilização em próteses valvulares Cardíacas.

A produção do Carbono Pirolítico pode ser obtida por processos de deposição química da fase vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*).

O depósito de filmes através da câmara CVD ocorre de três formas distintas que são o processo controlado por equilíbrio, difusão ou reações cinéticas, e eles se diferem pelo evento mais longo em cada passo do processo[55].

O processo de controle por equilíbrio ocorre quando a interação entre o substrato e os gases a serem difundidos é o evento mais lento que os demais passos do processo, isto é, quando as concentrações sobre a superfície estão muito perto dos valores de equilíbrio.

O processo de controle por difusão ocorre quando há lenta adsorção dos reagentes sobre o substrato. O processo de deposição implica na transferência de reagentes entre o fluxo principal de gases e o substrato, e ocorre por difusão ou convecção devido ao gradiente de concentração entre a

zona do depósito e a superfície. A taxa de crescimento do depósito varia linearmente com fluxo total de gases e é a etapa mais lenta do processo CVD como ilustrada na Figura 15.

O processo de deposição pode ser também obtido por controle cinético ou químico. Este modo de crescimento é predominante quando a adsorção de reagentes, incorporação de espécies ao depósito e desorção de produtos de reação são as etapas mais lentas do processo, neste caso a taxa de crescimento independente do fluxo total de gases.

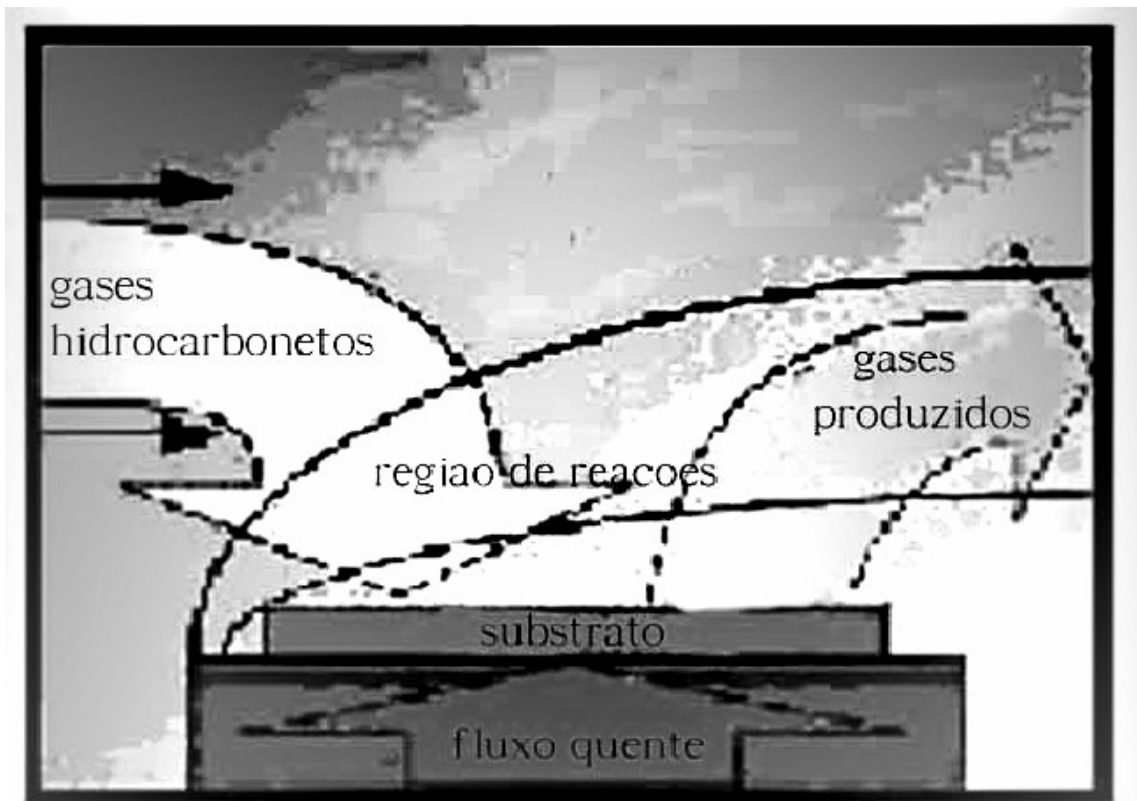


Figura 15 - Fluxo de gases em um reator CVD

O processo de deposição CVD de Carbono opera principalmente no modo de crescimento obtido por controle químico. Possivelmente, a taxa de crescimento não é significativamente alterada por pequenas variações no

fluxo total de gases. Porém a variação do fluxo de cada componente da mistura gasosa empregada pode causar graves defeitos estruturais de formação, como nucleação homogênea de carbono na fase vapor, devido a flutuações acima do limite de saturação. Este efeito induz a formação de Carbono na fase vapor e muda drasticamente o regime de deposição. A Figura 16 ilustra por esquema o reator CVD onde são produzidas próteses valvulares cardíacas de Carbono Pirolítico.

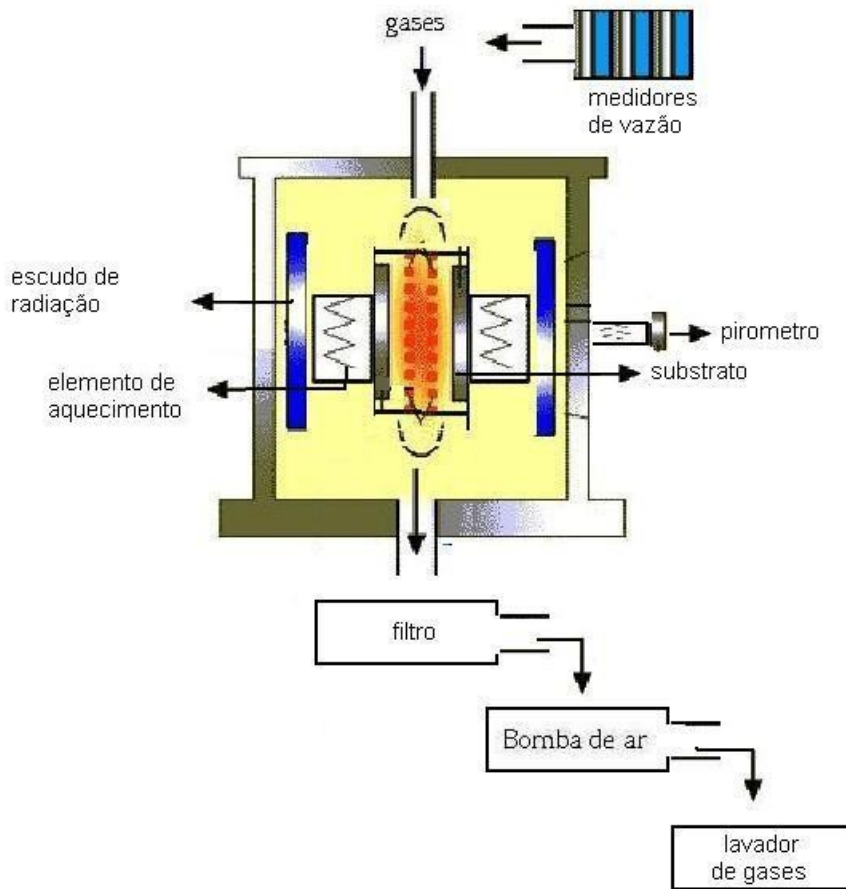


Figura 16 - Esquema da câmara de deposição química na fase vapor por filamento quente

O Carbono Pirolítico é depositado em superfícies de grafite por pirólise de vários gases hidrocarbonetos.[29] O processo de deposição

química da fase vapor de Carbono é um processo baseado na decomposição química de hidrocarbonetos leves em baixas pressões e altas temperaturas. O Carbono gerado na fase vapor é depositado em substratos de grafite posicionados no interior da câmara de reação e esta transferência de Carbono é catalisada pela presença de Boro. A qualidade e morfologia do depósito de Carbono e suas propriedades mecânicas são dependentes de vários parâmetros de processo, os quais serão explicitados a seguir.

As flutuações nos parâmetros de controle do processo de curto e longo tempo podem gerar alterações microestruturais no depósito de Carbono, influenciando suas propriedades mecânicas. Os principais parâmetros do processo onde as flutuações afetam as propriedades do depósito de Carbono são: temperatura, pressão e fluxo de gases do processo.

Inicialmente o Carbono Pirolítico possui uma característica diferenciada em relação aos materiais cerâmicos convencionais por apresentar um desgaste pequeno. Entretanto, este material apresenta, ainda que baixa, uma possível geração de micro-trincas resultantes de fadiga por carga cíclica ou geradas no processo de deposição.

Embora o Carbono Pirolítico tenha biocompatibilidade ideal, suas propriedades mecânicas são pouco satisfatórias para uma aplicação estrutural crítica, tal como uma válvula mecânica cardíaca.

Técnicas Experimentais.

Estatística de Weibull [18]

A estatística de Weibull é utilizada em análise de materiais frágeis para indicar e quantificar possíveis falhas nos materiais que são agentes potenciais na formação de trincas e fraturas. Estes testes podem indicar características das falhas através de ensaios tensão x deformação do material. Todo material cerâmico possui uma distribuição estatística na sua tensão de ruptura[37]. A dispersão estatística na tensão de ruptura está relacionada com a dispersão das falhas no material. A análise de Weibull é um método analítico que emprega o conceito de falha de modo a expressar uma probabilidade de risco de ruptura do material em condições de trabalho abaixo do limite de ruptura[14].

Seja P a probabilidade de que uma fratura ocorra antes da tensão de ruptura σ ser alcançada por uma amostra de volume unitário. Então a probabilidade S de que esta amostra sobreviva sem fraturar na tensão σ é $(1-P)$. Da mesma maneira a probabilidade que um segundo elemento de volume sobreviva a tensão σ é também $(1-P)$. Deste modo, a probabilidade P_2 de que os dois elementos sobrevivam a tensão σ é o produto das probabilidades de cada evento ocorrer separadamente. Isto é:

$$(1 - P_2) = (1 - P)(1 - P) = (1 - P)^2$$

onde P_2 é a probabilidade de fratura do elemento duplo.

Supondo que um material é um contínuo de elementos de volumes unitários, a probabilidade P_v de uma fratura ocorrer quando sujeita a uma tensão σ é definida por:

$$(1 - P_v) = (1 - P)^v . \text{ Ou}$$

$$\ln(1 - P_v) = v \ln(1 - P)$$

Weibull define o risco de ruptura como:

$$R = -v \ln(1 - P)$$

combinando as duas últimas as equações, a probabilidade de fratura é:

$$P_v = 1 - e^{-R}$$

Se considerarmos agora um corpo de forma e distribuição de tensões arbitrárias. Cada elemento de volume terá um risco de ruptura descrito por:

$$dR = -\ln(1 - P)dV$$

Onde dR é proporcional ao volume e a quantidade $(1 - P)$, que está ligado a uma distribuição aleatória de falhas como uma função somente do estado de tensão.

Se usarmos $f(\sigma) = -\ln(1 - P)$ e integrarmos a equação acima, o risco de ruptura será definida por:

$$R = \int_v f(\sigma)dv$$

Incluindo esta definição de R na expressão da probabilidade de fratura temos

$$P_v = 1 - e^{-\int_v f(\sigma) dV}$$

A tensão média para fraturas σ_m , é definida pelo primeiro momento da distribuição em torno de $\sigma = 0$.

Da mesma maneira, a variância a^2 é equivalente ao segundo momento de distribuição em torno da média (desvio padrão), ou seja, a força média de fratura pode ser descrita por:

$$\sigma_m = \int_0^{\infty} \sigma e^{-R} d\sigma$$

e sua variância por:

$$a^2 = \int_0^{\infty} \sigma^2 e^{-R} d\sigma - \sigma_m^2$$

Estas equações descrevem fundamentalmente o comportamento de fraturas em materiais frágeis e isotrópicos. O risco de ruptura independe da direção da força, isto é, a tensão σ é unidimensional.

Weibull propôs a utilização de uma relação simples para $f(\sigma)$ que satisfaz as condições descritas acima para funções de distribuição de probabilidade. Ou seja :

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \text{ com o risco de ruptura } R = \int_v \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV$$

As falhas sobre o material provocadas pela força de tensão uniaxial são denominadas tensões de ruptura σ e são dadas pela distribuição cumulativa. Então a distribuição de fraturas sobre o material é dada por:

$$P = 1 - e^{-R} = 1 - \exp \int \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \quad \text{onde } \sigma > 0$$

Onde P é a probabilidade de fratura e σ_0 é uma tensão característica denominada tensão característica de Weibull, que varia com o tamanho do espécime e a sua geometria.

Este tipo de tratamento estatístico relaciona falhas no material com a probabilidade de ocorrer fratura.

Uma função distribuição que reflete melhor o comportamento dos materiais cerâmicos é :

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m$$

onde σ_u é valor de tensão abaixo da tensão de fratura.

Geralmente, o evento fratura é discreto, de maneira que, para estudá-los, devemos agrupá-los através de histogramas de distribuição de acordo com a tensão máxima de fratura.

Uma estimativa média de tensão que caracteriza as falhas do material pode ser uma distribuição bi-modal. A associando um limite confiável é dado pelas estimativas do módulo de Weibull[34].

Experimentos de tensão-flexão são comumente usados para estudos do comportamento mecânico de cerâmicas avançadas. Os valores das tensões observadas dependem do tamanho da amostra e de sua geometria.

Inicialmente não é certo se associar à estimativa de parâmetros com um número não-significativo de amostras, uma vez que o maior número de testes traz maior confiança nas estimativas de parâmetros. Conseqüentemente a precisão requerida para o resultado do parâmetro estimado depende do número de amostras.

Esta prática permite caracterizar o risco fratura pela distribuição múltipla de falhas.

O Carbono Pirolítico contém duas distribuições de falhas ativas, cada uma com características independentes em relação a estimativas de parâmetros. A distribuição de falhas múltiplas é caracterizada através da origem de cada amostra e podem ser evidenciadas pelo desvio da linearidade dos dados na simples distribuição de Weibull de acordo com sua fragilidade.

Neste trabalho, nós separamos amostras do Carbono Pirolítico de acordo com sua origem utilizando amostras brasileiras e importadas.

Para calcular o módulo de Weibull, colocamos os valores de tensão máxima de ruptura do carbono pirolítico obtidos por ensaios de tensão-flexão a quatro pontos em seqüência decrescente, numerando-as, e posteriormente

construímos uma curva $\ln\left\{\ln\left[\frac{1}{1-P}\right]\right\} \times \ln\sigma$

$$\text{com } P = \frac{1}{N+1},$$

onde N refere-se a numeração acima citada.

Desta maneira o parâmetro de Weibull é determinado como sendo a inclinação desta curva. O que está de acordo com a seguinte equação:

$$\ln\left\{\ln\left[\frac{1}{1-P}\right]\right\} = m \ln\sigma - m \ln\sigma_0$$

As medidas de resistência mecânica do Carbono Pirolítico possuem um grande grau de dispersão e as curvas obtidas demonstram que para cada tipo

de ruptura existem duas regiões bem definidas com diferentes valores de m , tratando-se, então, de uma distribuição bi-modal de falhas. A constante m caracteriza a dispersão de falhas contidas no material e sua natureza e é também um identificador de homogeneidade do material, conseqüentemente, indica o espalhamento estatístico entre estes dois fatores. O baixo valor de m indica que o material não é uniforme, enquanto os materiais com altos valores de m exibem um pequeno espalhamento da distribuição de tensão de ruptura, indicando um material mais homogêneo.

A análise da tensão de ruptura segundo a descrição da estatística de Weibull depende de ensaios de tensão x deformação através de flexão a quatro pontos. O ensaio pelo método de quatro pontos é realizado em um equipamento de ensaio por tensão que será descrito na próxima seção. A deformação elástica, a tensão de cisalhamento e a de fratura derivam-se das dimensões deste equipamento e das forças aplicadas sobre o carbono pirolítico.

A tensão de fratura está relacionada com a tensão máxima sobre a amostra e esta tensão pode ser obtida através de seguinte equação:[33]

$$\sigma = \left(\frac{PL}{bd^2} \right) \left[1 + \left(\frac{4.7D^2}{L^2} \right) - \left(\frac{7.04Dd}{L^2} \right) \right]$$

onde P é a força máxima exercida na amostra, L é o comprimento entre as extremidades mais distantes das pontas que estão ligadas a base do equipamento de ensaio de tensão a quatro pontos, b é a largura da amostra, d é a espessura da amostra e D é a deflexão máxima da amostra durante o teste.

A elasticidade do material é obtida pela equação:[33]

$$E = 0.21L^3m / bd^3$$

onde E é o módulo da elasticidade e m é a inclinação da reta tangente a linha de tensão-deformação.

Tenacidade é a densidade de energia elástica armazenada no material submetida a deformação no regime elástico, e está relacionada à área sob a curva de tensão deformação. A tenacidade de um material frágil é[51]

$$T = \frac{1}{2} \sigma_R^2 \varepsilon_{\max} = \frac{\sigma_R^2}{2E}$$

Teoria de Griffith – Modelo de Fratura para Materiais Frágeis:

A primeira explicação da discrepância entre a tensão de ruptura observada e a resistência coesiva teórica em cristais foi proposta por Griffith [51]. Sua tem sua formulação original aplicada somente para materiais frágeis. Griffith propôs que um material frágil contém uma população de trincas e defeitos estruturais os quais produzem uma concentração de tensão de intensidade suficiente tal que a tensão coesiva teórica é alcançada em regiões localizadas para valores de tensão nominal bem abaixo do valor teórico. Griffith estabeleceu o seguinte critério para a propagação de uma trinca: *“Uma trinca propagará quando o decréscimo da energia de deformação elástica é no mínimo igual à energia requerida para criação de uma nova superfície fraturada.”* [51] Este critério pode ser usado para determinar a tensão na qual uma trinca de certo tamanho propaga de maneira instável na fratura frágil.

Um modelo simplificado para descrever o modelo de Griffith é supor que um material submetido a um esforço uniaxial de tensão possua um defeito de forma elíptica.

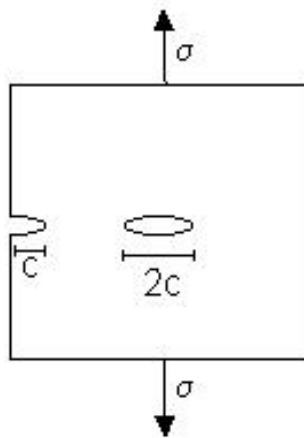


Figura 17 - Modelo de fratura de Griffith

O decréscimo da energia elástica por unidade de espessura da placa é igual a:

$$U_e = \frac{-\pi c^2 \sigma^2}{E}$$

onde σ é a tensão atuando na direção normal à trinca de comprimento $2c$ e E o módulo de elasticidade do material.

A energia superficial devido a presença da trinca é:

$$U_s = 4c\gamma_s$$

onde γ_s é a energia interfacial (o trabalho gasto na geração de uma nova superfície devido ao aparecimento da trinca).

A variação da energia potencial total neste sistema é dada pela soma destas duas energias U_s e U_e , ou seja:

$$\Delta U = U_e + U_s$$

De acordo com o critério de Griffith uma trinca propagará sobre tensão constante aplicada se o aumento no comprimento da trinca não produzir variação na energia total do sistema ou seja:

$$\frac{d\Delta U}{dc} = 0 = \frac{d}{dc} \left(4c\gamma_s - \frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \right)$$

é uma condição de equilíbrio para o sistema. Portanto,

$$4\gamma_s - \frac{2\pi c \sigma^2}{E} = 0 \text{ e}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 E \gamma_s}{\pi c}}$$

Esta ultima equação mostra a tensão requerida para a propagação de trincas no material frágil como função do tamanho da microtrinca.

Supondo uma configuração uniaxial de tensão e resolvendo o campo de tensão nas vizinhanças da trinca é possível concluir que a concentração de tensões depende da curvatura local da trinca ρ_t . Levando o estado de tensão como dependente da curvatura da trinca a equação de Griffith é modificada e assume a seguinte expressão[51]:

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{2 E \gamma_s \pi \rho_t}{\pi c \cdot 8 a_o} \right)},$$

onde a_o é a distância interatômica.

Nesta equação quando $\rho_t = 3a_o$ ela se reduz a equação geral de Griffith. Logo, $\rho_t = 3a_o$ é o limite inferior do raio elástico efetivo para uma fratura.

Quando $\rho_t < 3a_o$ a tensão para produzir a fratura frágil é dada pela equação

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 E \gamma_s}{\pi c}}$$

e quando $\rho_t > 3a_o$ pela equação

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 E \gamma_s}{(1 - \nu)^2 \pi c}}.$$

Difração de Raios-X

Os métodos e técnicas de difração de raios-X[8][9] nos permitem obter informações cristalográficas de um composto. Elas podem utilizar radiação monocromática ou policromática em amostras em forma monocristalina ou policristalina.

Nossas amostras foram preparadas em forma policristalina, as medidas com este tipo de amostra são feitas utilizando o difratômetro para policristais. Neste tipo de difratômetro quando um feixe de raios-X incide sobre um átomo, o acoplamento do campo elétrico oscilante da onda com a carga do elétron induz um movimento oscilatório da mesma frequência do elétron. Esta por sua vez, produz uma radiação eletromagnética que se propaga em todas as direções com a mesma frequência da onda incidente, quando os átomos estão igualmente espaçados estes raios refletidos sofrem interferência

construtiva em certas direções e destrutivas em outras. A interferência construtiva ocorre nas condições da geometria Bragg[8]

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ o ângulo de reflexão e d o espaçamento periódico entre os planos de reflexão. A periodicidade pode ocorrer em diferentes direções dando origem então a vários picos de difração em posições variadas, para um mesmo cristal.

O alargamento de linhas nos espectros de raio-x está relacionado com a presença de defeitos nas estruturas e do tamanho dos grãos que podem ser estimados através da equação de Scherrer [13] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$\Rightarrow L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde L é o tamanho que determina o espaçamento periódico, L_a é o tamanho do cristalito, L_c é a distância interplanar perpendicular aos grãos, β é a largura a meia altura da linha correspondente e K uma constante pela qual o tamanho aparente precisa ser multiplicado para obter-se o tamanho do grão. Este valor depende do tipo de estrutura cristalina e da direção de periodicidade em que se está interessado. Esta constante, possui valores diferentes para o cálculo da distância interplanar e do tamanho de grão de acordo com o material estudado. No caso do Carbono Pirolítico [13]:

$$K_a = K_c = 0.9$$

onde K_a e K_c estão relacionada à L_a e L_c respectivamente

No difratômetro, a intensidade do feixe difratada é medida eletronicamente por meio de um detector de radiações.

O resultado é um difratograma contínuo em ângulo onde estão registradas as contagens do número de fótons difratados em cada posição angular da amostra em relação ao feixe incidente e ao detector.

Para o estudo de nossas amostras foram feitas varreduras contínuas em um intervalo de 140° à 4° por minuto à temperatura ambiente. Foi utilizada uma porta amostra de vidro liso e fendas de 20x20mm.

Para realização desta etapa do trabalho foi utilizado o difratômetro de raios-X Rigaku Geigerflex com radiação de Cu- K_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite [0002] entre a amostra e o detector, tensão de 40 kV e uma corrente de 30mA e uma amostra de Silício foi empregada como padrão interno para correção instrumental da localização e largura dos picos.

No estudo do Carbono Pirolítico, podemos usar como base o difratograma da grafite que possui características periódicas da estrutura na direção perpendicular aos planos da grafite, com picos (002) (004), pico (100) e pico (101) na direção perpendicular, paralela e oblíqua aos planos da grafite, respectivamente.

Em nossos experimentos foram analisadas amostras com diferentes tensões de ruptura, a partir desta análise tentamos relacionar algumas características tais como o tamanho dos grãos e a distância interplanar com características mecânicas deste carbono.

Espectroscopia Raman

O efeito espalhamento inelástico de luz denominado espalhamento Raman foi observado inicialmente através da mudança na cor de uma luz incoerente incidente num cristal de quartzo. Os espectrômetros Raman atuais utilizam a excitação com laser, isto é, o feixe de laser incide na amostra através de uma objetiva e penetra na amostra interagindo com as moléculas e produzindo o espalhamento Raman.

A espectroscopia Raman consiste de um espalhamento inelástico de luz que ocorre quando existe interação entre a radiação eletromagnética monocromática e os modos normais de vibração do material estudado.

No espalhamento inelástico, a frequência da luz incidente e espalhada são diferentes e esta diferença é a frequência dos modos normais de vibração do material.

O efeito Raman está relacionado ao momento de dipolo elétrico induzido na molécula ou na célula unitária de um cristal pelo campo elétrico da radiação oscilante. Neste caso, a vibração na rede induz uma flutuação na polarizabilidade eletrônica que por sua vez, está ligada aos modos de vibração do material.

O espalhamento Raman é dividido em duas componentes: uma denominada Stokes e a outra Anti-Stokes as quais estão ligadas à geração ou aniquilação de fônons da rede. Neste trabalho utilizamos o componente Stokes do espalhamento Raman.

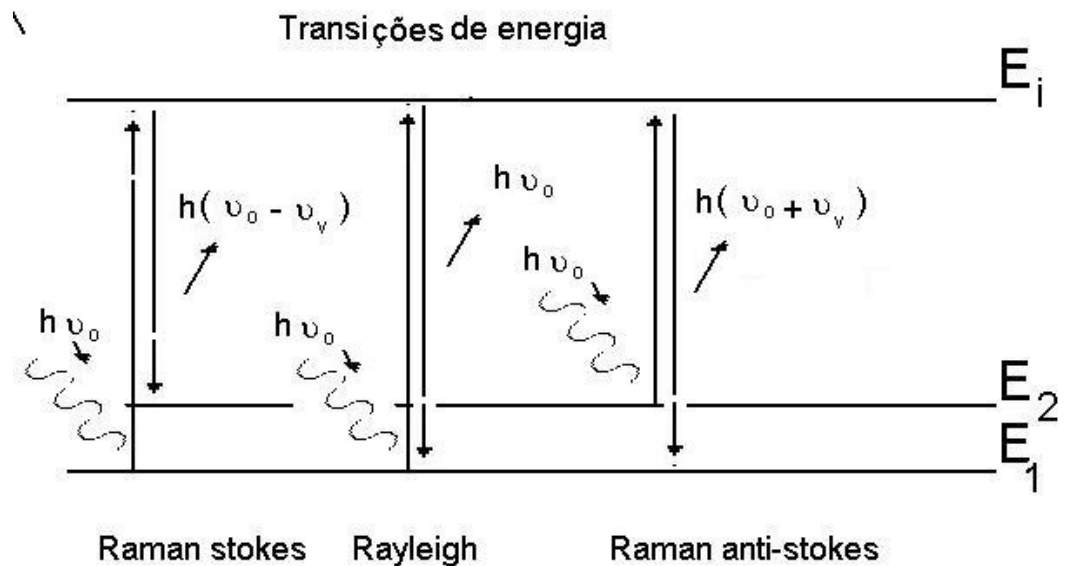


Figura 18 - Diagrama representando os mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman. Esta figura mostra que no caso do espalhamento Rayleigh existe conservação de momento e energia, caracterizando o espalhamento como elástico. Já no caso espalhamento Raman a energia do fóton incidente e espalhado não são iguais, caracterizando este espalhamento como inelástico.

O espalhamento Raman é um efeito muito fraco, podendo oferecer uma grande quantidade de informações sobre determinado material. Sendo assim, um espectrômetro Raman deve ser capaz de detectar o maior número de fótons espalhados na amostra quanto for possível. Outras fontes de luz podem facilmente ofuscar o fraco sinal Raman, e portanto devem ser totalmente excluídas tanto quanto possível do experimento.

Os sinais do espectro Raman são formados de picos que correspondem aos modos vibracionais da molécula.

O carbono na forma grafite apresenta uma banda intensa situada em 1575cm^{-1} . Esta banda é denominada banda G e atribuída ao modo de vibração no plano hexagonal com simetria E_{2g} [49]-[50]. O carbono pirolítico possui uma banda adicional caracterizada pela presença de um pico na

região de 1350 cm^{-1} denominado banda D (desordem). Esta banda é causada por um modo ativo em Raman que está relacionado com a quebra de simetria translacional associada ao tamanho finito dos cristalitos de grafite. [13]

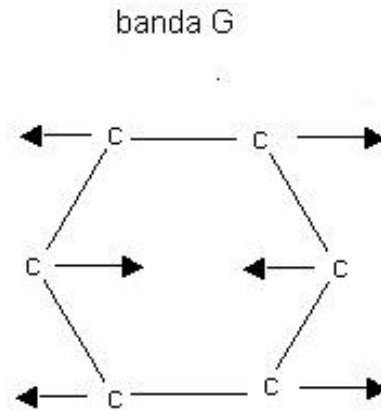


Figura 19 - Movimento dos átomos de carbono nos modos vibracionais da banda G.

Estas duas bandas são as mais utilizadas na investigação da estrutura de materiais de carbono. Elas variam sua intensidade, largura e posição de acordo com a anisotropia cristalina do material e o seu grau de ordenamento.

Foi verificado que a razão de intensidade integrada das bandas D e G em materiais de carbono, parcialmente desordenados, caracteriza o nível de desordem do material [29] e varia inversamente com o diâmetro médio dos cristalitos (L_a) [32], através da seguinte equação:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

onde C é uma constante dependente do comprimento de onda (λ) do laser utilizado para a excitação da amostra. Para os experimentos que

realizamos com o espectrômetro DILOR XY ® $C(\lambda) = 44$ para comprimento de onda do laser próximo a 514.5nm

Portanto,

$$L_a = 44 \left(\frac{I_G}{I_D} \right)$$

As medidas de tamanho de cristaltos (L_a) por técnicas de espectroscopia Raman e por raios-x não são inteiramente concordantes, o valor encontrado por espectroscopia Raman principalmente para materiais de carbono desordenado é menor do que o valor encontrado pela difração de raios-x.[31]

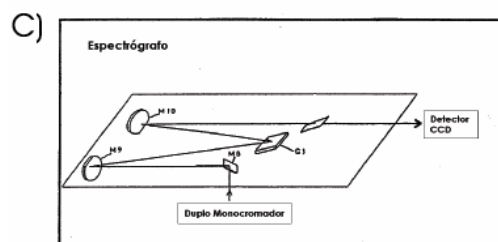
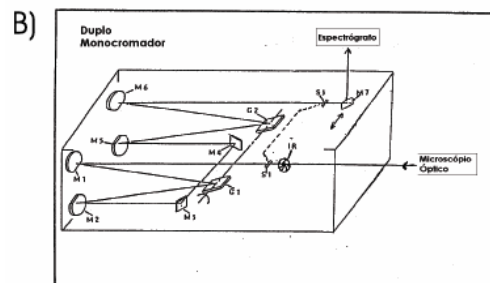
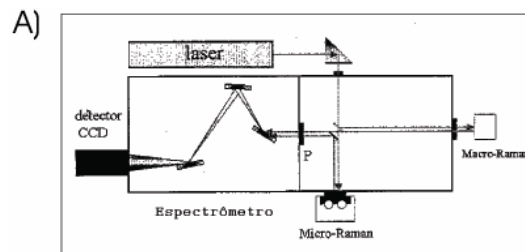


Figura 20 - Espectrômetro Raman de monocromador triplo mostrado de forma esquemática a) configuração ótica da porta de entrada b) monocromador de tripla passagem c) configuração da porta de saída

Após sair do espectrômetro, o sinal é então enviado para o detector CCD. O detector CCD é resfriado por nitrogênio líquido, trabalhando a temperatura de 140K. e o sinal de tensão que é amplificado e enviado a um computador por uma placa ADDA.

Microscopia Eletrônica de Retro-espalhamento- SEM

A microscopia eletrônica é um sistema que possui uma coluna composta por um injetor de elétrons e duas ou mais lentes eletromagnéticas operadas em vácuo.

O injetor de elétrons produz um feixe de elétrons acelerados com energia variável 1-40keV. O comprimento de onda nas amostras pode ser descrito por:

$$\lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2meV} \right)^{1/2}$$

Quanto maior for o diâmetro do feixe mais elevado será a definição a qual depende do coeficiente de absorção da amostra.

As lentes utilizadas reduzem o diâmetro da fonte focando o feixe de elétron no espécime assim esquematizado:

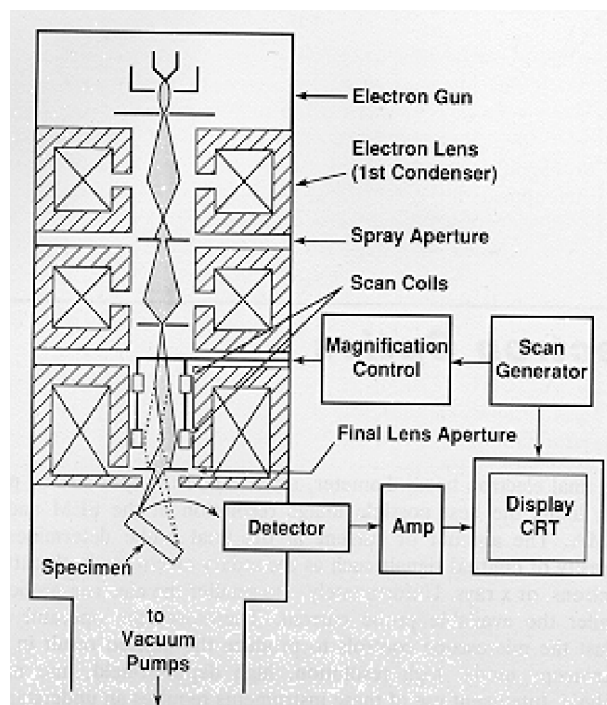


Figura 21 – Esquema do microscópio eletrônico de retro-espalhamento SEM

O SEM sempre cria um feixe de elétrons na superfície do espécime com tamanho do ponto de incidência menor que 10nm (100Å) carregando ainda corrente suficiente para dar forma aceitável a uma imagem.

A ampliação da imagem da amostra é de relação linear ao tamanho da tela de visão. Assim, a ampliação pode ser obtida aumentando a excitação da bobina de varredura de modo que os feixes defletores fiquem a uma distância menor do espécime ou seja, altera a distância focal da lente objetiva.

A interação do feixe de elétrons na amostra gera um pequeno sinal usado para modular a intensidade do feixe incidente e produzir a imagem. Dois sinais sempre são usados para produzir imagens, os elétrons secundários e os retro-espalhados.

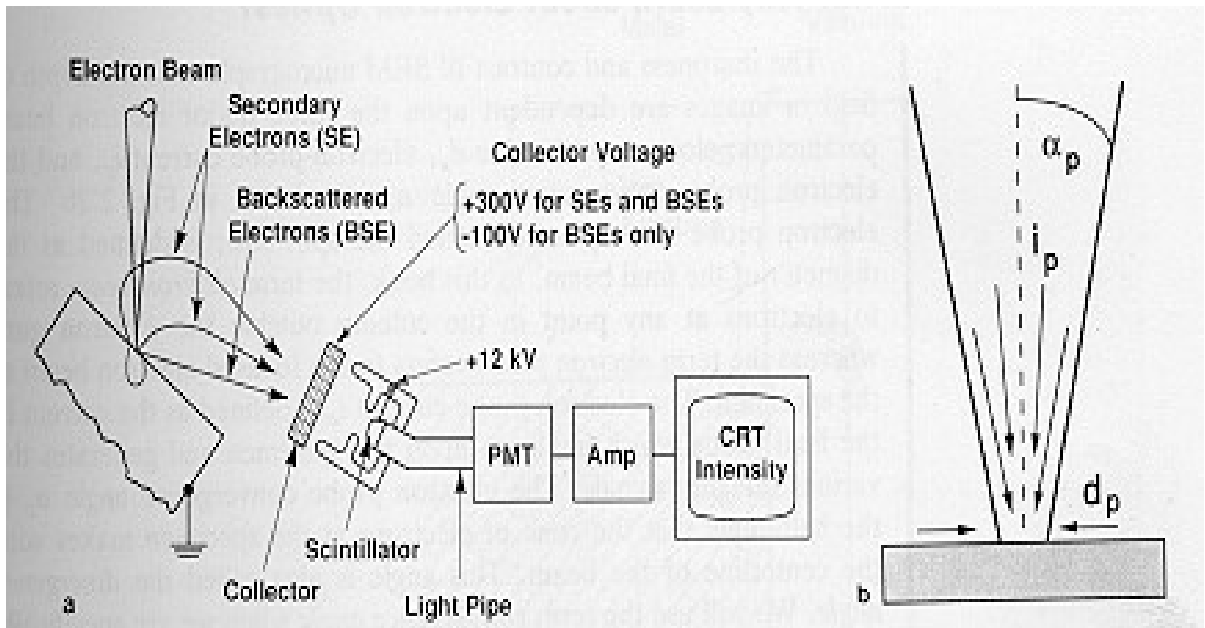


Figura 22 - Detector de imagens mostrando como a) o feixe de elétrons atinge a amostra e é convertido em imagem b) o feixe de elétrons atinge a amostra

O detector de elétrons é do tipo detector de cintilação com uma foto multiplicadora acoplada. As imagens formadas pelo microscópio eletrônico de varredura revelam aspectos tridimensionais dos objetos observados devido à variação de contraste com a profundidade de foco. Este tipo de imagem permite o estudo e o armazenamento de imagens com alta resolução das superfícies, dos contornos de grãos, do grau de homogeneidade e das características da superfície de fratura das amostras. Além disto, a microscopia eletrônica acoplada com técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-x permite análise micro-elementar da composição química das amostras.

Cascata da Coagulação do sangue

A Coagulação do sangue[41]

Diante de uma lesão na parede vascular, há exposição do tecido subendotelial, o qual entra em contato com o sangue. Imediatamente, as plaquetas aderem-se ao colágeno ou à membrana basal exposta, formando o tampão ou o trombo plaquetário. A massa plaquetária, apesar de aumentar e de se organizar, é ainda instável e pode ser arrastada pela corrente sanguínea, diluindo-se. As plaquetas estimuladas, liberam substâncias quimiotáticas (por exemplo, a serotonina), provocando mais acúmulo de plaquetas. A intensa estimulação dessas células ativa a cascata da coagulação, como mostradas nos diagramas esquemáticos Figura 23 à Figura 25

Todo esse mecanismo de coagulação é caracterizado por duas formas denominadas: via intrínseca e via extrínseca. Quando o trombo atinge um certo tamanho, há deposição de fibrina e de leucócitos, originando uma massa celular compacta, fibrosa e áspera, que permite mais agregação de plaquetas e depois a agregação de mais fibrina e hemáceas, e assim por diante. Com isso, o mecanismo de coagulação completa-se, selando novamente a parede endotelial e não permitindo a saída de sangue do sistema circulatório. Refeita a parede lesada, com reposição da sua arquitetura original, uma outra cascata de ações é ativada, com atividades fibrinolíticas (com ação principalmente sobre a fibrina, tentando a quebra dessa proteína e acabando com o sistema de adesão) agindo para eliminar o coágulo e promover uma circulação sanguínea livre.

A trombose [42] é um mecanismo de coagulação que visa a reparação de lesões endoteliais, contrapondo-se de estados de hipocoagulabilidade, antepondo-se e integrando-se aos mecanismos relacionados a hemostasia.

Ao contrário do coágulo, que tem superfície brilhante e úmida, estrutura homogênea, o trombo é elástico e não adere à parede vascular ou cardíaca.

Normalmente, o sangue flui no organismo em contato com o endotélio vascular. A fluidez do sangue depende, além da integridade do endotélio da velocidade do fluxo sanguíneo, do número de células sanguíneas circulantes e, possivelmente da presença de heparina como anticoagulante natural, produzido pelos mastócitos e de outras substâncias de ação local secretadas pelo endotélio vascular, ainda desconhecidas.

Quando o sangue sai do interior dos vasos, perde a fluidez torna-se viscoso e em pouco tempo forma um coágulo que posteriormente se retrai, organiza ou dissolve. Este é o fenômeno normal da hemostase, que consiste de um conjunto de fenômenos que visam interromper a perda continuada de sangue. Existem três mecanismos principais, que se destinam a interromper a perda de sangue através de um vaso lesado, e que constituem os alicerces da hemostase. Esses mecanismos são: a resposta vascular, a atividade plaquetária e a coagulação do sangue.

Fatores de coagulação[41][38]

Fatores de coagulação são proteínas que se encontra no plasma, (glicoproteínas), que circulam em estado inativo sendo seqüencialmente ativadas após exposição ao colágeno ou fator tecidual isto é, são substâncias responsáveis pelo processo de coagulação (hemostasia). Ao todo são conhecidos treze fatores de coagulação. O único fator não protéico é o fator IV (Ca^{2+}), que é necessário na maioria das reações. Todos esses fatores são produzidos no fígado com exceção dos fatores VIII e o fator IV. Acredita-

se que a síntese do fator VIII seja dividido em duas partes:, o fator VIII: Von Willebrand (F VIII:VWF) vem das células endoteliais e megacariócitos e a outra parte, o (F VIII:C), possivelmente do fígado. Todos os fatores estão presentes no plasma, com exceção do fator III (tromboplastina tecidual). Estas proteínas são divididas em três grupos: o primeiro grupo ou família fibrinogênio, compõe-se de fibrinogênio (fator I) e dos fatores V, VIII, e XIII; o fator XIII estabiliza a fibrina e os outros atuam como substrato para trombina. Os fatores V e VIII servem como co-fatores que aceleram o processo de coagulação e não sendo encontrados em sangue estocado.

No segundo grupo, que é vitamina K dependente, também chamado complexo protrombínico. incluem os fatores II, VII, IX, X e as proteínas C e S. Já o terceiro grupo é chamado grupo de contato, incluem os fatores XI.

Os fatores II, VII, IX e X são inicialmente sintetizados pelos hepatócitos como precursores inativos e requerem vitamina K para sua ativação. Os macrófagos produzem vários fatores de coagulação como os fatores II, V, VII, IX e X e fator tecidual. O fator V também é sintetizado pelos megacariócitos e possivelmente por células endoteliais. O fator de Von Willebrand (VWF) é sintetizado por células endoteliais e megacariócitos, estando presente nos grânulos plaquetários. O fator XIII além do fígado, é sintetizado nos megacariócitos, monócitos e também pela placenta. Os megacariócitos produzem também fibrinogênio, fator XII, cininogênio e calicreina.

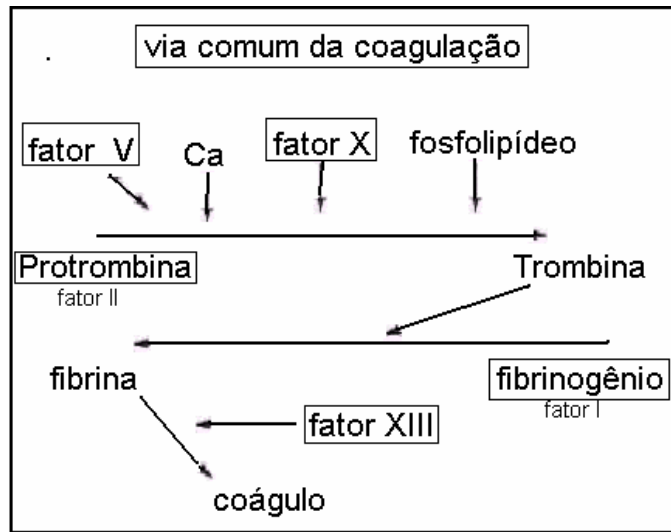


Figura 23 - Representa a via comum da coagulação do sangue, à partir da ativação do fator X.

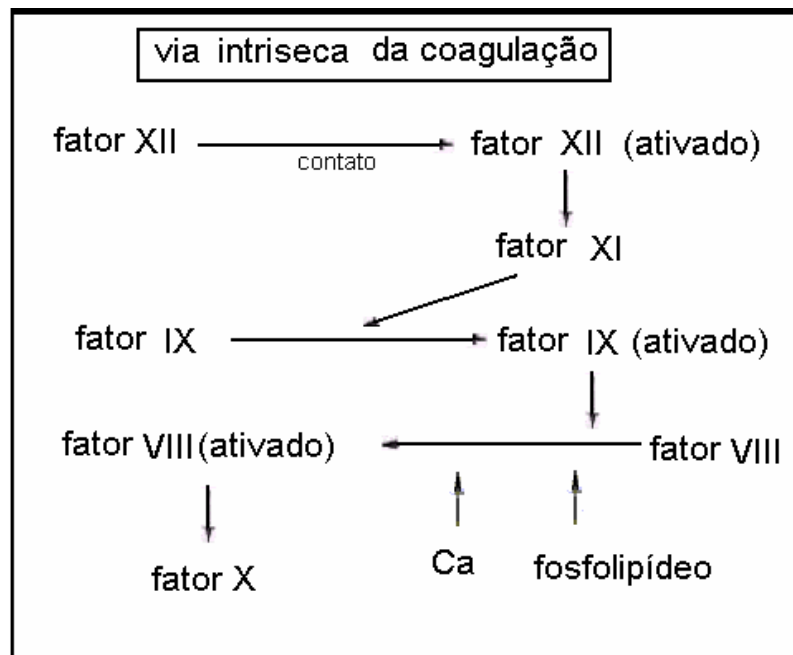


Figura 24 - Representa a via intrínseca da coagulação do sangue à partir da ativação pelo fator XII

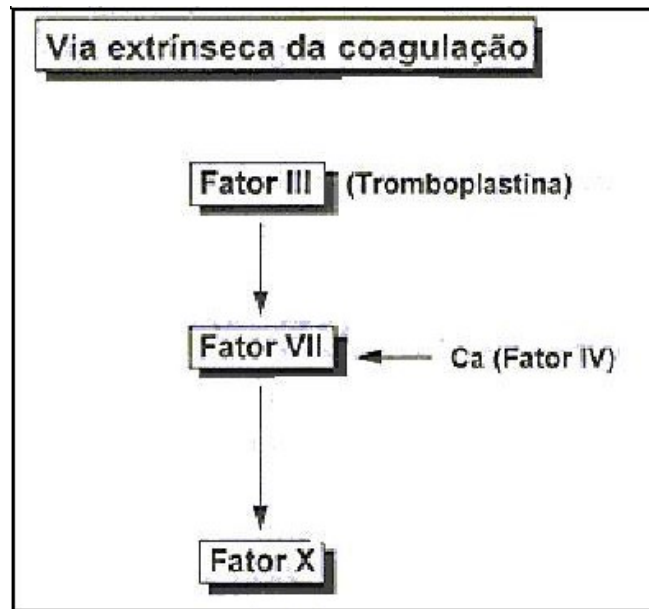


Figura 25 - Via extrínseca da coagulação do sangue à partir da estimulação pela tromboplastina

Nomenclatura internacional dos fatores de coagulação do sangue

- I - Fibrinogênio
- II - Protrombina
- III - Tromboplastina tissular
- IV - Cálcio
- V - Fator lábil, AC-globulina, proacelerina
- VII - Proconvertina, fator estável
- VIII - Fator anti-hemofílico (FAH), tromboplastinogênio
- IX - Componente tromboplastínico do plasma (CTP), fator de Christmas
- X - Fator de Stuart-Power, fator de Stuart
- XI - Antecedente tromboplastínico do plasma (PTA)
- XII - Fator de Haegeman, fator de ativação "in vitro"
- XIII - Fator de estabilização da fibrina (FEF), fibrinase, fator de Laki-

Interação entre meios

O contato do sangue com uma superfície artificial ou ar ativa a cascata de coagulação. A interação sangue-substrato é um fator decisivo na ativação da cascata de coagulação. Em vista disto, desenvolvemos processos de modificação superficial de modo a reduzir a interação sangue-substrato através de coberturas moleculares de superfícies artificiais. Utilizamos para isto funcionalizações de superfície baseadas em moléculas orgânicas da classe dos silanos. Moléculas da classe dos silanos são organo-metálicos anfifílicos a base de silício.

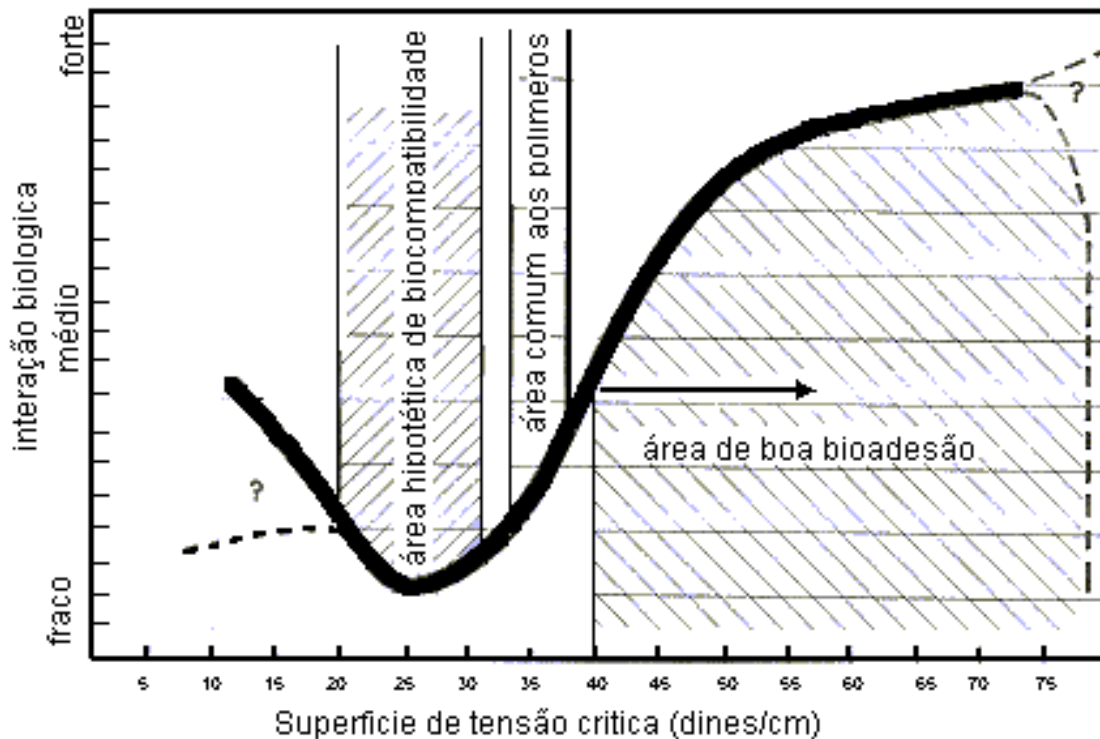


Figura 26 - Gráfico de compatibilidade em sistemas biológicos[39]

A interação superficial depende da energia interfacial sólido-vapor, da energia interfacial líquido-vapor e líquido-substrato quando um líquido é colocado em contato com uma superfície. A Figura 26 mostra uma visão qualitativa da interação entre o meio biológico e a superfície de um bioimplante, sendo que a situação de maior biocompatibilidade e hemocompatibilidade está numa região onde a energia interfacial está na faixa de 20-30 erg/cm² uma vez que esta é a região de menor interação biológica. Este fato nos leva a conclusão que uma superfície de ideal biocompatibilidade não é nem totalmente hidrofóbica nem totalmente hidrofílica. A superfície do bioimplante deve ter valores de energia interfacial que diminuam a interação com algumas estruturas biológicas mas, que ainda permitam a adsorção de algumas macromoléculas e proteínas de modo a biopassar esta superfície.

Ângulo de contato entre substratos e líquidos

Ao se aplicar uma força normal à superfície do líquido, este tende a aumentar a sua área, porém, têm-se a impressão de que a superfície do líquido é constituída de uma membrana a qual impede este aumento de área. O efeito desta "membrana" é consequência direta das forças de atração para o interior do líquido, chamadas forças de Van der Waals, e que são sentidas pelas moléculas da superfície. A esta força que se opõe ao aumento da área do líquido é dado o nome de tensão superficial. Assim, quanto maiores as forças de coesão entre as moléculas de um líquido, maior será a sua tensão superficial.

Líquidos tendem a adotar formas que minimizam sua área superficial, pois então um maior número de moléculas encontram-se em seu volume e dessa forma permanecem cercadas por outras moléculas. Gotas de líquidos, portanto, tendem a ser esféricas, porque a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Entretanto, pode haver outras forças presentes que

competem contra a tendência de assumir essa forma e, em particular, os efeitos gravitacionais tendem a alterar o formato da gota.

O trabalho necessário para modificar a área superficial, s , de uma amostra, de grandeza infinitesimal ds , é proporcional a esta grandeza e se escreve como:

$$dw = g.ds$$

A constante de proporcionalidade, g , é a tensão superficial e possui dimensões de energia/área. O trabalho de formação de uma área superficial, a volume e temperatura constantes, pode ser igualado à variação de energia de Helmholtz, e então:

$$dA = g. ds$$

Isso significa que como a energia de Helmholtz diminui ($dA < 0$) se a área da superfície diminui ($ds < 0$). Isto explica porque as superfícies têm, naturalmente, a tendência a se contraírem[27].

Uma superfície líquida geralmente não é achatada. O efeito da tensão superficial é minimizar a área superficial, resultando na formação de uma superfície curva, como em uma bolha. Assim podem ser observadas duas conseqüências da curvatura e, portanto, da tensão superficial, que são relevantes para as propriedades dos líquidos. Uma é que a pressão de vapor de um líquido depende da curvatura de sua superfície. A outra é a ascensão capilar de líquidos em tubos estreitos. A tensão superficial é apenas um tipo de equilíbrio entre essas forças que já existem no líquido moldando a forma da superfície desse líquido. A intensidade dessa tensão depende do material que será tratado, da pureza e temperatura em que se encontra.

O método da gota [36] é, talvez, o mais convenientemente correto para se medir a tensão superficial de uma interface sólido-líquido. O procedimento é formar gotas do líquido na superfície de um substrato, permitindo através de sistemas óticos observar e medir o ângulo entre a gota e o substrato. Utilizando uma câmara digital acoplada a um microscópio capturamos varias imagens com líquidos de diversas densidades. Estes líquidos foram colocados sobre uma superfície das amostras preparadas, em forma de gota, ficando assim definidas três fases (sólido, liquido e vapor (ar atmosférico)). Nas imagens capturadas investigamos o ângulo de contato calculando a tangente entre a gota e a superfície sólida.

A possibilidade de estimativa da tensão superficial pelo ângulo de contato é dada na relação de YOUNG in 1805 que envolve o meio líquido e a superfície definida pelo equilíbrio mecânico entre os três meios de tensão interfacial ativas, a saber: sólido – vapor (γ_{sv}) sólido – líquido(γ_{sl}) vapor – liquido(γ_{lv})

A relação de equilíbrio interfacial é dada por[39]:

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

onde γ são as energias interfaciais e esta equação é denominada equação de Young.

Os líquidos foram escolhidos baseados no seguinte critério:

- 1) líquidos com diferentes forças intermoleculares:
- 2) líquidos não tóxicos
- 3) líquidos com tensão superficial bem conhecida em temperatura ideal

O principio de adsorção entre gases líquidos e sólidos estudados através de ângulos de molhagem é dependente da tensão e da adsorção pelo material que tem um útil parâmetro correlacionado com as interações biológicas e podem estar sobre a superfície em três situações distintas

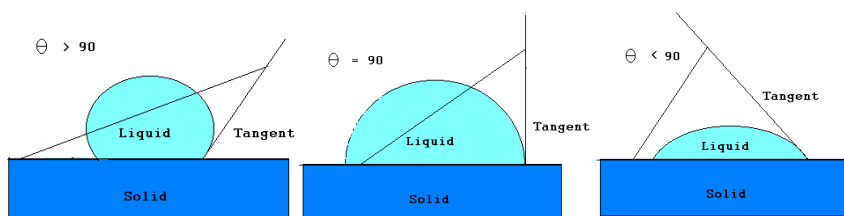


Figura 27 - Ângulos de molhadura mostrando uma seqüência de superfícies partindo da superfície mais hidrofóbica para a superfície mais hidrofílica

A estabilidade das gotas está relacionada com o ângulo de contato observado especificada por leis físicas dadas por funções lineares do momento dipolo da molhagem líquida[48]. A molhagem do Carbono é absolutamente dependente do grau de oxidação da superfície uma vez que as mudanças na interface da gota são determinadas pelas adsorções. Sendo assim a limpeza da amostra é fundamental em cada etapa.

A prática propõe um ângulo de contato grande como $\frac{\pi}{2}$ para que o líquido não molhe o sólido deste modo as gotas são capazes de deslizar facilmente sobre a superfície sem alterar sua forma, isto é não fixando-se em poros capilares. Por outro lado, o líquido é considerado molhável quando o sólido admite somente o ângulo de contato nulo.

Método de Zisman

O método Zisman é utilizado para o cálculo de tensão superficial do sólido – vapor também conhecida como tensão superficial crítica. Ele obteve vários ângulos de contato em uma superfície usando vários líquidos. Sua investigação mostrou que o ângulo de contato em uma superfície é proporcional à tensão superficial quando são utilizados sólidos não polares e

líquidos seus resultados mostraram uma relação linear na dependência entre $\cos\theta_{vs} \times \gamma_{lv}$. Onde θ_{vs} é o ângulo entre a tangente que intercepta a interface do líquido e o sólido, e γ_{lv} é a tensão superficial líquido vapor.

O valor da tensão superficial crítica de um material, γ_c , depende somente da constituição da superfície[17]. Este fato está relacionado ao método de obtenção do γ_c , uma vez que para medir este valor são utilizados vários líquidos abrangendo a maior variância possível de tensões superficiais. Portanto, ao modificarmos a superfície do Carbono Pirolítico, por algum agente de adesão, alteramos a energia interfacial deste material.

Resultados experimentais

Teste de resistência pelo método a quatro pontos e Estatística de Weibull

Com o propósito de apurar possíveis precursores de falhas nas amostras de carbono pirolítico foram realizados ensaios de tensão x deformação através de flexão a quatro pontos. O teste de flexão a quatro pontos é realizado em um equipamento denominado “GRAFTEST”, ilustrado pela Figura 28. As amostras de Carbono Pirolítico possuem geometria de um paralelepípedo com dimensões 18mm x 40mm x 25mm. As amostras e equipamentos usados neste teste seguem os padrões da ASTM (*American Society for Testing and Materials*)[33]

Para a realização do ensaio a amostra de carbono pirolítico é colocada sobre os dois apoios inferiores, onde um translador desloca a coluna que se aproxima dos apoios superiores fazendo com que a amostra seja flexionada. A flexão provoca na amostra uma deformação, a qual pode ser lida por um relógio comparador posicionado no centro da amostra em sua face inferior. Ligada aos apoios superiores se encontra uma célula de carga, pela qual é possível fazer a leitura da força empregada sobre a amostra. Os dados de força aplicada e de deformação foram coletados de duas formas diferentes. Na primeira os dados foram coletados simultaneamente utilizando um multímetro Keithley que captura a voltagem referente ao valor da força aplicada na célula de carga e envia este dado para um computador PC que armazenava estes dados em função do tempo. A translação do apoio superior do GRAFTEST é feita através de um motor DC com uma caixa de redutor de

velocidades que proporciona uma translação contínua e de velocidade conhecida. Na segunda, os dados são coletados utilizando o multímetro que captura a voltagem referente ao valor da força aplicada na célula de carga e enviava este dado para um computador que os armazena e a deformação máxima é medida através do relógio de comparação no momento anterior à fratura.

O GRAFTEST flexiona a amostra entre os quatro pontos, ilustrados pela Figura 28, os quais estão localizados com espaçamento $1/3$, $1/3$ e $1/3$ entre as extremidades mais distantes dos pontos que estão ligados a base do GRAFTEST, como ilustra a Figura 28. Para que não houvesse dispersões devido à velocidade de compressão, associamos ao “GRAFTEST” um motor DC com uma caixa de redução de velocidades mantendo constante a taxa de deformação.

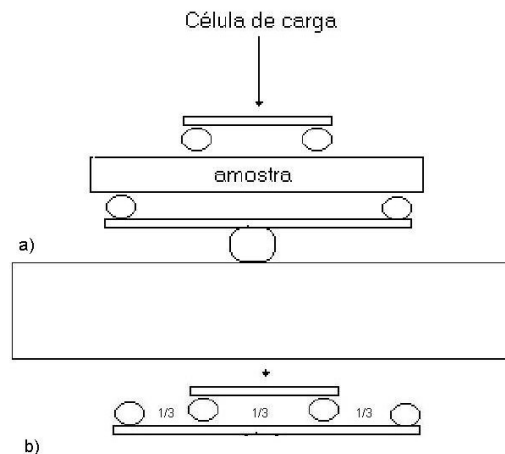


Figura 28 - Esquema do equipamento de flexão a quatro pontos mostrando como a) a amostra é arranjada entre os quatro apoios. b) como estas pontas estão arranjadas espacialmente



Figura 29 - Equipamento para ensaio mecânico do carbono pirolítico na configuração de flexão a quatro pontos.

Tabela 1 - Resultados Experimentais de Flexão a quatro pontos de algumas das amostras representativas usadas em outras técnicas de caracterização.

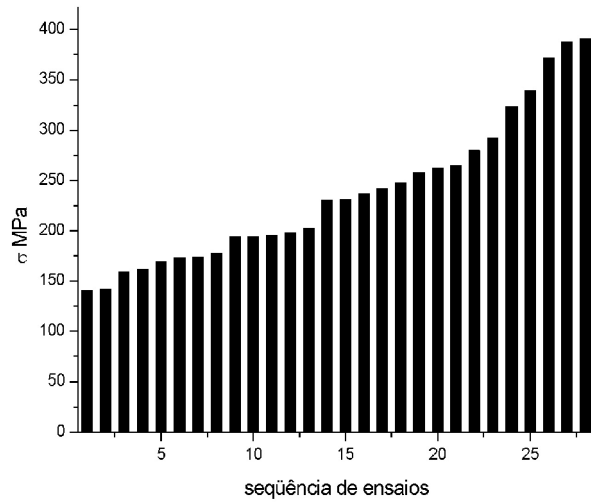
amostra	Tenacidade(Mpa)	Elasticidade(Gpa)	Tensão de ruptura (Mpa)
77	1,04	21,5	117,3
79	2,54	19,9	186,7
80	2,87	23,6	211,8
81	2,12	18,9	170,2
83	0,50	23,2	81,70
29	4,61	23,0	256,6
35	0,11	27,8	43,40

Os materiais testados indicam valores médios de tensão de ruptura nas amostras em torno de 180 Mpa. Em aspecto comparativo, as amostras importadas possuem valores 25% menores que as nacionais. Além disto, é importante salientar que as amostras que passaram por processos agressivos de usinagem em sua fabricação (cortada por fresa com broca diamantada) apresentam valores de tensão de ruptura 36% menores que as fabricadas por procedimentos não agressivos (simplesmente cortada e polida com pasta de diamante). Estes resultados indicam que provavelmente o processo de usinagem no carbono pirolítico pode estar gerando microtrincas que conseqüentemente reduzem sua resistência mecânica.

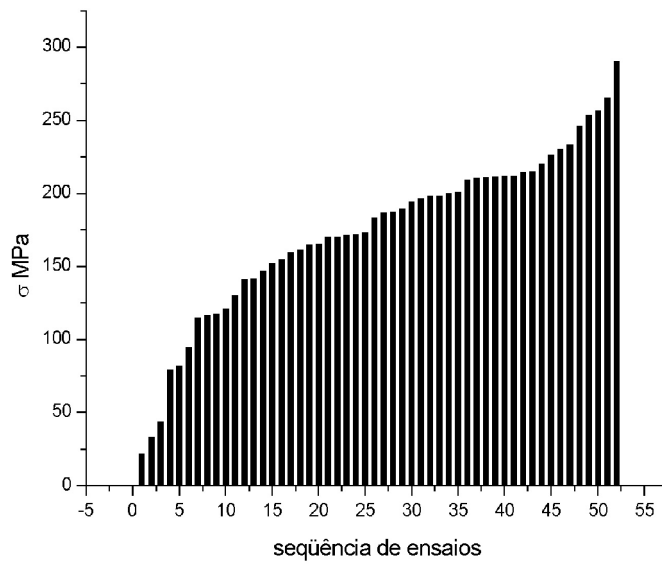
Os resultados da estatística de Weibull para as amostras de carbono pirolítico tanto para amostras importadas quanto as nacionais são apresentadas abaixo.

As tensões de ruptura foram agrupadas em um diagrama ordenado por valores de tensão de ruptura em seqüência crescente tanto para amostras brasileiras quanto para importadas como está ilustrado na Figura 30.

A abscissa vertical mostra o valor da tensão máxima de ruptura e a horizontal mostra a seqüência de ensaios, nome dado ao agrupamento de amostras ordenadas por valores de tensão de ruptura em seqüência crescente.



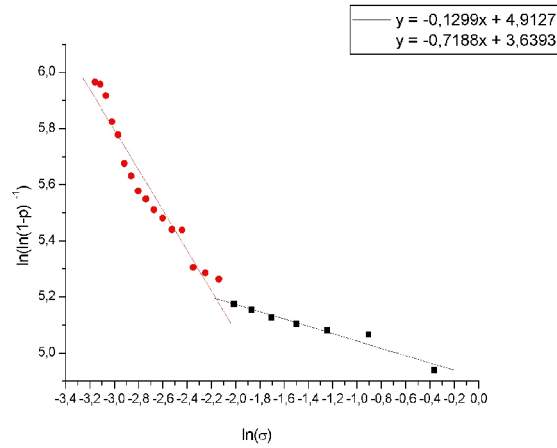
a)



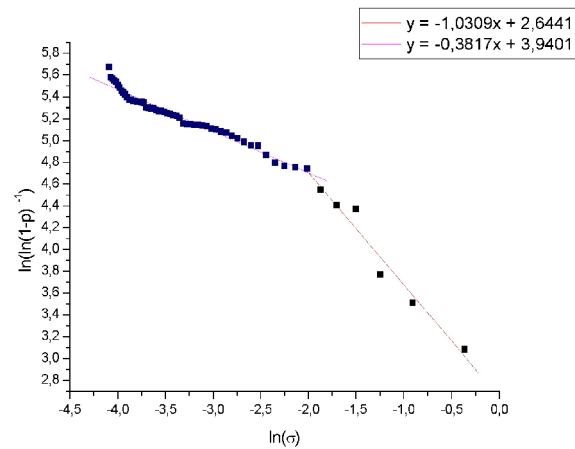
b)

Figura 30 - Diagrama ordenado de tensão de ruptura por seqüência de ensaios: a) amostras brasileiras b) amostras importadas.

A Figura 31 mostra curvas de Weibull para o carbono pirolítico. Observamos que ambos materiais apresentam duas regiões bem definidas com diferentes valores do parâmetro de Weibull caracterizando a presença de dois tipos de defeitos comuns a ambas.



a)



b)

Figura 31 - Curvas de Weibull: gráficos de $\ln(\ln(1-P)^{-1}) \times \ln \sigma$ para as amostras a) brasileiras b) importadas

Tabela 2 - Parâmetros de Weibull para o Carbono Pirolítico

Origem - Carbono Pirolítico	Parâmetros de Weibull (m)	
	Região de menores σ	Região de maiores σ
Brasil	2.9	5.8
importada	3.9	5.2

As medidas correspondentes aos maiores valores de tensão de ruptura apresentam valores de m relativamente elevados que revelam uma característica mais homogênea de falhas e defeitos. Sendo esta uma característica intrínseca deste material. Por outro lado, a região correspondente a menor tensão de ruptura apresentou valores bem pequenos de m .

Este resultado sugere dois tipos de defeitos. Um menos grave, que estaria distribuído por todo o material, caracterizado como imperfeições estruturais e outro correlacionado aos defeitos mais graves que poderiam estar ligados a imperfeições no processo de produção ou nos processos de manufatura e manuseio do material.

De acordo com os nossos resultados a estatística de Weibull 25% das amostras brasileiras testadas apresentam baixos valores de m e 11% das amostras importadas possuem esta mesma característica.

Através do ensaio de flexão a quatro pontos medimos também outras propriedades mecânicas deste material tais como: o módulo de elasticidade, a tensão de ruptura, a deformação máxima e tenacidade.

O módulo de elasticidade é calculado através da curva tensão x deformação do Carbono Pirolítico.

Os gráficos ilustrados pelas Figura 32 e Figura 33 mostram dois materiais com mesmo modulo de elasticidade porém com diferentes tensões de ruptura e módulo de Weibull. Comparando estes gráficos podemos verificar que ambos apresentam apenas deformação elástica, característica de material frágil.

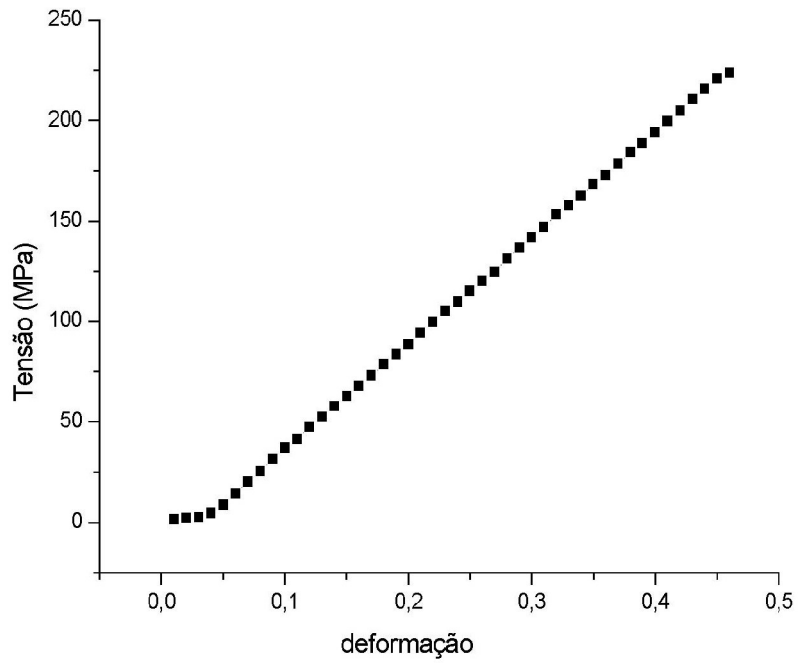


Figura 32 - Gráfico de tensão x deformação para o carbono pirolítico obtido através do ensaio de flexão a quatro pontos com modulo de elasticidade de 23,57 Gpa e grande valor de modulo de Weibull.

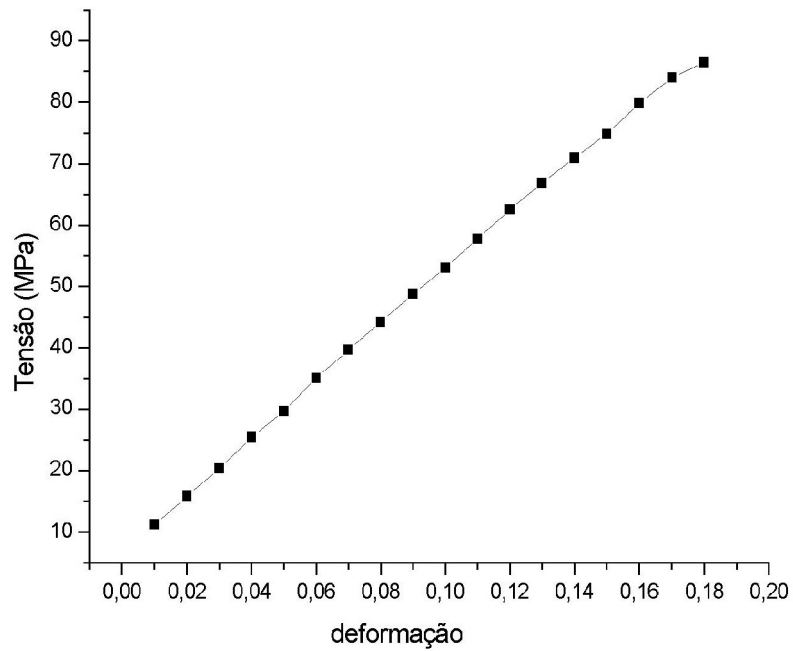


Figura 33 - Gráfico de tensão x deformação para o carbono pirolítico obtido através do ensaio de flexão a quatro pontos com modulo de elasticidade de 23,24 Gpa e pequeno valor de modulo de Weibull.

A tenacidade medida no carbono pirolítico apresenta grande dispersão como ilustrado pela Figura 34.

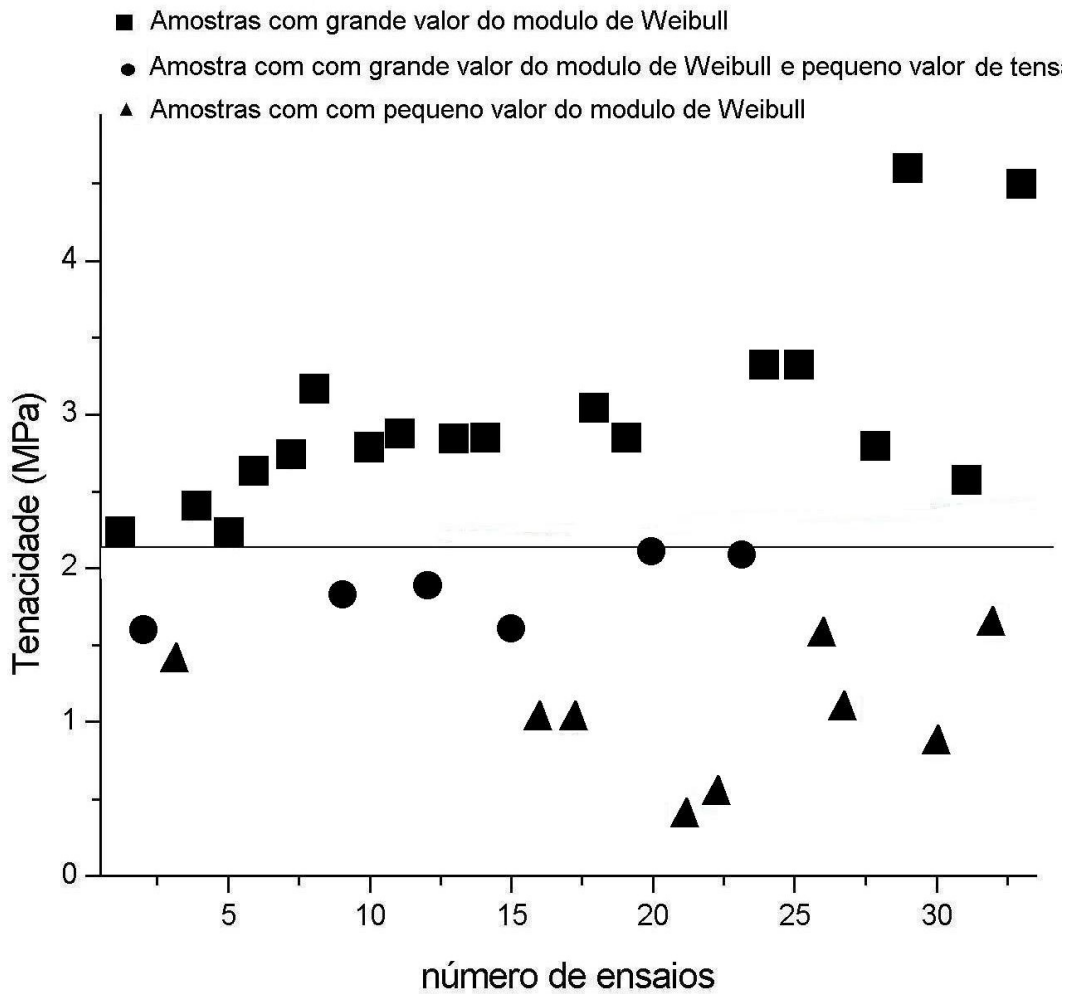


Figura 34 - Gráfico indicando a dispersão da tenacidade do carbono pirolítico fraturados pelo teste de tensão a quatro pontos.

A tenacidade é um parâmetro físico que caracteriza a resistência de um material absorver impactos. Este parâmetro mostra o efeito conjunto das principais características mecânicas do material em estudo, a saber: tensão de ruptura, módulo de elasticidade e deformação máxima.

O gráfico da Figura 34 nos mostra que o carbono pirolítico pode ser classificado em três classes distintas que quantitativamente refletem o seu desempenho na absorção de impactos. A primeira classe indicada por triângulos é formada por um conjunto de testes com baixo valor do módulo de Weibull e risco de ruptura em torno de 10^7 em , a segunda classe indicadas por círculos é formada por amostras com alto valor do módulo de Weibull porém com valores medianos de tensão de ruptura e risco de ruptura em torno de 10^2 . A terceira classe indicada por quadrados mostra um conjunto de testes com altos valores de tensão de ruptura e modulo de Weibull, revelando a classe de carbono pirolítico com alta qualidade mecânica e absorção de choques por impacto com risco de ruptura em torno de 10^{-12} . Os materiais da classe três são os melhores para a confecção de próteses valvulares cardíacas devido a sua grande resistência mecânica para absorção de choques e esforços cíclicos. Estas três classes estão ilustradas pelo diagrama da Figura 35

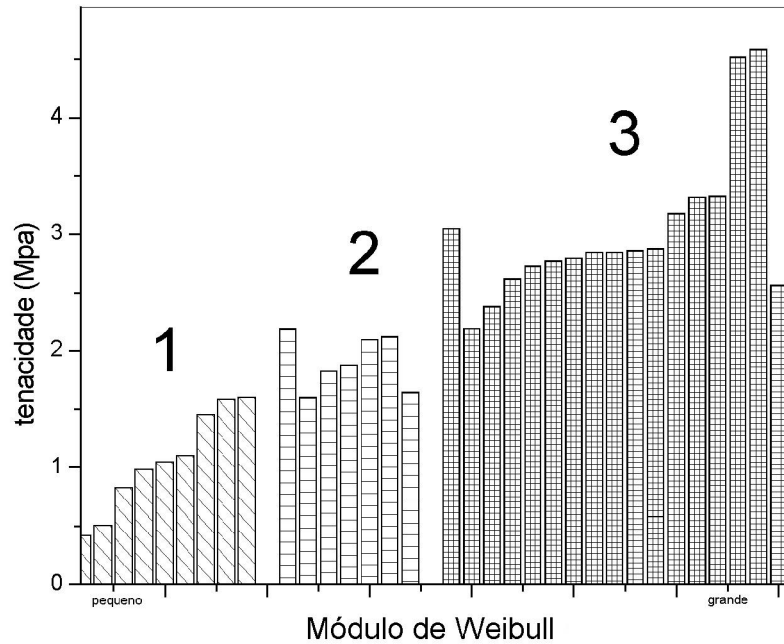


Figura 35 - Diagrama mostrando as classes de tenacidade do carbono pirolítico que se diferenciam de acordo com valores do módulo de Weibull e a tenacidade.

Difração de Raios-X

Na difração de raios-x, após a obtenção do espectro de algumas amostras que se diferenciavam pela carga máxima empregada para sua ruptura, determinamos as linhas de difração, como está ilustrada Figura 36.

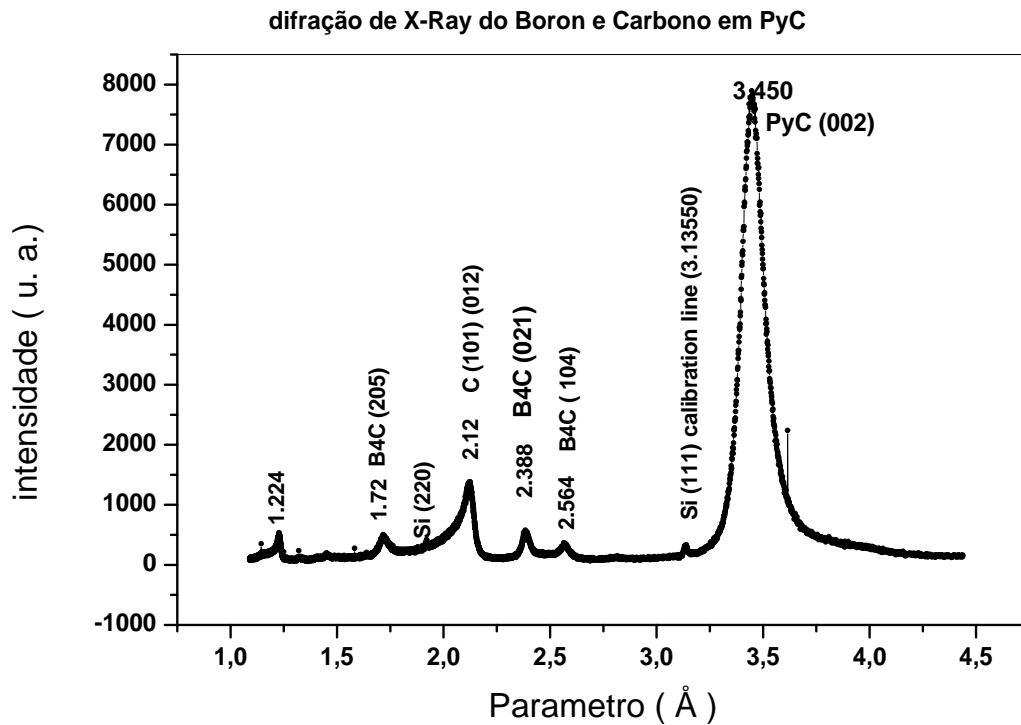


Figura 36 - Mostra a posição das linhas de difração para o Carbono Pirolítico além disto observa-se linhas relativas a precipitados de C_4B .

O difratograma das estruturas cristalinas hexagonais do Carbono Pirolítico se diferencia do difratograma de estruturas hexagonais principalmente pela isotropia que caracteriza o material estudado por sua dimensionalidade. O carbono pirolítico apresenta desordem estrutural na direção C, desta forma a sua cristalografia pode ser descrita com apenas dois índices de Miller.

A razão c/a conhecida como fator de hexagonalidade pode ser obtida através da determinação da posição das linhas no difratograma para a

estrutura hexagonal e das equações da geometria de Bragg e da equação do sistema hexagonal dada por [8]:

$$(d_{hkl})^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \left(\frac{l}{c} \right)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos de difração, a e c são os parâmetros da célula hexagonal, h, k e l são os índices de Miller e θ_{hkl} é o ângulo de difração. Mostramos na

Tabela 3 a relação entre intervalos de varredura dado em graus e o índice de Miller.

Tabela 3 - Picos de difração de raio-x para o Carbono Pirolítico:

Amostras	$2\theta_{hkl}$ (graus)	hkl
77	26.0	02
	43.0	10
80	26.0	02
	42.8	10
81	26.0	02
	42.7	10
29	25.8	02
	42.6	10

Mostramos na Tabela 4 a razão entre os parâmetros de hexagonalidade para o carbono pirolítico com vareduras no intervalo de 140° à 4° .

Tabela 4 - Parâmetros da célula hexagonal a e c e a razão hexagonal a/c

Amostras	a (Å)	c (Å)	a/c
77	2.4	6.9	2.8
80	2.4	6.9	2.8
81	2.4	6.9	2.8
29	2.5	6.9	2.8

As figuras mostram os resultados de difração de raios-x para diversas amostras com tensões de ruptura medidas experimentalmente de 117.3 Gpa e 170.2 Gpa respectivamente.

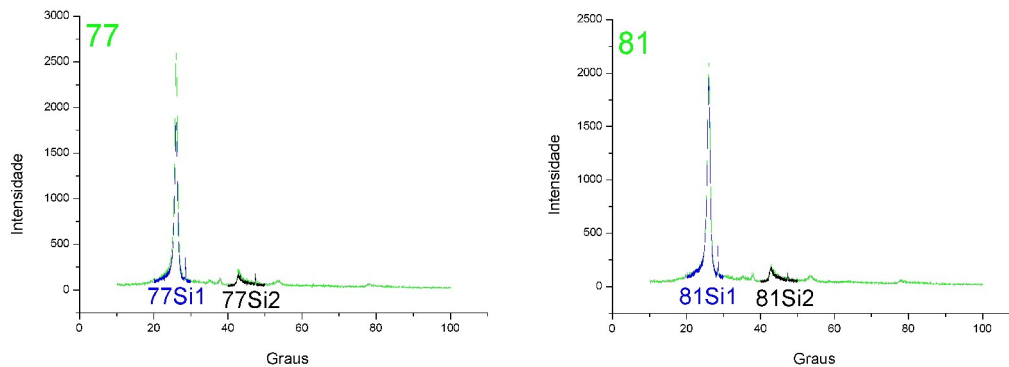


Figura 37 - Diagrama de difração de raio-x do Carbono Pirolítico com tensão de ruptura de 117.31 Gpa e 170.21 Gpa respectivamente.

O difratograma do Carbono Pirolítico apresenta dois pico de Carbono bem definidos situados em 25.9° e em 42.7° . os quais referem-se as distâncias interplanares de 3.4 Å e 2.1 Å respectivamente caracterizando um material onde a ordem se limita à possibilidade de encontrar um outro átomo distante de um primeiro escolhido arbitrariamente sem qualquer periodicidade no espaço indicando uma estrutura turbostática isto é com ordem

bidimensional. A posição dos picos foi ajustada por funções de Voigt cujos parâmetros estão relacionados com nossos dados.

No difratograma das amostras testadas medimos o tamanho médio dos cristalitos L_a através da largura a meia altura (linha 10) e a distância entre os cristalitos L_c (linha 02) através da equação de Sherrer. Cujos resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Força de ruptura (N), tamanho do cristalito e distância entre eles

Amostras	Gpa	$d_{02}(\text{Å})$	$L_c (\text{Å})$	$d_{10}(\text{Å})$	$L_a(\text{Å})$
77	117.3	3,431	47,9	2,105	5,0,7
80	211.8	3,435	47,9	2,114	50,7
81	170.2	3,436	47,9	2,117	50,7
29	256.6	3,453	47,8	2,122	50,7

O alargamento intrínseco pode ser obtido partindo do difratograma de uma amostra padrão como por exemplo o Silício o qual foi utilizado como nossa amostra padrão.

Este alargamento depende do tipo de curva utilizada no ajuste dos dados; para uma curva pseudo Voigt, o alargamento intrínseco é determinado por:[8]

$$(B_g)^2 = (B_m)^2 - (B_s)^2$$

onde B_g é o alargamento de linha, B_m é a largura de linha para um único plano da amostra medida e $B_s = 0.169$ é o alargamento intrínseco na amostra padrão que foi calculado pela largura a meia altura da linha de difração Si

(220). A Tabela 6 mostra os resultados do alargamento de linha do carbono pirolítico em radianos.

Tabela 6 - Alargamento de linha no Carbono Pirolítico por difração de raio-x

Amostras	Alargamento de linha ($\Delta\theta_{002}$)(rad)
77	1,58E-02
80	1,55E-02
81	1,62E-02
29	1,68E-02

A caracterização das intensidades e dos picos de difração foi feita utilizando uma das amostras cujo o pico mais intenso corresponde ao plano 02 e o menos intenso ao plano 10 cujas intensidades determinadas nas medidas estão mostradas na Tabela 7

Tabela 7 - Intensidades dos picos de difração de raio-x no Carbono Pirolítico

Planos	Intensidades dos picos %
02	100%
10	8,8%

O arranjo turbostrático e a distância interatômica elevada do Carbono Pirolítico pode caracterizar um material com elevado grau de imperfeição dos cristalitos e que apresentam picos em 2θ resultando de um ordenamento a curta distância. Isto nos permite dizer que os átomos de Carbono estão ordenados em redes bidimensionais hexagonais sem ordenamento gráfico, não apresentando reflexões do tipo (hkl) característica de cristais tridimensionais. A análise dos resultados de difração de raios – X para as amostras de carbono pirolítico não revelaram nenhuma correlação com suas

propriedades mecânicas. O tamanho e a distância interplanar dos cristalitos de carbono revelam propriedades e defeitos estruturais deste material numa escala de tamanho muito menor que a escala de tamanho dos defeitos que geram fratura neste material, por isto não conseguimos relacionar as características microestruturais deste material com suas características mecânicas.

Espectroscopia Raman

O espectrômetro Raman utilizado nos experimentos consiste de um triplo monocromador (DILOR XY), equipado com um detector CCD. Um microscópio óptico (OLYMPUS BH-2) é acoplado ao espectrômetro para focalizar o feixe do laser na amostra e coletar a luz espalhada. Um laser de Argônio 2.41 eV foi usado para excitar a amostra. Foi utilizada, em nossos experimentos, a linha de excitação de 514.0 nm em amostras com diferentes tensões de ruptura.

Nesse trabalho foram feitos vários espectros de espalhamento Raman na condição de retro-espalhamento em amostras escolhidas de acordo com o valor de tensão de ruptura. A Figura 40 ilustra o espectro de espalhamento Raman mostrando a banda D de desordem e a banda G da estrutura gráfica. O espectro de espalhamento Raman não apresenta qualquer diferenciação para amostras com parâmetro m de Weibull pequeno ou grandes.

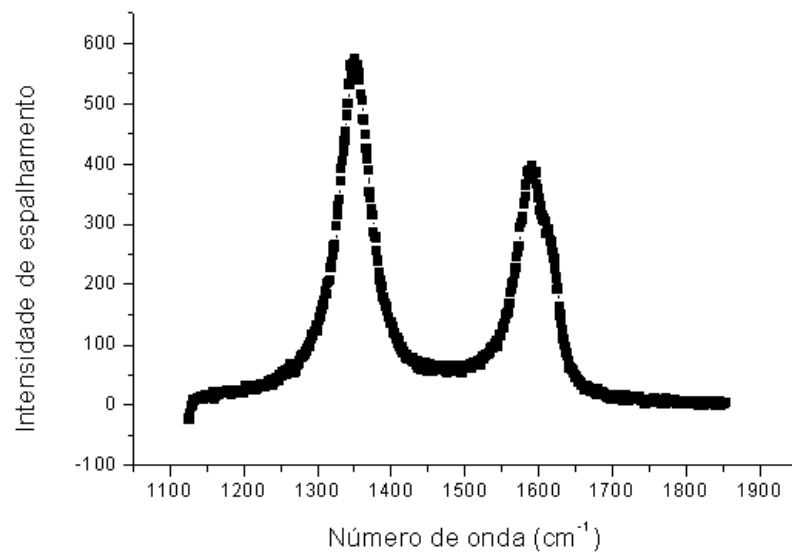
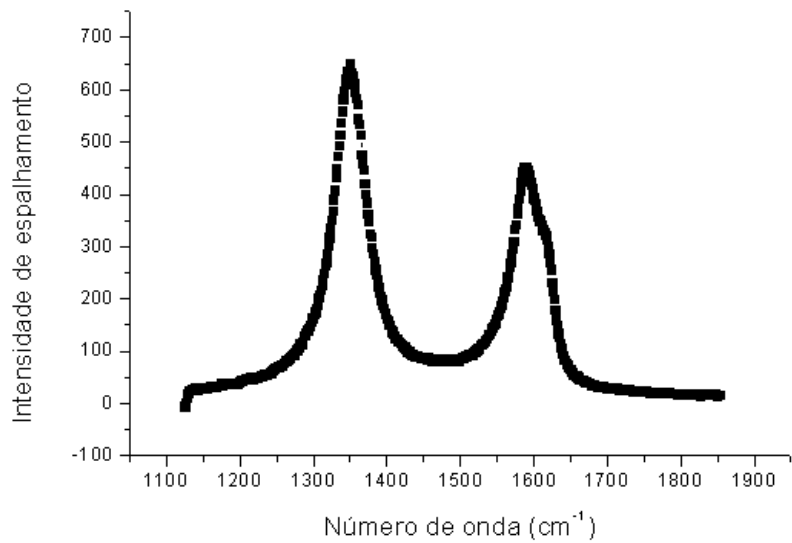


Figura 38 - Espectro de espalhamento Raman mostrando a banda D de desordem centrada em 1358 cm^{-1} e a banda G da estrutura gráfitica centrada em 1575 cm^{-1} . Sendo a fig38a representativa de amostras com parâmetro m de Weibull pequeno ($m = 2.9$) e a fig38b representando amostras com parâmetro de Weibull grandes ($m = 5.8$).

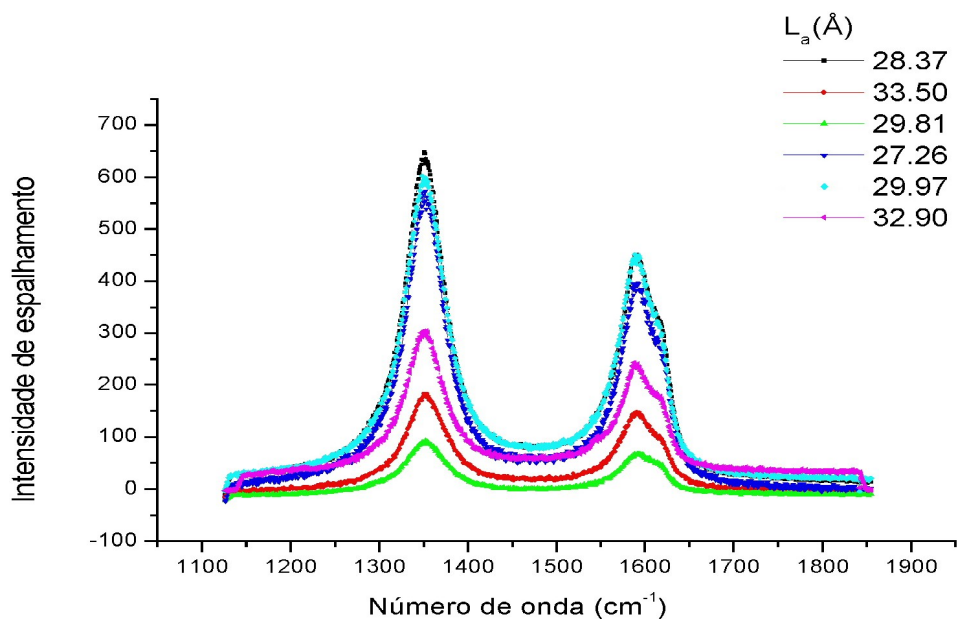


Figura 39 - Gráfico mostrando a comparação entre diferentes amostras revelando uma dispersão do tamanho dos cristalitos de carbono.

A comparação entre a tensão de ruptura e o tamanho de cristalitos estão mostrados na Tabela 8 e ilustrada na Figura 39.

Tabela 8 - mostra a razão entre a intensidade das bandas D e G e o tamanho dos cristalitos para varias amostras com diferentes tensões de ruptura.

	Gpa	$I_d / L_a(\text{Å})$
35	43.37	0,65 28,76
76	155.02	0,75 32,90
83	81.71	0,68 29,81
77	117.31	0,68 29,97
79	186.69	0,64 28,37
81	170.21	0,76 33,50
80	211.77	0,62 27,26
255	290.43	0,69 30,31

Estes resultados mostram que não há relação entre o tamanho do cristalito e a tensão de ruptura do Carbono Pirolítico. Isto mostra que defeitos estruturais em escala microscópica são os principais agentes responsáveis pelo mecanismo de fratura deste material.

Análise do Carbono Pirolítico por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Micro-sonda Eletrônica

As superfícies de fraturas geradas a partir do ensaio de flexão a quatro pontos foram observadas com microscopia eletrônica de varredura para estudar a morfologia da superfície fraturada. Foram feitas micrografias dos carbonos Pirolítico nacionais e importados, como vistos nas Figura 40 - Figura 43.

Um aspecto muito interessante é que as características do Carbono Pirolítico brasileiro possui características de fratura diferente das do mesmo Carbono importada. Estas características são independentes da resistência à tensão. O relevo de fratura do carbono pirolítico brasileiro evidencia uma dupla característica estrutural com uma região colunar e outra isotrópica em amostras com pequeno módulo de Weibull e uma estrutura apenas isotrópica nas as amostras com elevado módulo de Weibull além disto ainda existe uma diferença entre o relevo destas duas amostras sendo que as amostras com grande módulo de Weibull apresentam um relevo mais regular apresentando assim uma melhor qualidade. O relevo de fratura do carbono pirolítico importado evidencia uma característica estrutural apenas isotrópica tanto em amostras com pequeno módulo de Weibull quanto para as amostras com elevado módulo de Weibull, Sendo que é possível observar um relevo mais regular nas amostras com grande módulo de Weibull. É importante salientar que as amostras brasileiras se referem a um processo de fabricação que

ainda está em fase de desenvolvimento enquanto o material importado já se apresenta em processo de fabricação e estando a anos usado na fabricação das próteses valvulares.

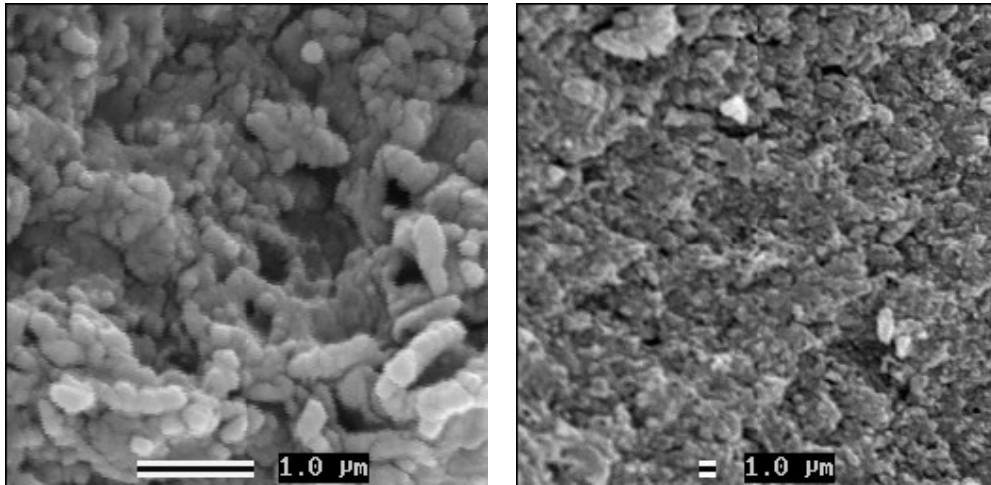


Figura 40 - Superfícies típicas de fratura do carbono pirolítico em amostras brasileiras com baixo valor do módulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação

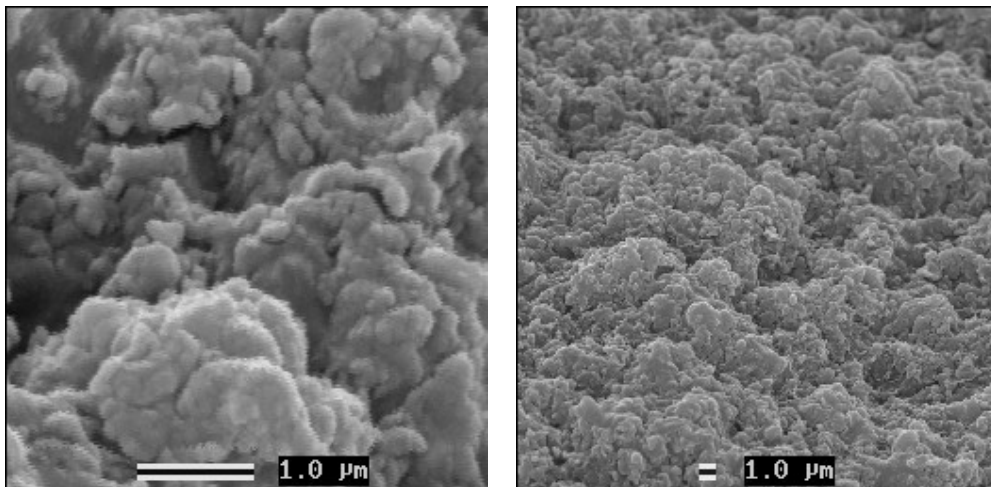


Figura 41 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra importada com baixo valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação

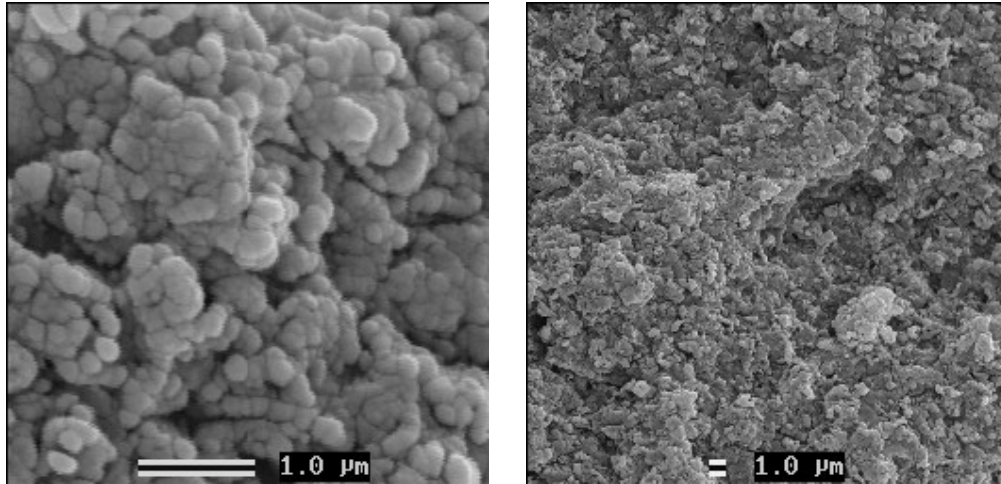


Figura 42 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra brasileira com elevado valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação

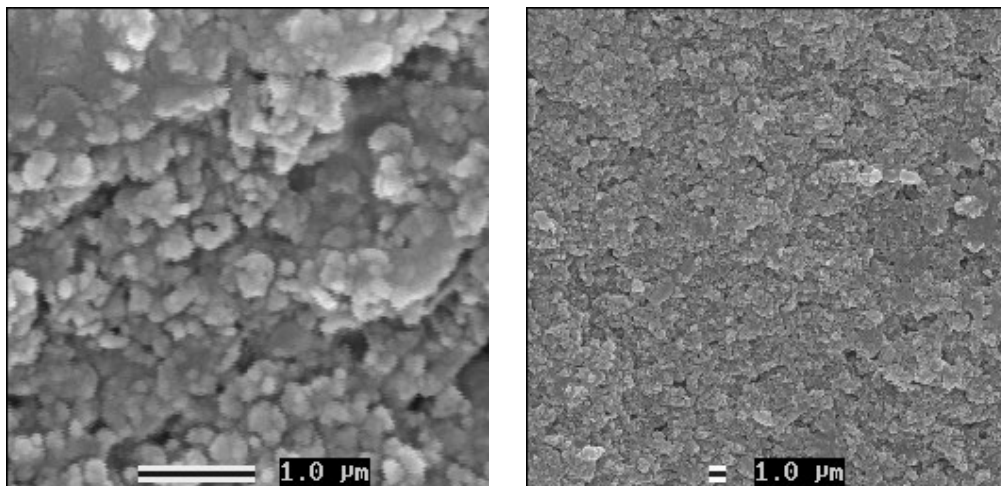


Figura 43 - Superfícies típicas de ruptura do carbono pirolítico em amostra importada com elevado valor do modulo de Weibull a) grande ampliação b)baixa ampliação

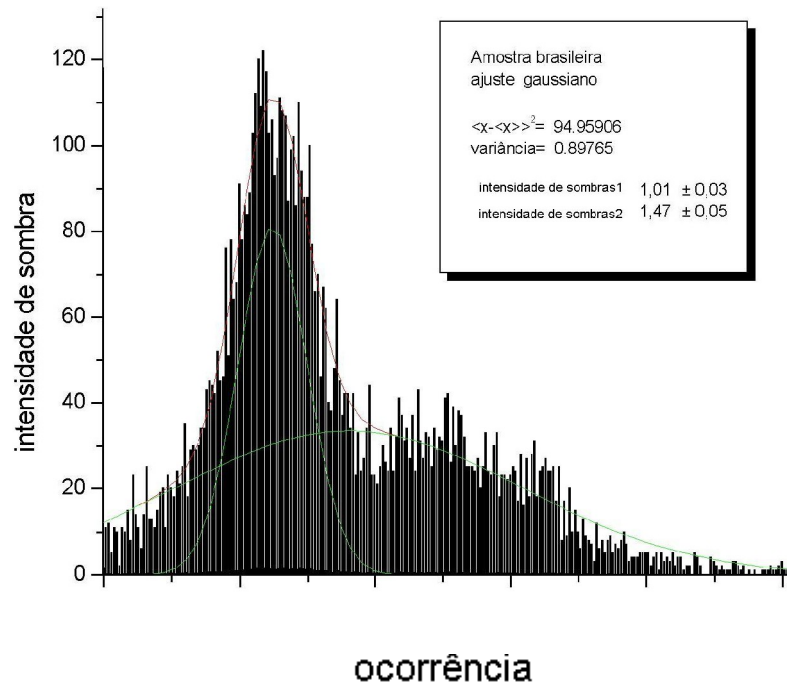


Figura 44 – histograma de escuros da fotografia extraída por microscopia eletrônica mostrando uma distribuição bi-modal de intensidade de sombras.

Tabela 9 – Valores relativos à intensidade de sombras da região de fratura do carbono pirolítico

Intensidades de sombras do carbono pirolítico			
Amostras	Origem	intensidade1	intensidade2
Figura 43a	Brasil	1,7	2,0
Figura 44a	Importada	2,1	2,1
Figura 45a	Brasil	1,0	1,5
Figura 46a	Importada	1,9	2,5

O carbono pirolítico apresenta uma distribuição bi-modal de intensidade de sombras. Esta distribuição bi-modal é característica da superfície de

fratura deste material e pode ser analisada pela distribuição de intensidade de sombras, isto é, pela distribuição de escuros da fotografia extraída por microscopia eletrônica, ilustrada pela Figura 44. A micrografia eletrônica da superfície de fratura revela características distintas quando se compara as amostra nacionais e as importadas mas, ambas com distribuição bi-modal de intensidade de sombras.

A Tabela 9 mostra os resultados dos valores relativos a intensidade de sombras da região de fratura do carbono pirolítico. Na pequena amostragem da análise da superfície de fratura não foi possível estabelecer qualquer relação de sua morfologia com as propriedades mecânicas do material.

A composição do carbono pirolítico foi também analisada através de um mapeamento químico por micro-sonda eletrônica centrada na detecção elementar de boro e carbono. Esta análise nos revela que o boro está incorporado ao carbono na forma de micro-precipitados de C_4B , como identificado por difratometria de raios – X. Nas amostras analisadas nota-se uma distribuição estratificada de micro-precipitados de C_4B sem grandes variações na sua distribuição.

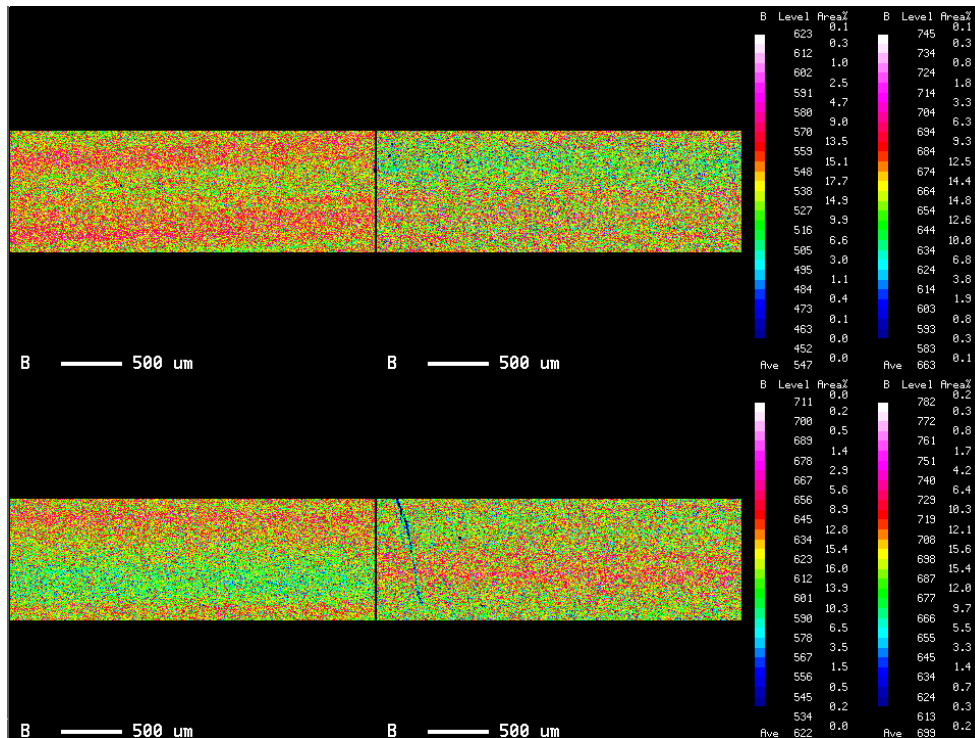


Figura 45 – Mapeamento químico de distribuição elementar de boro em amostras de carbono pirolítico por micro-sonda eletrônica.

A Figura 45 mostra mapas de distribuição quantitativa de boro e carbono em uma amostra de carbono pirolítico. Pode se verificar que estes dois elementos estão distribuídos sobre toda a superfície com pequenas flutuações em concentração.

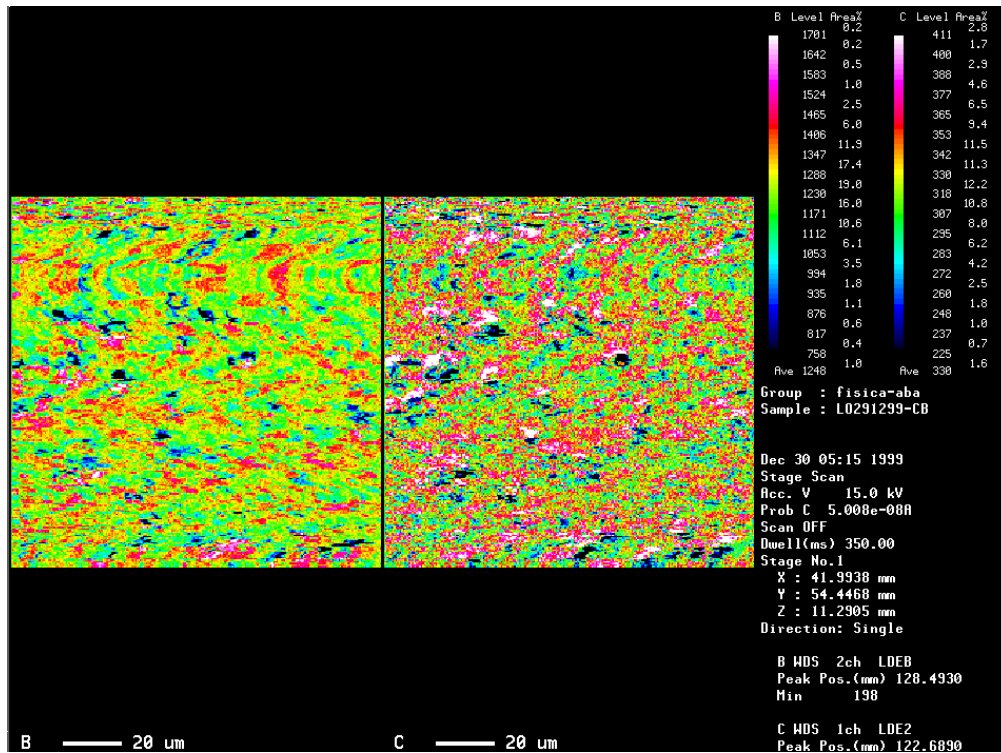


Figura 46 – Mapeamento químico de distribuição elementar de boro e carbono em amostras de carbono pirolítico por micro-sonda eletrônica.

A Figura 47 mostra o mapeamento morfológico do carbono pirolítico por retro-espalhamento de elétrons secundários, esta amostra apresenta uma superfície com micro-defeitos estruturais evidenciado pelo contraste claro-escuro revelados nas bordas dos defeitos. Estes defeitos de superfície podem estar sendo originados no processamento de usinagem e polimento das amostras.

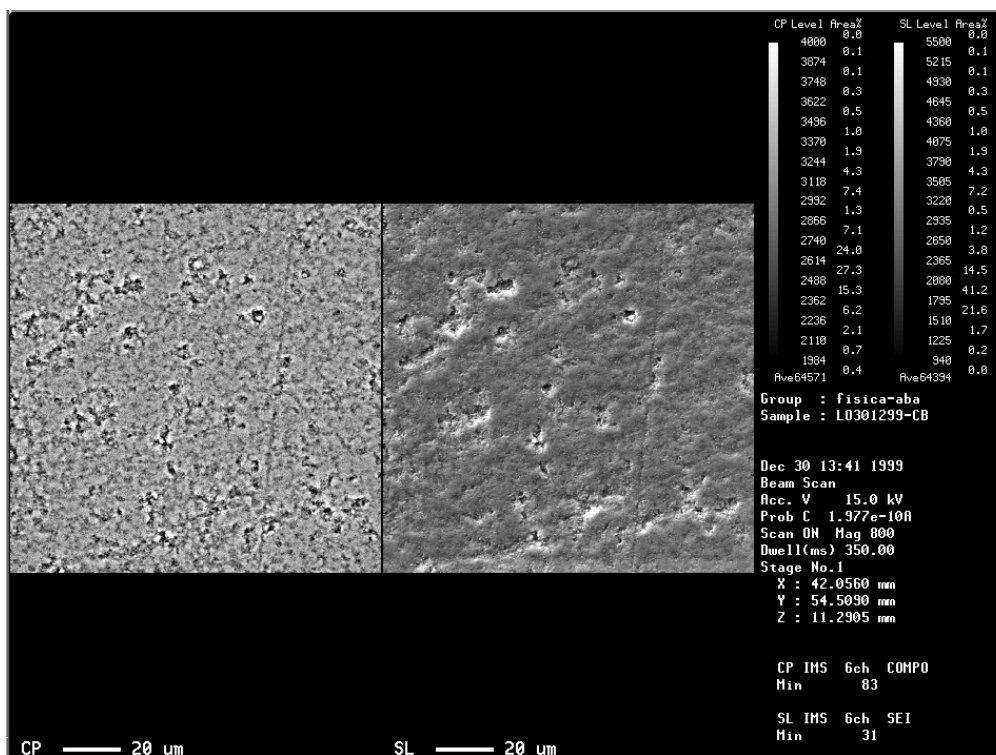


Figura 47 – Mapeamento de relevo do carbono pirolítico por microscopia eletrônica de retro-espalhamento detectando eletros secundários.

Resultados experimentais de modificação superficial e interação sangue-substrato

O carbono pirolítico é um biomaterial utilizado em produção de próteses valvulares cardíacas, portanto é de suma importância saber como este material interage com o sangue.[45][44] Interações deste tipo e suas respostas biológicas recebem o nome de hemocompatibilidade e podem ser analisadas por meio de vários testes entre eles: a agregação plaquetária, energia interfacial e a coagulação in vivo.as quais foram estudadas neste trabalho.

Para fins de comparação fizemos testes em superfícies de materiais tais como: o aço inoxidável, o acrílico e o carbono pirolítico modificados superficialmente. O processo de modificação superficial consiste na adesão organizada de moléculas anfifílicas sobre a superfície do bioimplante com finalidade de alterar sua energia interfacial sólido – vapor. Tal mudança pode ser observada pela alteração do ângulo de molhadura de líquidos sobre a superfície do bioimplante.

Para que os testes de hemocompatibilidade possam ser realizados precisamos fazer uma preparação das amostras as quais envolvem seleção das amostras, polimento e limpeza[47][46]

Preparação de Amostras para Estudos Microestruturais através de polimento[5]

Após selecionar amostras sem defeitos macroscópicos as preparamos para estudos microestruturais através do polimento. O polimento é uma técnica bastante poderosa para analisar as propriedades e o comportamento de uma amostra, uma vez que nos mostra a estrutura do material, os seus constituintes micro-estruturais (fases), bem como a morfologia e a distribuição destes[4]. De acordo com a escala da observação, a qual se é feita nos instrumentos empregados, podemos observar características estruturais de grandes dimensões e micro-gráfica como a observação de aspectos micro-estruturais de reduzidas dimensões, como os limites de grão ou outros defeitos cristalinos, recorrendo à óptica de varredura ou à microscopia eletrônica.

Antes de efetuar a observação, torna-se necessário cumprir algumas etapas de preparação do material, as quais devem ser executadas tendo em vista o tipo de material e os meios de observação com que efetivamente

trabalharemos, pois esses dois fatores impõem determinadas condições de preparação da amostra. Como a escolha do local da amostra a observar, o corte ou desbaste e o polimento. Para a obtenção de uma superfície tão plana quanto possível utilizam-se cortes no local e com a orientação desejada o corte deve ser feito de forma lenta e progressiva para evitar modificações na superfície do material. Uma etapa suplementar, entre o corte e o polimento, que pode ser necessária nos casos em que as amostras são muito pequenas e difíceis de manusear uma montagem consiste no agrupamento em um conjunto rígido formado por amostras e por um suporte que resiste aos esforços durante o polimento não ocorrendo movimentos entre a amostra e o suporte. Na etapa do polimento é que se remove as irregularidades da superfície obtendo uma superfície plana para observação. No caso da macrografia, a superfície final poderá apresentar um relevo microscópico sem que isso prejudique a análise, mas, no caso da micrografia óptica, já se torna necessária uma superfície especular, pois a presença de rugosidades superficial conduz à dispersão da luz em múltiplas direções.

Os processos de polimento, os mais comuns são os polimentos mecânicos, em que o desgaste da amostra é obtido através da utilização de uma série de abrasivos de granulometria decrescente. Devemos, se necessário, melhorar a planificação da amostra, efetuar a montagem da amostra numa resina.

Durante o polimento há necessidade de se observar freqüentes vezes a amostra para controlar o estado de superfície da amostra. O processo inicia-se na lixadeira rotativa de polimento. O conjunto formado pela amostra, pelas mãos e pelos pulsos deverá manter-se rígido, mas descontraído, para que a pressão exercida não seja exagerada e os movimentos sejam executados com suavidade. O polimento será conseguido através de movimentos regulares ao longo de toda a extensão da lixa. Para se assegurar esses movimentos, os antebraços, os pulsos e as mãos manter-se-ão quietos. Deverá, portanto mover apenas os cotovelos. A orientação da amostra ao

iniciar o polimento é importante e deve-se evitar exercer sobre a amostra uma pressão assimétrica para evitar que ela adquira uma forma inadequada. O desbaste deve ser realizado sob água corrente abundante, para evitar o aquecimento da amostra e para a remoção das partículas arrancadas da amostra e do abrasivo, as quais iriam alterar a micro-estrutura a observar.[5]

A seqüência de polimento consiste, numa primeira fase, em utilizar as lixas de polimento, desde a mais grossa até a mais fina. A transição entre lixas far-se-á quando, por observação não forem observáveis riscos em mais de uma direção correspondente à que por último se trabalhou. Ao passar de uma lixa para a seguinte deverá rodar a amostra de 90°, de modo a que os riscos deixados pelo abrasivo da nova lixa façam um ângulo reto com os deixados pela lixa anterior. Tal cuidado tem por finalidade detectar o momento em que desaparecem os riscos introduzidos pela lixa anterior. Após eliminar esses riscos deverá proceder a outro desbaste na mesma lixa, de modo a que os riscos cruzem a 90° com os acabados de referir, da mesma lixa, a fim de eliminar o material deformado pelo abrasivo da lixa anterior. Ao acabar o polimento numa lixa e antes de passar à seguinte, lave cuidadosamente a amostra e as mãos, para evitar contaminações de cada lixa com material da lixa anterior, de maior granulometria. A pressão a utilizar durante o desbaste será tanto maior quanto mais duro é o material a desbastar, não devendo ser excessiva para não a deformar e faturar, mas deverá ser suficiente para que se dê a eliminação rápida dos riscos da lixa anterior. Um desbaste excessivamente prolongado provoca mais um "empastamento" do material do que o corte que se pretende. Terminada a utilização da última lixa e lavadas as mãos e a amostra, poderá passar à polidora rotativa. Antes, porém, deverá bolear o rebordo da montagem da amostra a fim de não ferir os panos de polimento.

Com o aparelho desligado coloque o prato sobre o qual está montado o pano destinado à pasta de diamante (granulometria de 9 um). Note que os pratos estão identificados com a indicação da granulometria a que se

destinam e que em caso algum se deverão misturar pastas diferentes no mesmo pano, sob pena de impossibilitar qualquer polimento posterior. Coloque o aro de proteção na polidora, a pasta de no centro do disco e espalhe ligeiramente. Para assegurar a lubrificação, coloque no pano um pouco de álcool isopropílico. Mantenha-se frente à polidora. Segure a amostra com três dedos de uma das mãos. Lembre-se de que deverá manter a rigidez do conjunto amostra-mão-pulso antebraço- cotovelo. Os movimentos verticais para colocar a amostra no prato e para ajustar a pressão deverão ser feitos com o ombro.

A amostra deve ser orientada de forma que os riscos deixados pela rotação do pano sejam perpendiculares aos deixados pela última lixa. Ligue a polidora e regule a velocidade de rotação para 300-400 rpm.

Lentamente, e segurando a amostra com firmeza, leve-a a contatar com o pano, exercendo alguma pressão. A regulação da pressão exercida pode ser feita com o auxílio do amperímetro da polidora. A pressão ideal corresponde aproximadamente ao aumento de 0,05 a 0,1 A relativamente à rotação livre do prato.

A forma mais simples de proceder consiste em manter estática a amostra durante algum tempo, e retirá-la então a fim de observar os resultados. Uma técnica alternativa, mais delicada, mas que garante melhores resultados, consiste em, mantendo constante a orientação da amostra, imprimir-lhe um movimento circular regular, em sentido contrário ao da rotação do prato. Sugere-se que utilize a técnica em que sentir maior à-vontade.

Antes de observar o estado de superfície da amostra, a amostra deve ser limpa com algodão embebido em álcool, seguido de uma passagem por água corrente e novamente com algodão e álcool, após o que deverá empregar o secador para secar completamente a amostra. Ao se preparar para trocar de pano, deverá proceder da mesma forma e, além disso, lavar as mãos.

Se a amostra está em condições de passar à pasta de diamante de granulometria mais fina (6um até 1/4 um), troque o prato da polidora e repita os procedimentos acima descritos.

No final, Lava-se a superfície da amostra com álcool e seca-se com o secador

As técnicas desenvolvidas para o processo são adequadas para vários tipos de materiais embora por vezes com algumas adaptações. No decorrer deste trabalho observaremos micrográfica de amostra preparado a partir de uma peça de Carbono Pirolítico e uma última análise, através do estudo da micro-estrutura, inferindo algumas informações relativas à sua composição.

Para a preparação de nossas amostras utilizamos resina para montagem a frio, lixas, mesa de polimento, polidora rotativa, pano de polimento, algodão, papel, detergente, pasta de diamante, álcool, pinças, e secador.

As amostras utilizadas consistem de lâminas de Carbono Pirolítico, aço inoxidável, e acrílico.

Limpeza das Amostras

Após a etapa de polimento, as amostras passaram por um processo de limpeza.

Elas foram levadas ao ultra-som com água destilada e sabão depois de um atrito mecânico com escova macia e outras vezes somente com água destilada até todo sabão ser removido. Foi então enxaguado com álcool isopropílico e colocada na estufa à 120°C até secar.

Um pouco antes das amostras serem utilizadas elas passam por uma segunda limpeza, para o decrescimento de prováveis pontos gordurosos, a qual consiste em um banho de vapor de acetona por alguns minutos.

Quando reaproveitamos as amostra, elas devem ser atacadas na superfície por um reagente químico apropriado e posteriormente limpas partindo do primeiro ponto do processo de limpeza.

Ângulo de contato entre substratos e líquidos

No processo de medida dos ângulos de contato usamos um aparato simulando um goniômetro contendo: um microscópio, uma câmera digital xps304 Kodak, um computador e dois programas onde um deles em c++ para tratar imagens e outro xps (nome do programa) para captar imagens.

O procedimento inicializou-se colocando gotas sobre a superfície do substrato. A seguir a sua imagem foi capturada e posteriormente processada.

A partir destes dados obtivemos a curva referente à interface da gota e traçamos uma tangente no ponto de interseção entre a interface e o substrato. O valor em graus obtido entre esta tangente e o substrato é denominado ângulo de molhadura.

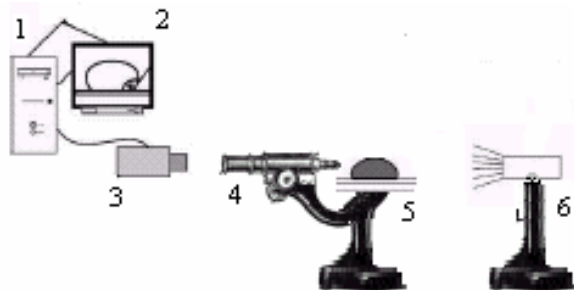


Figura 48 - Equipamento experimental para determinação da tensão superficial pelo método da gota. Onde 1- micro computador 2- tela para visualização 3- câmera digital 4- microscópio 5- mesa suporte com 3 eixos de movimentação 6- luz polarizada

Para cada diferente líquido o substrato passou novamente pelo processo de limpeza descrito acima. Devido ao tratamento apolar dado a superfície de nossas amostras não deverá haver vestígios de água quando estas forem mergulhadas em água.

Quando as amostras estão devidamente tratadas, medimos o ângulo de molhagem com os líquidos citados na Tabela 10:

Tabela 10 - Tensão superficial de alguns líquidos a 20 °C [10]

Líquido	Fórmula química	Tensão superficial (erg/cm ²)
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	76.1
Água	H ₂ O	73.05
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	43.5
Tetracloroeto de Carbono	CCL ₄	26.95
Álcool etílico	C ₂ H ₆ O	22.3
Acetona	C ₃ H ₆ O	23.70

A Figura 49 mostra imagens capturadas de gotas sobre o Carbono Pírolítico o inox e o acrílico antes e depois do tratamento de modificação superficial.

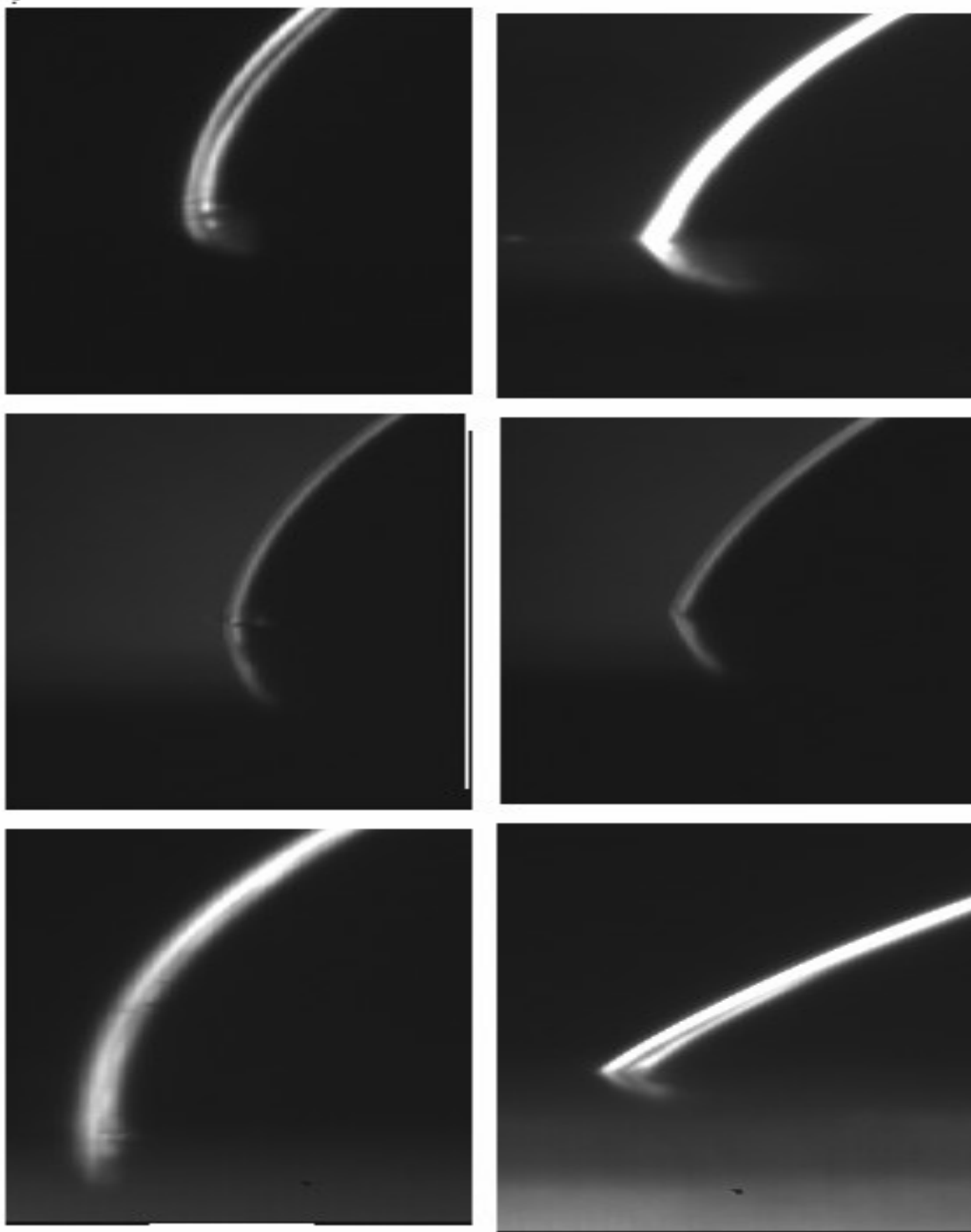


Figura 49 – Perfis de molhadura de água sobre várias superfícies as imagens do lado direito são referentes a superfícies modificadas e as do lado esquerdo sem modificação superficial onde a)- é superfície de aço inoxidável, b)-é superfície de carbono pirolítico e c)- é superfície de acrílico

Cujos valores dos ângulos medidos estão na tabela a seguir:

Tabela 11 - Ângulo de molhagem por água em algumas superfícies com e sem tratamento.

Material	Ângulo de molhagem	
	Não modificado	modificado
Aço inox 304	62°4'	84°6'
Carbono Pirolítico	65°7'	86°4'
Acrílico	42°2'	86°5'

Método de Zisman

As medidas dos ângulos de contato foram feitas utilizando vários líquidos com 4 volumes distintos da gota sobre a superfície de Carbono Pirolítico e de Carbono Pirolítico modificado pelo processo de cobertura por silanos.

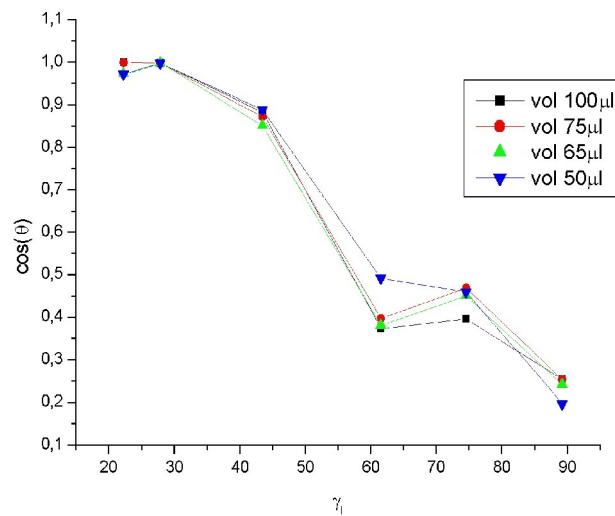


Figura 50 - Gráfico de Zisman - $\cos\theta_{vs} \times \gamma_{lv}$ em a) vários volumes de líquido no Carbono Pirolítico

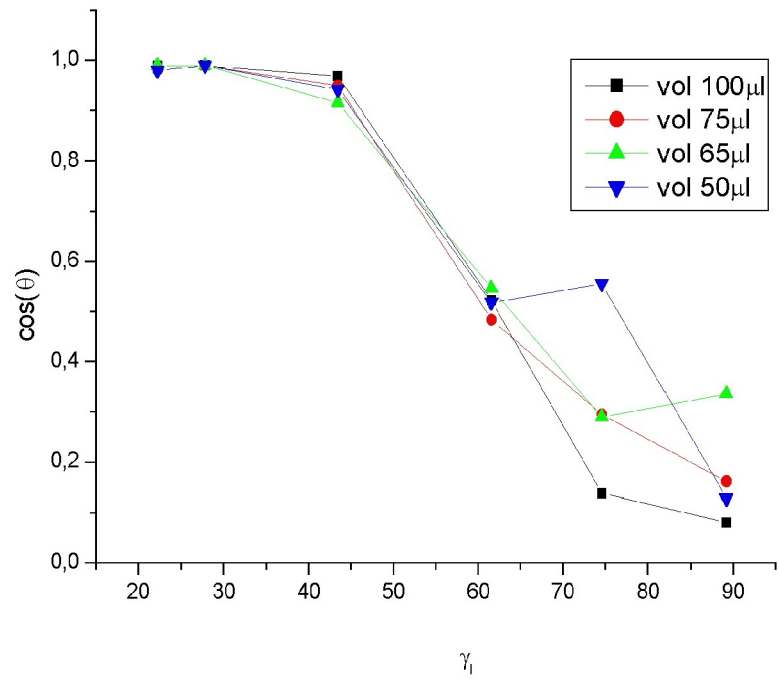


Figura 51 - Gráfico de Zigman - $\cos\theta_{vs} \times \gamma_{lv}$ em b) vários volumes de líquido no Carbono Pirolítico modificado

Podemos observar na Figura 52 que para qualquer volume de líquido sobre o substrato de Carbono Pirolítico a tensão superficial é maior na superfície modificada.

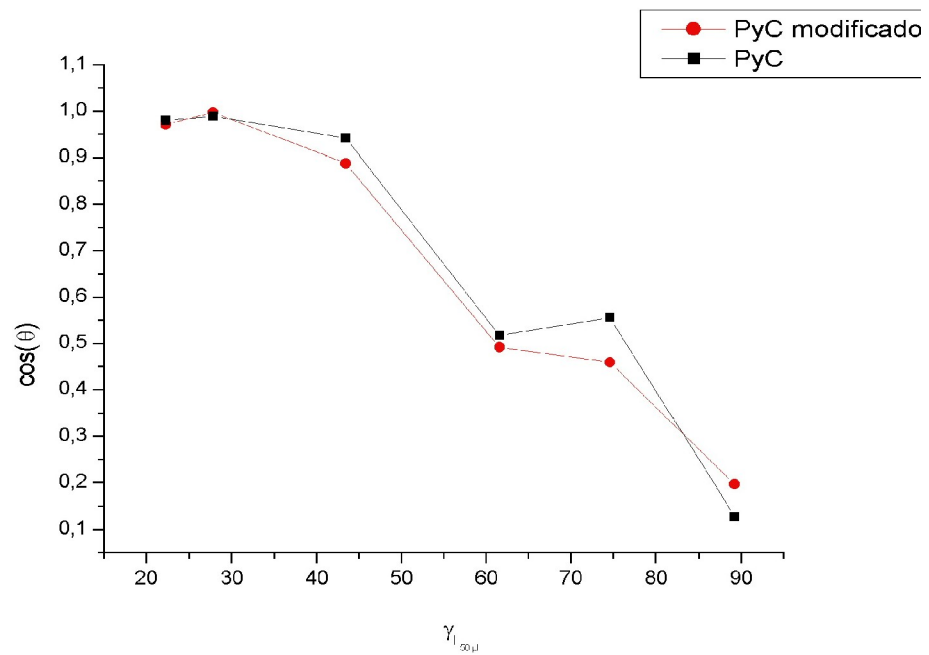


Figura 52 - Gráficos para comparação entre tensão superficial entre Carbono Pirolítico e Carbono Pirolítico modificado por silano com volumes constantes.

A tensão superficial do sólido é calculada pela regressão linear estimada entre ângulo de molhadura e a tensão superficial dos vários líquidos.

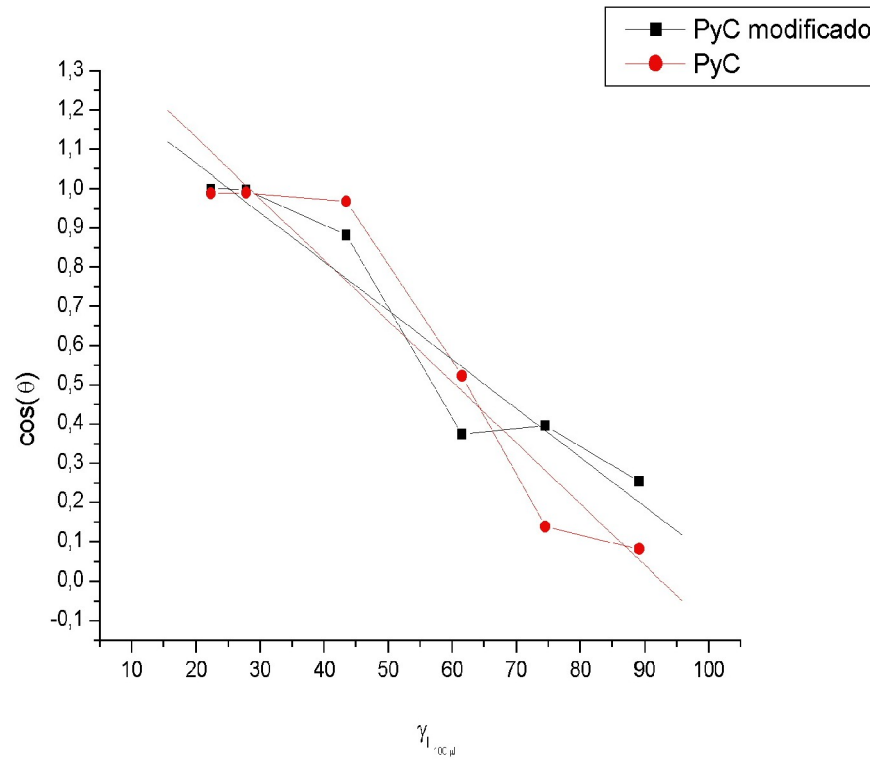


Figura 53 - Regressão linear da tensão superficial do carbono pirolítico para a obtenção da energia interfacial crítica da superfície.

A análise destes dados nos permitiu saber que a tensão superficial do Carbono Pirolítico é 9,37% maior do que a tensão superficial do Carbono Pirolítico modificado pelo processo de cobertura por moléculas anfifílicas com arranjo homeotrópico como pode ser observado na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores da tensão superficial do Carbono Pirolítico e do Carbono Pirolítico modificado por silano

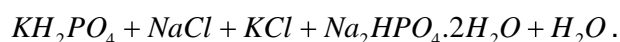
Gráficos Zisman Carbono Pirolítico		
Volume	Tensão superficial Carbono Pirolítico (erg/cm ²)	Tensão superficial PyC _{modificado} (erg/cm ²)
50 μm	27.76	25.82
65 μm	25.84	23.72
75 μm	27.18	25.09
100 μm	28.37	25.16

A energia interfacial media do Carbono Pirolítico modificado foi de 25 erg/cm² ou seja na região teórica prevista de maior biocompatibilidade. [39]

Adesão plaquetária

O plasma rico em plaquetas foi extraído coletando-se o sangue em um tubo de ensaio com 3,8% de anticoagulante citrato de sódio e centrifugando 120g por 5-10min. O plasma rico em plaquetas fica com uma concentração de aproximadamente 10⁵ células ml³. Depois deste procedimento coloca-se o plasma rico em plaquetas sobre as superfícies de Carbono Pirolítico recoberto hidrofobicamente e hidrofílicamente e não recoberto em estufa por 1 hora à 37^o graus e as fixa com glutaraldeído 2% e desidrata com metanol em porções crescentes até 95% em tampão logo depois da evaporação dos solventes faz-se a contagem via microscópio eletrônico.[43][54]

O tampão utilizado para este experimento é uma solução de



Para a análise de contagem da densidade de plaquetas aderidas as amostras foram cobertas por um filme de ouro por evaporação a vácuo.

Varias imagens de microscopia eletrônica foram feitas nas amostras modificadas e não modificadas para contagem estatística de plaquetas. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos da densidade superficial média no número de plaquetas aderidas.

Tabela 13 - Contagem de plaquetas nas amostras de Carbono Pirolítico.

Contagem de plaquetas	
PyC com modificação hidrofílica	~97.3 plaquetas/ μm^2
PyC sem modificação	~71 plaquetas/ μm^2
PyC com modificação hidrofóbica	~12.5 plaquetas/ μm^2

Podemos verificar uma redução de 5,7 vezes no número de plaquetas aderidas ao Carbono em relação à superfície hidrofóbica e uma redução de 7,8 vezes no número de plaquetas aderidas ao Carbono com modificação hidrofílica em relação à superfície hidrofóbica observado na Figura 54

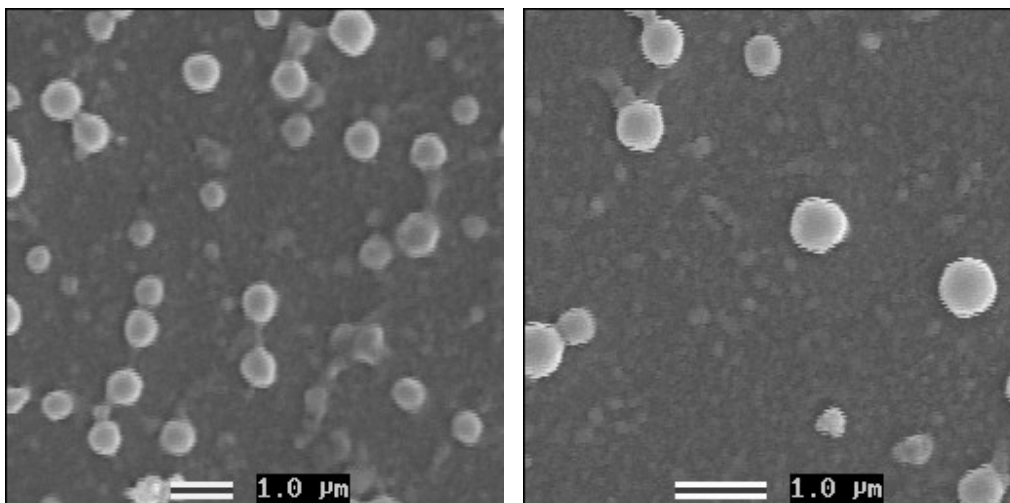


Figura 54 - Comparação entre o número de plaquetas aderidas na superfície de Carbono Pirolítico e no Carbono Pirolítico com superfície hidrofóbica.

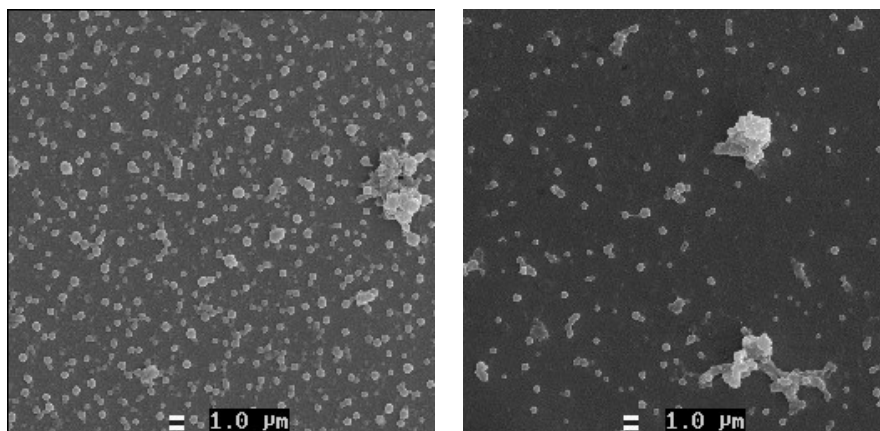


Figura 55 - comparação entre o número de plaquetas aderidas na superfície de Carbono Pirolítico com superfície hidrofílica e com superfície hidrofóbica.

Sabendo que a superfície do Carbono Pirolítico modificado tem tensão superficial na faixa de maior compatibilidade com sistemas biológicos e observando o decréscimo de plaquetas aderidas no Carbono Pirolítico modificado hidrofobicamente fizemos um implante (Teste in vivo) para verificar a trombogenicidade de nossa superfície.

Foram preparados para o implante dois botões. Cada um deles com um centímetro de diâmetro. As superfícies destes botões eram de carbono pirolítico e um deles foi recoberto por uma camada de moléculas anfifílicas. Para este implante foi seguido um protocolo para estudo “in vivo” de hemocompatibilidade de materiais usados em próteses valvares, o qual é regulamentado de acordo com as práticas do “UNIVERSITY OF MINNESOTA CARDIOVASCULAR SURGICAL RESEARCH LABORATORIES STANDARD OPERATING PROCEDURES e de acordo com as regras da 21CFR Nonclinical Good Laboratory Practices”. Estes botões foram implantados na veia cava de uma ovelha, espécime escolhido por ser um animal cujo

tamanho permite a dissecação da aorta para realização do implante e que permite um jugamento racional a respeito das complicações que possam ocorrer durante o implante. Os botões permaneceram implantados durante duas horas sem hepanização do sangue do animal. A Figura 56 mostra os botões extraídos da veia cava da ovelha com trombos em sua superfície.



Figura 56 – 1) Botão de carbono pirolítico sem modificação superficial para implante coberto por trombos, 2) Botão de carbono pirolítico com modificação superficial para implante coberto por trombos

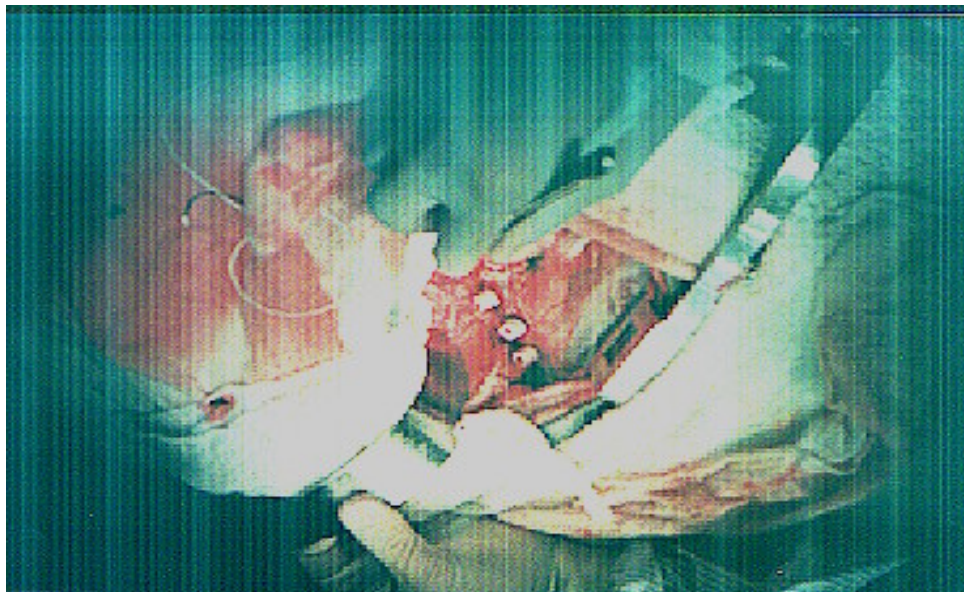


Figura 57 - Fotografia mostrando o posicionamento dos botões na veia cava da ovelha durante o implante.

Após o tempo determinado os botões foram retirados lavados com soro fisiológico e fotografados. Este ensaio in-vivo mostrou uma enorme diferença na formação de trombo entre as duas superfícies de carbono. Na superfície de carbono não modificada observou-se uma formação de trombo volumosa e extensa sobre toda a área. No botão de carbono modificado observou-se a formação de um pequeno trombo na sua região central provavelmente causada por uma falha no recobrimento superficial já antes notada pela verificação de qualidade do recobrimento por imersão em água. A diferença entre as áreas recobertas de trombo dos dois botões é de 89% o que significa que esta modificação superficial imita consideravelmente bem o endotélio. Carbono pirolítico modificado superficialmente é então biocompatível e

hemocompatível condições estas essenciais para um bom desempenho biodinâmico.

Conclusão

O carbono pirolítico é considerado como um dos melhores biomateriais utilizados em implantes cardíacos devido a sua alta biocompatibilidade e tromboresistência, baixa taxa de corrosão, oxidação, densidade e isotropia, boa resistência mecânica para aplicações de cargas cíclicas tendo a desvantagem de ser um material frágil.

Para a realização da caracterização mecânica do Carbono Pirolítico foram realizados ensaios de tensão a quatro pontos segundo a norma ASTM D6272. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente pela distribuição de Weibull. Este trabalho mostrou que a qualidade do carbono pirolítico para aplicações em próteses valvulares cardíacas mecânicas é um efeito conjunto de três parâmetros a saber: Módulo de Weibull, tensão de ruptura e tenacidade. Esta qualidade foi discriminada em três classes distintas a saber: a primeira classe de materiais com baixos valores do módulo de Weibull e de tenacidade são considerados materiais de baixa qualidade para fabricação de próteses valvulares, pois podem apresentar característica de carbono lamelar ou com defeito estrutural com risco de ruptura em torno de 10^7 , a segunda classe com tenacidade mediana dentro dos maiores valores de Weibull possuindo um risco de ruptura em torno de 10^2 e a terceira classe com alta tenacidade e dentro dos maiores valores do módulo de Weibull as quais são considerados materiais com grande resistência mecânica com risco de ruptura em torno de 10^{-12} , portanto o melhor biomaterial para fabricação das próteses valvulares. Os ensaios de tensão a quatro pontos foram realizados em amostras brasileiras e importadas sendo verificada uma maior variância do módulo de Weibull para amostras brasileiras quando estas foram comparadas com amostras

importadas do mesmo material. Isto pode ser resultante da manufatura do produto.

Na caracterização microestrutural do Carbono Pirolítico foram utilizadas técnicas de difração de raios – X e espectroscopia Ramam as quais nos permitiram medir o tamanho médio dos cristalitos de carbono mostrando valores na faixa de 20 a 50 Å. Este material também apresenta microprecipitados de C₄B que provavelmente contribuem para o aumento de suas propriedades mecânicas. A microscopia de retro-espalhamento mostrou diferenças entre estruturas do carbono pirolítico mas sem nenhuma relação constatada com as propriedades mecânicas deste material.

Neste trabalho desenvolvemos também modificações superficiais em vários materiais visando a redução da interação sangue-substrato. Foi verificada que a energia interfacial média do Carbono Pirolítico modificado foi de 25 erg/cm² ou seja na região teórica prevista de maior biocompatibilidade. Pelos dos testes de agregação plaquetária verificamos a redução de 5,7 vezes no número de plaquetas aderidas ao Carbono em relação à superfície hidrofóbica e uma redução de 7,8 vezes no número de plaquetas aderidas ao Carbono com modificação hidrofílica em relação à superfície hidrofóbica. O teste “in vivo” mostrou uma enorme diferença na formação de trombo entre as duas superfícies de carbono. Na superfície de carbono não modificada observou-se uma formação de trombo volumosa e extensa sobre toda a área. No botão de carbono modificado observou-se a formação de um pequeno trombo na sua região central. A diferença entre as áreas recobertas de trombo dos dois botões é de 89% o que significa que esta modificação superficial imita consideravelmente bem o endotélio.

Carbono pirolítico modificado superficialmente é agora biocompatível e hemocompatível, condições estas essenciais para um bom desempenho biodinâmico.

Referências Bibliográficas

- [1] LILLEHEI, C. W. *Cardiovasc. Surg.* 1994; 2: 308-17.
- [2] WILSON, L.G. The development of cardiac surgery at Minnesota 1940-1960. In: Wilson LG - *Medical Revolution in Minnesota: a History of the University of Minnesota Medical School*. St. Paul: Midewiwin Press, 1989.
- [3] MENDONÇA JT, CARVALHO MR, COSTA R.K. *J. Thorac Cardiovasc Surg* 1985; 90: 445.
- [4] William CALLISTER Jr., John WILEY & SONS, *Materials Science and Engineering. An Introduction*, New York, 1997
- [5] COLPAERT, HUBERTUS. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns -técnicas de micrografia* 3. ed. São Paulo, Edgard Blücher, ed. da Universidade de São Paulo 1974: 126-156
- [6] CLATHWORTHY Jr. HW, ROBERT EG - *A memorial surgical rounds* 1989: 55-68
- [7] APUD GOTT V.L *Ann Thorac Surg* 1993; 55: 1057-64.
- [8] CULLITY B.D, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley Pub Co, 1977.
- [9] *J. Advanced Materials*;1: 69-73. (1994)
- [10] WEAST, ROBERT C. *Handbook of Chemistry and Physics – a ready-reference of chemistry and physics data* 56th .ed., CRC Press USA , 1975 F-20-46
- [11] *Bioceramics*, **6** (1993) 205-210
- [12] *Journal of Heart Valve Disease*, **5S1** (1996) S32-S49.
- [13] KINOSHITA, Kim. *Carbon Eletrochemical and physicochemical properties*, library of congress cataloging. 1987
- [14] *Journal of Applied Mechanics*, 18 (1951), 293-297.
- [15] *Journal of advanced materials* 1994(1) 69-73

- [16] L. O. LADEIRA, A.V. AGAFONOV and T.H. REIF, Proceedings of I Congresso Latino Americano de Biomateriais- BH Brasil (1998)
- [17] MARTINS, K. A., Flotation science and engineering New York : Marcel Dekker, 1995
- [18] DESALVO,G.J. Theory and structural Design Applications of Weibull Statistics, Astronuclear laboratory, Pittsburgh, pennsylvania(152366)
- [19] Nature **318**, 162 (1985).
- [20] Rev. Mod. Phys. **69**, 691 (1997).
- [21] Rev. Mod. Phys. **69**, 703 (1997).
- [22] Rev. Mod. Phys. **69**, 723 (1997).
- [23] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS e P. C. EKLUND Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, , Academic Press (1996).
- [24] R. SAITO, G. DRESSELHAUS e M. S. DRESSELHAUS Physical Properties of Carbon Nanotubes, , Imperial College Press (1999).
- [25] Advances in Colloid and Interface Science 81(1999)167-249
- [26] Van KREVELEN, D.W. (1990), "Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contribution", 3° ed., Elsevier, Amsterdam.
- [27] FREDENSLUND A.a. e SORENSEN, J.M. (1993), "Group Contribution Estimation Methods", in *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, S.I. Sandler (ed.), Marcel DEKKER, Inc., New York.

- [28] Journal of Heart Valve Disease, **5S1** (1996) S32-S49.
- [29] BOKROS, J.C. The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized. Carbon 1965 vol 3,
- [30] Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) -- May 15, 2000 -- **61**, pp. 14095-14107
- [31] J. Mat. Chem. V.8, p2875-2879,1998.
- [32] J. CHEM. PHYS.**53**,1126
- [33] ASTM D6272-98 Standard test method for flexural properties of Unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials by four-point bending
- [34] ASTM C1239-95 Standard practice for reporting uniaxial strength data and estimating weibull distribution parameters for advanced ceramics
- [35] Surface e coating technology 128-129 (2000) 36-42
- [36] ADAMSON, Arthur W.; Physical Chemistry of Surfaces; 4th ed.; Wiley – Interscience.
- [37] MOHAMMAD A. Al-Fawzan King ABDULAZIZ City for Science and Technology Methods for Estimating the Parameters of the Weibull Distribution May 2000
- [38] MCGEE Maria P. and CHOUY, Tom Surface-dependent Coagulation Enzymes: Flow Kinetics of Factor Xa Generation on Live Cell Membranes Department of Biomathematics, Los Angeles, September 6, 2001

- [39] BLACK, Jonathan. Biological Performance of Materials Fundamentals of biocompatibility second ed.1992
- [40] DVORAK, H.N., SENGER, D.R., DVORAK, A.M., HARVEY, B.S., and MCDONAGH, J. Science **227**,1059-1061(1985)
- [41] GUYTON, Arthur C. Textbook of Medical Physiology 10th ed. Saunders 2000
- [42] DOBROSKI, D.R., RABBANI, L.E. and LOSCALZO, Z. (1998) in Thrombosis and Hemorrhage (Loscalzo, J. and Schafer, A., eds), pp. 837-861, Williams and Wilkins, Baltimore
- [43] ZUCKERMAN Grabowiski, E., D.B., and NEMERSON, Y. Blood 81, 3265-3270(1993)
- [44] Surface and Coatings Technology 128-129 2000 484-488
- [45] Biomaterials 21 (2000) 1847-1859
- [46] Biomaterials 20 (1999) 2093-2099
- [47] BAMFORD C. H. AL-LAMEE K,G. Blood-compatibility of polyurethane/liquid crystal composite membranes Polymer vol. 37 no22, pp.4885-4889, 1996
- [48] Advances in Colloid and Interface Science . **81** 1999 167-249
- [49] L.G. Cançado, M.A.Pimenta e L.O.Ladeira – Espectroscopia Raman Ressonante em Carbono Pirolítico - Carbono2000 – Encontro sobre Diamante, Grafite, Nanotubos,

- [50] L.G. Caçado, M.A.Pimenta e L.O.Ladeira – Estudo de Carbono Pirolítico por espalhamento Raman Ressonante- II Encontro Técnico-Científico de Carbono/Grafite- São José do Campos – SP – Nov/1999
- [51] DIETER, George E., *Mechanical Metallurgy* McGraw-hill Kogakusha 1976
- [52] Journal of advanced materials 1994 1(1) 69 –73
- [53] Carbon, **13**, 55-62 (1975)
- [54] YU, L.J., WANG,X.H.,WANGX., LIU, X.H., Hemocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films Surface and Coatings Tecnology 128-129 (2000)
- [55] MORASANU, C. E. Thin films by chemical vapour deposition - Amsterdam: Elsevier, 1990.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.