

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAFAELA NEPOMUCENO E VIDIGAL

TRATAMENTO TÉRMICO DE MATRIZES POROSAS A BASE DE VIDRO
BIOATIVO

BELO HORIZONTE

2016

RAFAELA NEPOMUCENO E VIDIGAL

**TRATAMENTO TÉRMICO DE MATRIZES POROSAS A BASE DE VIDRO
BIOATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

BELO HORIZONTE

2016

RAFAELA NEPOMUCENO E VIDIGAL

**TRATAMENTO TÉRMICO DE MATRIZES POROSAS A BASE DE VIDRO
BIOATIVO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em 24/06/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

Prof^a. MSc. Aline Magalhães Silva

Prof^a. MSc. Luciana Boaventura Palmares

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, pelas oportunidades que me possibilitaram chegar até aqui e por ter permitido que eu concluísse mais esta etapa.

Agradeço a minha família por todo amor e união, muito presentes em minha vida. Em especial aos meus pais Eliane e José Mauro pelos ensinamentos e por todo o esforço para que eu alcançasse meus sonhos. As minhas irmãs Gabriela e Bruna, pelo apoio e convivência do dia a dia.

Ao meu companheiro de todos os momentos, Thales, por todo carinho, dedicação, paciência e amizade. Agradeço também a sua família por todo suporte e torcida.

A minha amiga Maria Clara, que esteve ao meu lado durante os anos de faculdade, pela amizade e companheirismo.

Ao professor Hermes de Souza Costa pelo auxílio e paciência durante a orientação do trabalho.

Ao CEFET-MG, por ser um marco muito especial na minha vida, o qual me abriu portas e me transformou em uma pessoa melhor.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um tratamento térmico em matrizes híbridas tridimensionais porosas à base de vidro bioativo e poli (álcool vinílico), obtidas por Costa (2010). O objetivo principal do tratamento térmico foi remover a fase polimérica, pois, segundo Costa (2010) a inserção do polímero resultou em uma redução na biodegradação da estrutura. Foram analisadas a influência da inserção do polímero na matriz em relação ao vidro bioativo puro e sua subsequente retirada com o tratamento térmico por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por energia dispersiva, fluorescência de raios X, difração de raios X e ensaio de compressão. Em consonância com os resultados obtidos, pode-se afirmar que com a adição da fase polimérica houve um aumento na organização da estrutura e a estrutura do vidro bioativo foi conservada. Após o tratamento térmico, a estrutura das matrizes foi conservada, com presença de micro e macroporos, predominando uma morfologia circular com tamanho de poros variando entre 40 e 440 μ m. O ensaio de compressão mostrou uma perda significativa de propriedades mecânicas, indicativo de degradação do material. Essa degradação observada indica uma condição favorável, uma vez que a atividade bioativa está associada à degradação controlada, o que poderá permitir reparação à longo prazo, sugerindo assim se tratar de material promissor para utilização como matriz para crescimentos de tecido ósseo.

Palavras-chave: Matrizes Porosas. Vidro bioativo. Tecido ósseo.

ABSTRACT

In this work, it was carried out a heat treatment on three-dimensional hybrid porous matrices based on bioactive glass and poly (vinyl alcohol), obtained by Costa (2010). The main objective of heat treatment was to remove the polymeric phase, because, according to Costa (2010) the polymer insertion caused a reduction in the biodegradation of the structure. The influences of polymer insertion in relation to pure bioactive glass and subsequent withdrawal with the heat treatment were analyzed using techniques of scanning electron microscopy, spectrometry energy dispersive, X-ray fluorescence, X-ray diffraction and compression test. In accordance with the results obtained, it can be stated that with the addition of the polymeric phase there was an increase in the structure organization and the bioactive glass structure was conserved. After the heat treatment, the structure of the matrices was maintained with the presence of micro and macropores, predominantly circular morphology with pore size ranging between 40 and 440 μ m. The compression test indicated a significant loss of mechanical properties, an indicative of material degradation. This degradation indicate a favorable condition, once that the bioactive activity is associated with a controlled degradation, which might allow a long-term repair, thus suggesting it as being a promising material used as matrix for bone tissue growth.

Keywords: Porous Matrices. Bioactive glass. Bone Tissue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da Engenharia de Tecidos.....	17
Figura 3.2 - Estrutura química do poli (álcool vinílico).	21
Figura 3.3 – Reações para obtenção do PVA.....	22
Figura 3.4 - Relação entre composição e ligação óssea.	24
Figura 3.5 - Produtos obtidos pelo processo sol-gel.....	25
Figura 3.6 - Obtenção da solução coloidal.	27
Figura 3.7 - Obtenção do gel.	28
Figura 3.8 - Obtenção do xerogel.	29
Figura 3.9 - Radiações emitidas.	31
Figura 3.10 - Volume de interação entre feixe incidente e superfície da amostra.	32
Figura 3.11 - Espectro por energia dispersiva (picos da série K).	33
Figura 3.12 - Princípio de espalhamento das ondas de raios X segundo a Lei de Bragg.	35
Figura 3.13 - Ensaio de compressão.	36
Figura 3.14 - Resultados do ensaio.....	37
Figura 4.1 - Fluxograma das etapas para fabricação das matrizes	38
Figura 4.2 - Fluxograma das etapas para preparação da solução inicial para obtenção do VB 39	
Figura 4.3 - (a) Dessecador (b) detalhe das amostras dentro do dessecador.	40
Figura 4.4 - Curva de temperatura do tratamento térmico realizado	41
Figura 5.1 - MEV do pó de VB puro com (a) aumento de 50X e (b) aumento de 200X.	44
Figura 5.2 - Padrão de DRX para o VB puro com picos do CaSiO_3 (card 02-0506).	45
Figura 5.3 - MEV da amostra de PVA com ampliação de (a) 50X e (b) 200X.	46
Figura 5.4 - Padrão de DRX da amostra de PVA.	47
Figura 5.5 - Matrizes antes e depois do tratamento térmico.....	48
Figura 5.6 - MEV da (a) matriz inicial, (c) após TT, ampliação de 50X. As imagens (b) e (d) representam ampliações de 200X das figuras (a) e (c), respectivamente.	49
Figura 5.7 - Difratoograma do (a) PVA, (b) matriz inicial, (c) matriz após TT e (d) VB.	51
Figura 5.8 - Difratoograma da matriz após TT e picos referente ao card 02-0506 do CaSiO_3 . .	52
Figura 5.9 - Curva de tensão x deformação para as matrizes inicial e após TT.	53
Figura 5.10 - Detalhe na curva Tensão x Deformação da matriz após TT.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características mecânicas das fases constituintes do osso.	15
Tabela 3.2 - Características mecânicas dos ossos trabecular e compacto.	16
Tabela 5.1 - Composição química elementar do VB em %p por EDS.	44
Tabela 5.2 - Distribuição em %p dos elementos na amostra de VB na forma elementar por FRX.	45
Tabela 5.3 - Composição química em %p do PVA por EDS.	46
Tabela 5.4 – Valores de volume das matrizes.	48
Tabela 5.5 – Tamanho de poros das matrizes.	49
Tabela 5.6 - Composição química elementar da matriz inicial e tratada em %p por EDS.	50
Tabela 5.7 - Distribuição em %p dos elementos na amostra das matrizes na forma elementar por FRX.	50
Tabela 5.8 - Resultado das propriedades mecânicas obtidas para a matriz antes do TT.	54
Tabela 5.9 - Resultado das propriedades mecânicas obtidas para as matrizes.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DI: deionizada

DRX: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

FRX: Fluorescência de raios X

GC: grau de cristalinidade

GH: grau de hidrólise

GPa: Giga Pascal

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

M: molar

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

mg: miligrama

MM: massa molar

MPa: Mega Pascal

nm: nanômetro

PVA: Poli (álcool vinílico)

PVA80: Poli (álcool vinílico) 80% hidrolisado

TEOS: tetraetilortosilicato

TEP: trietilfosfato

TT: tratamento térmico

VB: vidro bioativo

θ : ângulo

λ : comprimento de onda

μm : micrometro

$^{\circ}\text{C}$: Graus Celsius

σ : tensão real

F: força de compressão

A: área da seção transversal

ε : deformação real

L_o : comprimento inicial

L_f : comprimento final

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Tecido Ósseo	15
3.2	Engenharia de Tecidos	17
3.3	Biomateriais	18
3.4	Matrizes	19
3.4.1	<i>Poli (álcool vinílico) (PVA).....</i>	<i>21</i>
3.4.2	<i>Vidro Bioativo.....</i>	<i>22</i>
3.5	Processamento sol-gel.....	25
3.5.1	<i>Mecanismos químicos.....</i>	<i>25</i>
3.5.2	<i>Principais etapas do processamento sol-gel.....</i>	<i>27</i>
3.6	Tratamento Térmico.....	29
3.7	Técnicas de caracterização	30
3.7.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva</i>	<i>30</i>
3.7.2	<i>Fluorescência de Raios X.....</i>	<i>33</i>
3.7.3	<i>Difração de raios X.....</i>	<i>34</i>
3.8	Ensaio de Resistencia Mecânica - Compressão.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais.....	38
4.2	Procedimento adotado para obtenção de matrizes híbridas PVA / VB	38
4.2.1	<i>Preparo de suspensão PVA.....</i>	<i>39</i>
4.2.2	<i>Preparação do Vidro Bioativo</i>	<i>39</i>
4.2.3	<i>Processamento para obtenção dos híbridos.....</i>	<i>40</i>

4.3	Desidratação dos Híbridos	40
4.4	Tratamento térmico	41
4.5	Caracterização das amostras	41
4.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	42
4.5.2	<i>Fluorescência de Raios X</i>	42
4.5.3	<i>Difração de Raios X</i>	42
4.5.4	<i>Ensaio de compressão</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	Caracterização da Fase Vidro Bioativo	44
5.2	Caracterização do PVA	46
5.3	Caracterização das matrizes porosas	47
5.2	Ensaio mecânico	52
6	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida e do envelhecimento populacional são alguns dos fatores que motivam a busca por novos biomateriais. Isso porque à medida que envelhecemos o tecido ósseo está sujeito a falhas devido a doenças degenerativas e ao próprio desgaste, levando a uma maior necessidade de reparações ou substituições de tecido. (GUASTALDI & APARECIDA, 2010)

Biomateriais são amplamente utilizados na reparação, substituição ou reforço de tecidos ósseos e para tal aplicação é necessário considerar fatores específicos como: resistência mecânica, porosidade, biocompatibilidade e bioatividade. Este conjunto faz com que ao ser inserido no tecido resulte em uma integração satisfatória com os tecidos próximos (LI *et al.*, 2013).

A engenharia de tecidos abrange um vasto campo que une princípios da engenharia e ciências da vida para o desenvolvimento de dispositivos biológicos capazes de melhorar funções biológicas, substituir ou regenerar tecidos ou órgãos danificados. Com a introdução de técnicas deste campo, muito tem-se avançado em termos de síntese de materiais e fabricação de *scaffolds*. No âmbito da engenharia de tecidos aplicada ao tecido ósseo, tem-se que o desenvolvimento de estruturas porosas complexas, projetadas para mimetizar estruturas e propriedades do osso natural ainda é um grande desafio (BADU, 2015; SHEN, 2013).

As dificuldades decorrem principalmente porque os *scaffolds* devem funcionar como matriz temporária capaz de fornecer sustentação, permitir o crescimento celular e auxiliar a regeneração de tecidos. Para que todos esses eventos ocorram é necessário que o *scaffold* forneça um ambiente propício para células e tecidos, além de apresentar uma taxa de degradação controlada, compatível com a taxa de regeneração do osso (RATNER *et al.*, 2004; SHEN, 2013).

Como o osso é um tecido estrutural mineralizado, *scaffolds* de compósitos biomiméticos preparados com componente mineral têm sido muito estudados para regeneração óssea. A fase mineral fornece integridade estrutural à matriz, além de potencial capacidade osteocondutora, como é o caso da hidroxiapatita (HA), que se assemelha aos minerais naturais encontrados no osso. Outros exemplos compreendem variantes de fosfato de cálcio e vidros bioativos que são utilizados por serem biocompatíveis (HOLZWARTH *et al.*, 2011).

A matriz porosa caracterizada neste trabalho tem como material base o vidro bioativo para a construção de estruturas tridimensionais porosas. Diversos trabalhos descritos na literatura mostram que esse biomaterial exhibe propriedades de osteoindução e osteocondução, bioatividade e degradabilidade controlada, variando de acordo com a forma de aplicação (COELHO, 2003).

Apesar de excelentes propriedades, o vidro bioativo apresenta estrutura frágil e suscetível à etapa de secagem. Para minimizar esse problema, é adicionada uma fase polimérica constituída de poli (álcool vinílico) (PVA) que em concentração e condições adequadas eleva as propriedades mecânicas de forma a permitir maior sustentação e conservação da estrutura porosa, sem interferir na qualidade do vidro bioativo. (COSTA, 2010)

O tratamento térmico é aplicado com a função principal de remover a fase polimérica, mas também fornece a energia térmica necessária para a densificação do material cerâmico e remoção de possíveis resíduos de processamento. (COELHO, 2003)

O presente trabalho tem como objetivo principal a caracterização de matrizes porosas híbridas constituídas por uma fase inorgânica formada pelo vidro bioativo e uma fase orgânica que tem o poli (álcool vinílico) como principal constituinte, antes e após a realização de tratamento térmico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização de matrizes porosas à base de poli (álcool vinílico) (PVA) e vidro bioativo, antes e após tratamento térmico.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o polímero PVA, utilizado na síntese dos híbridos, e o componente inorgânico vidro bioativo obtido via sol gel, por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios X (FRX).
- Realizar tratamento térmico em amostras de matrizes porosas PVA/vidro bioativo para remover o PVA da estrutura.
- Caracterizar as matrizes porosas antes e após o tratamento térmico, empregando as técnicas já adotadas na caracterização das fases, além da realização de ensaio de compressão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tecido Ósseo

O tecido ósseo é um tipo conjuntivo especializado, que possui células e matriz óssea calcificada, constituído por uma fase mineral e uma fase orgânica. A fase mineral, formada principalmente por hidroxiapatita, é responsável pelas propriedades mecânicas elevadas, tais como dureza e resistência à compressão, características estas que permitem o desempenho de funções essenciais como sustentação e proteção. Já a fase orgânica, que tem como principal constituinte o colágeno, agrega certa movimentação que permitem ações de extensão e flexão (JUDAS *et al.*, 2012).

Segundo Wegst & Ashby (2004), pode-se dizer, por exemplo, que o osso compacto tem 70% de sua composição formada de cristais de fosfato de cálcio e 30% de matriz colágena e água. De acordo com Butscher *et al.* (2011), a combinação destas duas fases implica em um compósito com elevadas propriedades mecânicas que variam de acordo com a concentração de cada uma, algumas propriedades destas fases encontram-se dispostas na tabela 3.1. (BUTSCHER, 2011).

Tabela 3.1 - Características mecânicas das fases constituintes do osso.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a tração (MPa)
Matriz de colágeno	1-2	50-1000
Cristais de fosfato de cálcio	130	100

Fonte: Adaptado de BUTSCHER, 2011.

O tecido ósseo pode ser classificado em termos de estrutura como trabecular (poroso) ou compacto, também chamado de osso cortical. O osso trabecular apresenta uma estrutura esponjosa e fornece ao tecido ósseo elasticidade para suportar esforços mecânicos de tração e flexão. Já o osso cortical representa a forma mais densa e rígida e fornece a dureza para suportar esforços de compressão. Ainda segundo Butscher *et al.* (2011), os ossos trabecular e compacto apresentam características mecânicas distintas como disposto na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características mecânicas dos ossos trabecular e compacto.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a tração (MPa)
Osso trabecular	0,005-0,5	2-12
Osso compacto	7-30	100-230

Fonte: Adaptado de BUTSCHER, 2011.

Os ossos são estruturas que estão em permanente remodelação a fim de manter suas propriedades mecânicas e capacidade metabólica. Quando lesionado, a reparação do osso é feita a partir da formação de um osso novo e não por crescimento de tecido fibroso, porém essa regeneração é limitada a distâncias milimétricas do osso saudável (JUDAS *et al.*, 2012) (BUTSCHER *et al.*, 2011).

As células do tecido ósseo são: osteócitos, osteoblastos e osteoclastos. As células osteoblásticas são responsáveis pelo processo de formação e mineralização da matriz óssea e à medida que os osteoblastos sintetizam a matriz orgânica, acabam ficando presos em meio a matriz recém depositada. Esse aprisionamento do osteoblasto e seus prolongamentos formam as lacunas e os canais de Havers e então o osteoblasto torna-se osteócito e passa a ser responsável pela nutrição e manutenção do osso. Já as células osteoclásticas efetuam o papel de reabsorção. Sendo que os osteoblastos e osteoclastos apesar de possuírem papéis opostos atuam conjuntamente em uma situação de equilíbrio (MACEDO, 2013).

No processo de remodelação, ocorre a formação e reabsorção de tecido e para que isso aconteça uma ordem de eventos é seguida: ativação na qual uma área em repouso é convertida em zona de remodelação; reabsorção na qual a série de células osteoclásticas atuam e, por último, formação na qual novas células serão depositadas (JUDAS *et al.*, 2012).

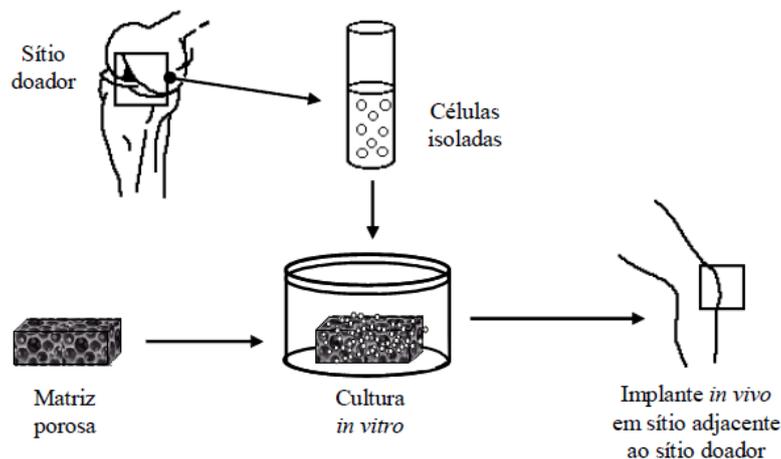
A partir do que foi abordado, pode-se dizer que o osso natural é formado a partir de uma combinação particular de propriedades mecânicas. Muitos pesquisadores tentam manipular as propriedades mecânicas tais como rigidez e resistência mecânica de matrizes com a inclusão de nanopartículas ou reforços para imitar a arquitetura do osso natural, o que é feito por meio de estudos da área de engenharia de tecidos (LI *et al.*, 2013).

3.2 Engenharia de Tecidos

A Engenharia de tecidos é um campo interdisciplinar que aplica princípios de engenharia e ciências da vida em direção a desenvolver substitutos biológicos que restauram, preservam ou melhoram as funções do tecido (BUTSCHER *et al.*, 2011). Com a introdução de técnicas deste campo, muito se tem avançado em termos de síntese de materiais e fabricação de matrizes (SHEN *et al.*, 2013).

A engenharia de tecidos aplicada ao tecido ósseo é um processo complexo que se inicia com a migração e estabelecimento de células osteoprogenitoras (células de reserva que podem ser estimuladas a se transformar em osteoblastos e produzir matriz óssea) seguido de suas proliferações, diferenciações, formação de matriz juntamente com a remodelação do osso. Para que tal processo ocorra, uma das abordagens recorrentes dentro deste campo de atuação é a inserção e cultivo de células em matrizes *in vitro*, processo ilustrado na figura 3.1. Matrizes que são tridimensionais com estrutura porosa, as quais buscam, de forma temporária, mimetizar a matriz extracelular do osso provendo suporte mecânico durante a reparação e regeneração do osso danificado ou doente (BUTSCHER *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013).

Figura 3.1 – Representação esquemática da Engenharia de Tecidos



Fonte: COELHO, 2003.

Dentro da engenharia de tecidos, os biomateriais desempenham um papel central na criação do microambiente tridimensional configurado para suportar as interações celulares intrínsecas ao processo e a deposição de matriz extracelular. Para que isso aconteça é necessário que os biomateriais envolvidos atendam às necessidades de vários tipos de células envolvidas no processo de regeneração. O biomaterial ideal deve possuir propriedades

desejadas em relação a biodegradação e exibir um desempenho biológico satisfatório sem induzir a respostas severas do hospedeiro. Dessa forma, a seleção e a concepção do biomaterial ideal que mimetiza a arquitetura original do tecido alvo continua sendo uma etapa crucial para gerar substitutos funcionalmente equivalentes (HORST *et al.*, 2013).

3.3 Biomateriais

De acordo com DEE *et al.* (2003), biomateriais são definidos como constituintes de dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos por um período de tempo, para aplicações cirúrgicas, diagnósticas e terapêuticas de forma segura, confiável, fisiologicamente compatível e econômica.

A principal exigência para que um material atue como biomaterial é que ele seja biocompatível. Isso implica que durante a exposição do material ao tecido, o mesmo não deve induzir ou deve minimizar ao máximo a resposta inflamatória. Além disso, os processos de diferenciação e proliferação dos tecidos localizados ao redor do implante não devem ser impedidos (RATNER *et al.*, 2004).

Porém, é reconhecido que o surgimento de reações adversas no tecido devido a presença do biomaterial implantado é inevitável, principalmente pelo trauma cirúrgico gerado durante a inserção. Logo, a definição de biocompatibilidade pode variar de acordo com o propósito do implante, com as características do indivíduo e com a resposta do tecido à presença do material (RATNER *et al.*, 2004; WILLIAMS *et al.*, 2008).

No momento da escolha de um biomaterial para uma determinada aplicação, é necessário analisar uma série de fatores. Os principais relacionados ao material são: propriedades físico-químicas e mecânicas, durabilidade e questões de custo e produção. Além disso, deve-se levar em conta o desempenho desejado do dispositivo, efeitos adversos no caso de falha e as características do tecido lesionado (DEE *et al.*, 2003).

Biomateriais são amplamente utilizados na reparação, substituição ou reforço de tecidos ósseos e para isso é necessário levar em consideração além do descrito acima, fatores como: resistência mecânica, porosidade, biocompatibilidade e bioatividade. Este conjunto faz com que ao ser inserido no tecido resulte em uma integração satisfatória com os tecidos próximos (LI *et al.*, 2013).

Como o osso é um tecido estrutural mineralizado, *scaffolds* de compósitos biomiméticos com um componente mineral têm sido muito estudados para regeneração óssea. A fase mineral fornece integridade estrutural a matriz e além disso pode ser osteocondutor

como é o caso da hidroxiapatita (HA) que se assemelha a minerais naturais encontrados no osso. Outros exemplos compreendem variantes de fosfato de cálcio e vidros bioativos que são empregados por serem biocompatíveis (HOLZWARTH *et al.*, 2011).

Substitutos ósseos podem ser constituídos de materiais naturais (como polissacarídeos quitina e quitosana), sintéticos (como metais, polímeros e cerâmicos) ou quimicamente modificados (DEE *et al.*, 2003).

Polímeros sintéticos apresentam vantagens em relação aos naturais, pois podem ser fabricados de maneira a reproduzir formas e tamanhos específicos, podem ser projetados para degradar a uma determinada taxa controlada, ter peso molecular personalizado e apresentar caráter hidrofóbico. Normalmente, provocam uma baixa resposta imunológica e antigenicidade. Por outro lado, polímeros naturais possuem uma superfície que permite uma melhor adesão celular e promove uma maior proliferação (SHALABY, 2004).

3.4 Matrizes

Matrizes são formadas por substratos capazes de adquirir forma pré-determinada de modo compatível a um componente celular e o objetivo principal das matrizes é fornecer ambiente tridimensional propício para o crescimento de células e tecido (LI *et al.*, 2013). Esse substrato pode ser utilizado como veículo temporário de entrega de substâncias; para auxiliar em funções de sustentação; para substituir tecidos danificados, entre outras aplicações (SHALABY, 2004).

Normalmente, o tratamento de tecidos danificados ou fragilizados requer sustentação, sendo utilizados nesses casos matrizes temporárias. Implantes degradáveis fornecem suporte mecânico até que o tecido natural esteja reestabelecido e tenha recuperado suas propriedades mecânicas. Para que *scaffolds* temporários tenham desempenho favorável, uma transferência gradual de tensão deve ocorrer, ou seja, à medida que o tecido natural se recupera, suas células vão crescendo dentro dos poros e o implante sofre gradual degradação. Um dos grandes desafios relacionados ao desenvolvimento dessas matrizes é justamente seu funcionamento que requer ajuste preciso da taxa de degradação (RATNER *et al.*, 2004).

As matrizes utilizadas pela engenharia de tecidos funcionam de forma equivalente a matriz extracelular em órgãos ou tecidos artificiais. Elas devem apresentar propriedades físico-químicas similares as do tecido em que irão atuar, podendo ser projetadas em termos de composição e estrutura. Além disso, devem apresentar idealmente as seguintes características: fácil processabilidade em formas tridimensionais, elevada porosidade com uma rede de poros

interconectados para o crescimento celular e fluxo de transporte de nutrientes e resíduos metabólicos; ser biocompatível e bioabsorvível com uma taxa de degradação controlada e taxa de reabsorção que coincida com o crescimento de células ou tecido; superfície química adequada para interações celulares; e propriedades mecânicas coincidentes com as do tecido no local do implante (HUTMACHER, 2000).

As matrizes porosas são caracterizadas por sua arquitetura interna que inclui características relacionadas aos poros, tais como: tamanho, distribuição de tamanho, morfologia e orientação. Para que a utilização seja viável é necessário que o implante biocerâmico poroso apresente uma vasta distribuição de tamanho de poros para atender as diversas funções envolvidas na osseointegração. Segundo Simske *et al.* (1997 apud BADU, 2015) poros com tamanho entre 20 e 50 μm de diâmetro favorecem a troca de líquidos fisiológicos, já os poros entre 100 e 350 μm permitem a colonização celular e vascularização adequada, e conseqüentemente a penetração de células ósseas na estrutura cerâmica (BADU, 2015).

Além desses fatores, de acordo com Ravagliogi *et al.* (1997 apud BADU, 2015) estão envolvidos no processo a interconectividade e relação entre área superficial e volume. A interconectividade também permite a circulação e troca de fluidos corporais, difusão de íons, penetração celular e vascularização. Já os poros fechados, devido à falta de acessibilidade não participam dos eventos fisiológicos (BADU, 2015).

As biocerâmicas apresentam como principal característica a bioatividade, logo, quando em contato com o tecido ósseo verifica-se a formação de uma interface funcional na superfície. Apesar do alto grau de bioatividade, esses materiais não possuem propriedades mecânicas adequadas. E por isso é comum associar a biocerâmica com um material polimérico biodegradável a fim de aumentar as propriedades mecânicas e promover a sustentação da rede. A bioatividade é diretamente influenciada pelas propriedades físico-químicas superficiais: porosidade, tamanho dos poros e composição química (HENCH, 1991).

No presente trabalho serão utilizadas matrizes híbridas porosas a base de vidro bioativo com fase orgânica constituída do polímero poli (álcool vinílico), produzidas por Costa (2010). No referido trabalho, Costa, (2010) utilizou PVA para incorporar flexibilidade à matriz, aliada à bioatividade do vidro.

Dessa forma, os próximos tópicos abordam as principais características dos dois componentes individualmente.

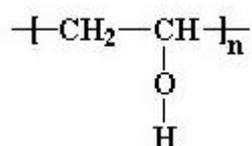
3.4.1 Poli (álcool vinílico) (PVA)

Poli (Álcool Vinílico) é um polímero sintético que foi produzido por Herrmann e Haehnel, em 1924 a partir do poli (acetato de vinila) e tem sua estrutura apresentada na figura 3.2. Esse polímero foi intensamente pesquisado a partir da segunda guerra mundial e foram descobertas diversas aplicações biomédicas tais como adesivos e coloides protetores (OLABISI, 1997).

Neste contexto, o PVA apresenta características de destaque para fabricação de hidrogéis e sistemas de liberação de fármacos. É um polímero solúvel em água, não tóxico, exhibe boas propriedades adesivas e apresenta considerável capacidade de atravessar barreiras corporais além do caráter biocompatível (YOU *et al.*, 2007). No caso mais específico do hidrogel de PVA, além das características citadas possui excelente transparência, consistência macia quando na forma de membrana e excelente resistência química (COSTA, 2012).

Esse polímero apresenta estrutura molecular simples, a qual é responsável por uma variedade de propriedades interessantes que o tornam um material bastante versátil. O grupo funcional hidroxila contribui para a polaridade, por meio de das ligações de hidrogênio. Além disso, o polímero pode apresentar considerável cristalinidade (LAPORTE, 1997). Como característica térmica, tem-se que o PVA possui temperatura de fusão entre 210 e 240°C e transição vítrea de 85°C, podendo variar devido ao grau de hidrólise, cristalinidade e de polimerização, entre outros fatores (OLABISI, 1997).

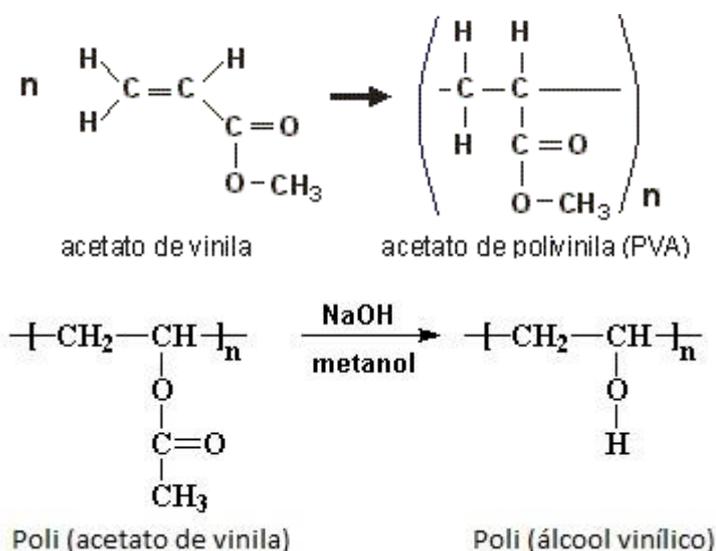
Figura 3.2 - Estrutura química do poli (álcool vinílico).



Fonte: Adaptado de LAPORTE, 1997.

Como PVA é uma espécie instável, é normalmente produzido pela polimerização acetato de vinila seguido da hidrólise do poli(acetato de vinila), na qual os grupos acetato pendentes são convertidos em grupos álcoois, processo em que tem-se como resultado a precipitação de poli (álcool vinílico), representado na figura 3.3. Para realização da hidrólise, normalmente, utiliza-se metanol ou etanol juntamente com um catalisador que está representado pelo NaOH. (LAPORTE, 1997).

Figura 3.3 – Reações para obtenção do PVA



A relação entre o número de grupos álcoois e grupos acetato presentes no copolímero final, após a reação de hidrólise, representa o grau de hidrólise (GH) do PVA. Esse parâmetro é importante na caracterização das propriedades deste polímero. Um aumento do GH implica em redução da solubilidade na água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio, e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração (COSTA JR *et al.*, 2008).

Para PVA 100% hidrolisado, todos os grupos acetatos foram convertidos em grupos álcool na cadeia principal, resultando em elevada cristalinidade acompanhado de baixa solubilidade. Com a redução do grau de hidrólise tem-se um aumento considerável na solubilidade e em contrapartida redução nas propriedades químicas e mecânicas. Isso ocorre porque a presença do grupo acetato diminui a regularidade da cadeia e o empacotamento molecular (LAPORTE, 1997).

3.4.2 Vidro Bioativo

Materiais bioativos desenvolvem uma interface aderente com tecidos consideravelmente resistentes a esforços mecânicos. Essa característica de ligação química ao osso foi demonstrada primeiramente para uma determinada série de vidros bioativos compostos por SiO₂, Na₂O, CaO e P₂O₅ em proporções específicas. Essa propriedade é baseada na reatividade química do vidro nos fluidos corporais. As reações químicas

superficiais resultam na formação de uma camada de hidroxiapatita em que o osso pode se ligar (HENCH, 1993).

Esses materiais apresentam três características fundamentais de composição que os diferenciam dos tradicionais derivados Na_2O - CaO - SiO_2 : possuem menos que 60 mol% SiO_2 , elevados teores de Na_2O e CaO e elevada razão entre CaO e P_2O_5 . Essas características fazem com que uma superfície altamente reativa seja formada quando em meio aquoso (HENCH, 1993).

Vidros são quebradiços, normalmente frágeis e podem ser fraturados ou quebrados acidentalmente. Por outro lado, o vidro bioativo apesar de ser um vidro, possui características que o tornam atrativo para utilização como biomaterial, tais como: capacidade de formar uma superfície apta a promover uma resposta biológica específica na sua interface, interação entre tecido e material e degradabilidade (HENCH, 1993).

Em 1969, Hench descobriu que vidros de determinadas composições reagem quimicamente com o osso, grupo conhecido como vidros bioativos (VB). São muito utilizados na reparação e reconstrução de tecido ósseo. Uma das características que diferencia os VB das outras cerâmicas bioativas e das vitrocerâmicas é que os VB permitem o controle de várias propriedades químicas e da taxa de ligação ao tecido. Além disso, tem-se que a reação na superfície ocorre a um ritmo acelerado que leva a uma rápida ligação ao tecido e também apresenta baixo módulo de elasticidade, em torno de 30 a 35GPa, próximo ao do osso (HENCH, 1993).

Como desvantagem tem-se a baixa resistência mecânica, baixa resistência a fratura devido a rede amorfa bidimensional do vidro, apresenta resistência a flexão entre 40 e 60MPa, o que torna seu uso inapropriado para aplicações de suporte de cargas (HENCH, 1993).

A baixa resistência não influencia na utilização do vidro bioativo como revestimento, em situações em que a força interfacial entre biomaterial e revestimento é um fator limitante. Também não exerce influência quando utilizado em dispositivos de baixa carga ou carregados por compressão, na forma de pós ou como fase bioativa em compósitos (HENCH, 1993).

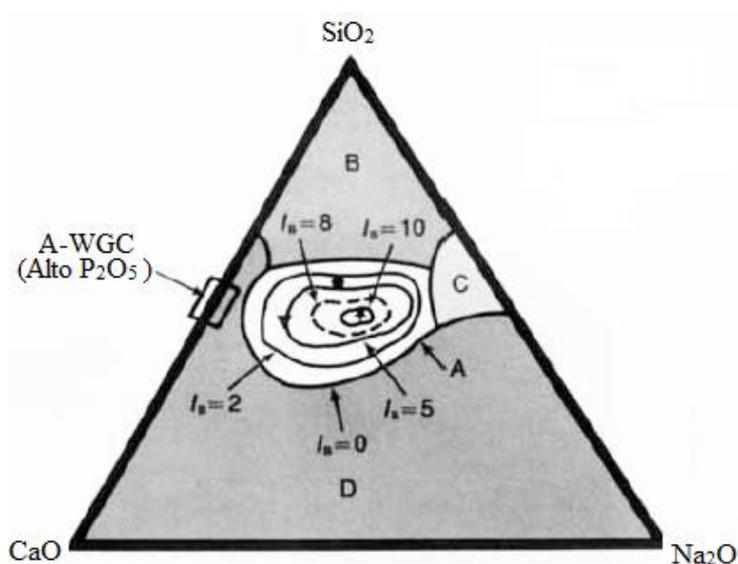
Após a inserção do VB no tecido danificado ocorre as seguintes etapas de reação: (HENCH, 1993).

- 1) Lixiviação e formação de silanóis (SiOH);
- 2) Perda de sílica solúvel e formação de silanóis;
- 3) Policondensação de silanóis para formar sílica gel hidratada;
- 4) Formação de uma camada amorfa de fosfato de cálcio;
- 5) Cristalização de uma camada de hidroxicarbonato de apatita;

A relação entre a composição e a ligação ao tecido ósseo/tecido mole para os vidros $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, com 6% (p/p) é ilustrada na figura 3.4. Como referência de composição, o vidro bioativo comercial BG 45S5 é representado por um asterisco. A parte central do diagrama, região A, abrange as composições de materiais bioativos em que ocorre formação de ligação entre o tecido ósseo e o material. Neste caso o teor de SiO_2 é inferior a 60%, pois acima desse valor o material perde a capacidade de ligação. Os vidros contidos na região B (superior) apresentam elevados teores de silício e por isso são conhecidos como vidros comuns e se comportam como materiais inertes. Portanto, ocorre formação de uma camada fibrosa na superfície do biomaterial. Por outro lado, a região C representa materiais reabsorvíveis que desaparecem após 10 a 30 dias de implantação. A região D, inferior, abrange materiais que não apresentam aplicabilidade e, portanto não foram testados como implantes (HENCH, 1991).

Além disso, a partir da figura 3.4 é possível observar uma região delimitada por uma linha tracejada que representa os biomateriais capazes de realizar ligação com o tecido mole, os constituintes colágenos do tecido mole apresentam elevada afinidade (forte aderência) pelos materiais com composição compreendida dentro dessa região. Além desta, a região A apresenta mais quatro áreas bem delimitadas classificadas de acordo com o índice de bioatividade (I_B), variável está relacionada ao tempo necessário para que ocorra 50% de ligações biomaterial-tecido (HENCH, 1991).

Figura 3.4 - Relação entre composição e ligação óssea.

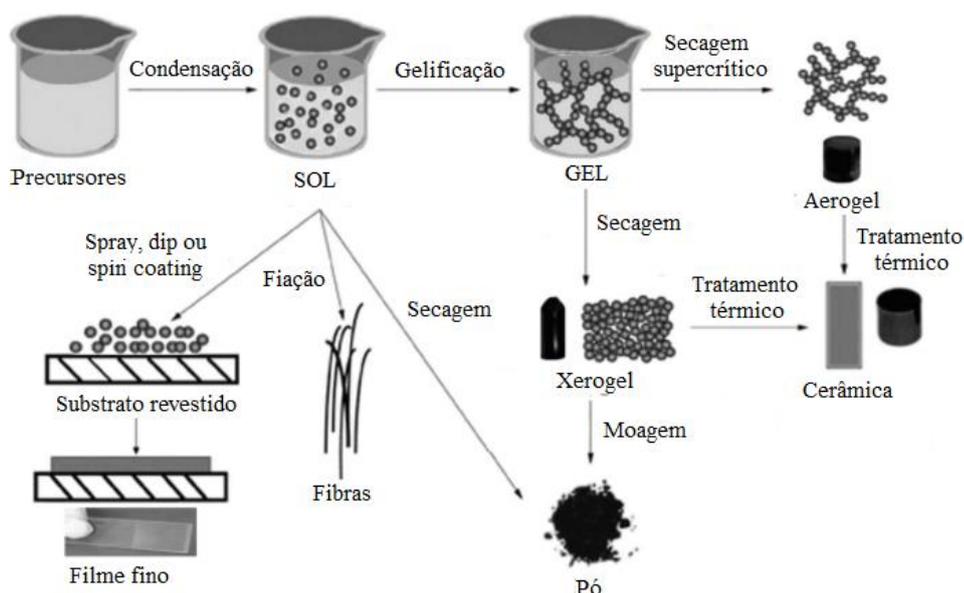


Fonte: Adaptada de HENCH, 1991.

3.5 Processamento sol-gel

Para obtenção de vidros bioativos, destaca-se o processo sol-gel, técnica de síntese de óxidos cerâmicos, em que ocorre a transformação de uma solução coloidal, denominada sol, em um material poroso, gel, por meio da formação de ligações entre as partículas formando uma rede tridimensional e então em xerogel, como mostrado na figura 3.5. Método sol-gel pode ser empregado ainda no preparo de materiais com formas diversificadas, como estruturas porosas, fibras finas, pós densos e filmes (GUISTA, 2012).

Figura 3.5 - Produtos obtidos pelo processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de GUISTA, 2012.

Este método surgiu na década de noventa, e foi objeto de estudo de diversos pesquisadores por apresentar significativas vantagens em relação ao método convencional de fusão e resfriamento rápido. Dentre elas, os vidros podem ser preparados a temperaturas menores, entre 25 e 700°C, baixo custo operacional e fácil produção de pós (ANDRADE *et al.*, 2006).

3.5.1 Mecanismos químicos

O processamento sol-gel pode ser dividido em dois tipos de mecanismos químicos: rota polimérica (alcóxido) e rota coloidal. Na rota polimérica, um solvente orgânico age como

solvente para o precursor metálico e a água da hidrólise. Já no segundo, partículas coloidais são obtidas a partir de espécies iônicas em meio aquoso pelo princípio da química coloidal. A rota alcóxido foi adotada na produção das matrizes que foram caracterizadas neste trabalho e por isso será dada maior ênfase nesse mecanismo (COELHO, 2003).

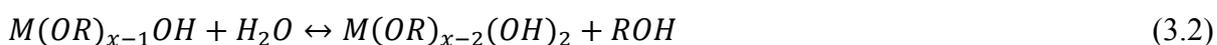
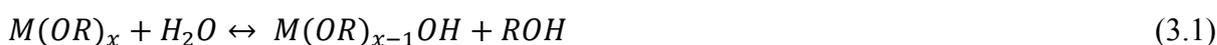
A respeito dos precursores, inicialmente, tem-se que um composto alcóxido é resultante da reação entre um haleto metálico um álcool, na presença de um receptor do ácido formado. A princípio, qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido, uma vez que o efeito de polarização da ligação entre o elemento escolhido e o oxigênio é forte, a interação com a molécula de água será facilitada na reação de hidrólise (AIROLDI, 2004).

Atualmente, os alcóxidos mais utilizados na obtenção de novos materiais são os de silício, alumínio, zircônio e titânio. Dentre os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi (OCH_3), o etóxi (OCH_2CH_3), o n-propóxi ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e o sec-butóxi ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$) (AIROLDI, 2004).

Os tetraortoalcoxissilanos de silício são representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$ e os compostos mais utilizados desse grupo são formados a partir do metanol e etanol, sendo eles o tetrametil ortosilicato (TMOS) e o tetraetil ortosilicato (TEOS), respectivamente. Ambos possibilitam a adição de silício, na forma de óxido, à estrutura do polímero tridimensional formada durante o processo sol-gel. São muito empregados na obtenção de materiais que apresentam silício em sua composição, como na produção de materiais híbridos e materiais com estruturas tubulares (AIROLDI, 2004).

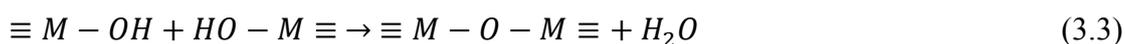
A partir da rota alcóxido, ao longo deste mecanismo, os precursores de alcóxidos metálicos $[\text{M}(\text{OR})_n]$ serão convertidos em géis e posteriormente em vidros ou cerâmicas. Primeiro, uma solução de água com precursores é formada e então sujeita a reações de hidrólise e condensação, descritas nas equações de 3.1 a 3.6, para formação da suspensão coloidal (sol) (COELHO, 2003).

Hidrólise:

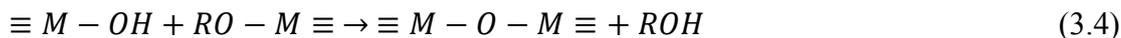


Condensação:

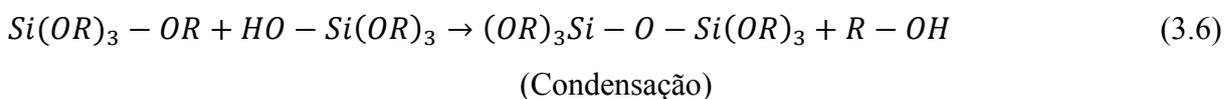
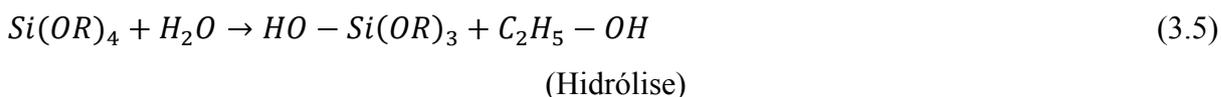
1. Condensação da água



2. Condensação do álcool



Nas reações descritas, tem-se que M é o elemento inorgânico metálico formador da rede, por exemplo, silício, alumínio e zircônio e R é o grupo alquil. No caso do precursor TEOS, M é o silício e R é o grupo C₂H₅.



Os principais parâmetros que influenciam as reações químicas são: tipo de precursor, relação entre alcóxido e água, tipo de catalisador utilizado, tipo de solvente, temperatura, pH e concentração dos reagentes (AIROLDI, 2004).

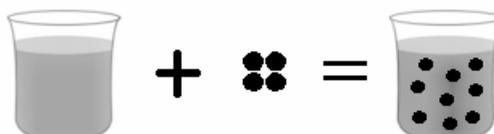
3.5.2 Principais etapas do processamento sol-gel

O processamento sol-gel é dividido em cinco etapas principais: dissolução e mistura dos precursores, moldagem, gelificação, envelhecimento e secagem.

a) Dissolução e mistura dos precursores

Como descrito anteriormente, o precursor será dissolvido em água e então essa solução será submetida a reações de hidrólise e condensação para formação da solução coloidal, conforme ilustrado na figura 3.6 (COELHO, 2003).

Figura 3.6 - Obtenção da solução coloidal.



Fonte: Produzido pelo autor.

b) Moldagem

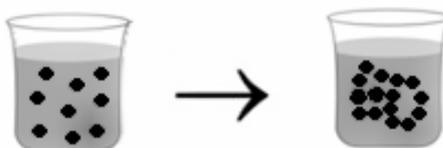
A solução formada é um líquido de baixa viscosidade que durante a transformação em gel irá assumir a forma do molde escolhido, sendo esta uma das vantagens de se utilizar o processo sol-gel para obtenção de matrizes aplicadas em tecido ósseo (COELHO, 2003).

c) Geleificação ou transição sol-gel

Ao longo desta etapa, a viscosidade da solução coloidal aumenta de forma gradual à medida que a rede tridimensional inorgânica é formada, denominada gel. Apesar de ser fácil identificar qualitativamente o ponto de transição, definir analiticamente é extremamente difícil o que torna a determinação do tempo de geleificação um processo empírico (COELHO, 2003).

Experimentalmente, a formação do gel é detectada quando ocorre uma mudança drástica nas propriedades viscoelásticas. Abaixo do ponto de transição, o sistema é formado por uma solução de ramificações de polímeros que flui e acima do ponto, já na fase gel, o sistema deixa de fluir devido ao elevado módulo de cisalhamento, podendo suportar tensões elásticas. A figura 3.7 ilustra a transição (JOANNY, 1989 apud COELHO, 2003).

Figura 3.7 - Obtenção do gel.



Fonte: Produzido pelo autor.

É importante destacar que ao fim da geleificação, a rede inorgânica estará formada, contendo uma fase líquida e uma fase sólida, sendo que a líquida posteriormente será removida.

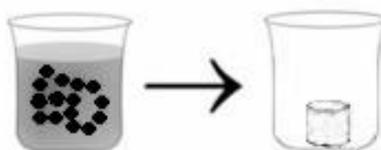
d) Envelhecimento

A etapa de envelhecimento é definida como aquela em que as evoluções estruturais vão acontecer com o decorrer do tempo, antes da evaporação do solvente. Durante esse período, a hidrólise e a condensação continuam a ocorrer juntamente com os outros processos relacionados a contração espontânea do gel com expulsão de solvente dos poros, dissolução e cristalização (COELHO, 2003).

e) Secagem

O processo de secagem é empregado para remoção da fase líquida presente no gel, obtendo como produto final uma rede porosa. O gel é aquecido a taxas controladas em temperaturas que variam entre 120 e 180°C, de forma a remover o solvente aprisionado nos poros do gel. No fim do processo obtém-se um xerogel como mostrado na figura 3.8 (COELHO, 2003)

Figura 3.8 - Obtenção do xerogel.



Fonte: Produzido pelo autor.

3.6 Tratamento Térmico

As matrizes produzidas por Costa (2010) mantiveram a estrutura porosa durante o processo de secagem devido à presença do PVA, porém, de acordo com os resultados apresentados no trabalho observa-se que adição do polímero reduz a degradação do híbrido. Como tentativa de contornar esse problema, esse trabalho buscou realizar tratamento térmico nas matrizes com o intuito de remover a fase polimérica. Além disso, o xerogel formado eliminou durante a queima grupos hidroxil e orgânicos derivados de aditivos empregados na fabricação do híbrido que são indesejáveis em biomateriais.

Normalmente, tratamentos térmicos aplicados a matrizes híbridas ocorrem entre 100 e 900°C, permanecendo em determinadas temperaturas intermediárias por um intervalo de tempo para garantir uma retirada completa associada a uma taxa de aquecimento que promova um processo de contração lenta, visando evitar trincas e rupturas da matriz (COELHO, 2003). Considerando um aquecimento até 600°C, tem-se que as etapas mais relevantes são:

- Entre 100 e 200°C, ocorre a remoção da água fisicamente adsorvida nas paredes dos poros;
- Entre 300 e 500°C, ocorre a decomposição de compostos orgânicos e colapso de poros pequenos;
- Entre 100 e 600°C, polimerização (desidratação).

Durante todo o tratamento térmico ocorre também a densificação do material cerâmico, fundamental para o ajuste do tamanho dos poros e aumento da resistência mecânica (COELHO, 2003).

3.7 Técnicas de caracterização

A caracterização está relacionada ao estudo das propriedades físicas e químicas dos materiais, de forma a avaliar seu desempenho em uma determinada aplicação. Dentro deste âmbito, pode-se citar como importantes aspectos abordados a composição química, microestrutura, tamanho, forma e distribuição das partículas e a determinação de fases e estruturas cristalinas.

Dentre as diversas técnicas utilizadas na caracterização dos materiais, no presente trabalho serão abordadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia por energia dispersiva (EDS), a fluorescência de raios X (FRX) e a difração de raios X (DRX).

Os ensaios mecânicos são realizados com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos materiais em condições de trabalho, situações repetitivas e/ou de exposição que simulam o funcionamento do dispositivo, o mais próximo possível da realidade (CALLISTER, 2008). Considerando a composição dos materiais que constituem a matriz estudada neste trabalho, tem-se que o ensaio de compressão é o mais adequado, pois o material híbrido apresenta comportamento de fratura frágil.

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

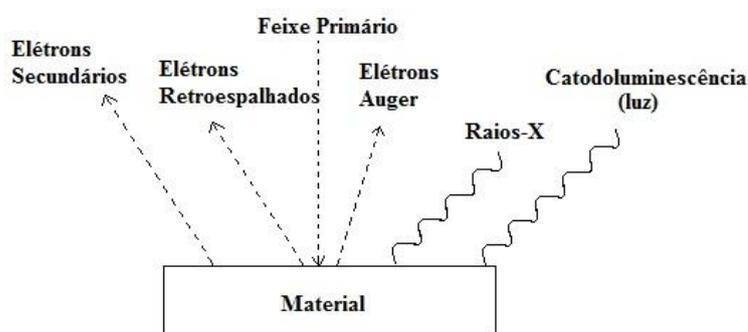
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para o estudo morfológico de superfícies, com um alto poder de magnificação de até 500.000x combinado com uma excelente resolução. Não obstante, o MEV pode ser acoplado com diferentes tipos de aparatos como a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que garante análise elementar (GOLDSTEIN, 2003).

Os principais elementos do microscópio eletrônico de varredura são: canhão de elétrons (normalmente de filamento de tungstênio), lentes magnéticas, sistema de vácuo, bobinas de escaneamento e o sistema de detecção (elétrons secundários ou retroespalhados) (GOODHEW *et al.*, 2001). As lentes magnéticas podem ser divididas em condensadoras, que reduzem o diâmetro do feixe de elétrons, e lentes objetivas que realizam o foco do feixe de

elétrons na amostra. Além disso, o MEV tem bobinas de escaneamento que movimentam o feixe na amostra, assim fazendo o escaneamento (GOLDSTEIN, 2003).

O princípio de funcionamento consiste na utilização de um feixe de elétrons que incide sobre a superfície a ser analisada, com o objetivo de explorar microrregiões e transmitir o sinal do detector para uma tela catódica. Quando o feixe primário originado pelo aquecimento de um filamento de tungstênio incide sobre a amostra, parte dos elétrons ao incidir na amostra espalham-se e diferentes respostas são emitidas, conforme mostrado na figura 3.9. Essas respostas ou sinais constituem o volume de interação cuja forma varia principalmente de acordo com a tensão de aceleração e o número atômico da amostra (DEDAVID, 2007).

Figura 3.9 - Radiações emitidas.



Fonte: Adaptado de MANNHEIMER *et al.*, 2002.

Esses sinais que irão ser utilizados para a análise de MEV variam de acordo com o volume de interação do feixe de elétrons com a amostra, como por exemplo os elétrons secundários, retroespalhados, raio X, elétrons Auger e a catodo luminescência. Esses sinais são capazes de carregar informações sobre a composição da amostra, topografia e espessura, entre outros (DEDAVID, 2007; GOLDSTEIN, 2003; MANNHEIMER, 2002).

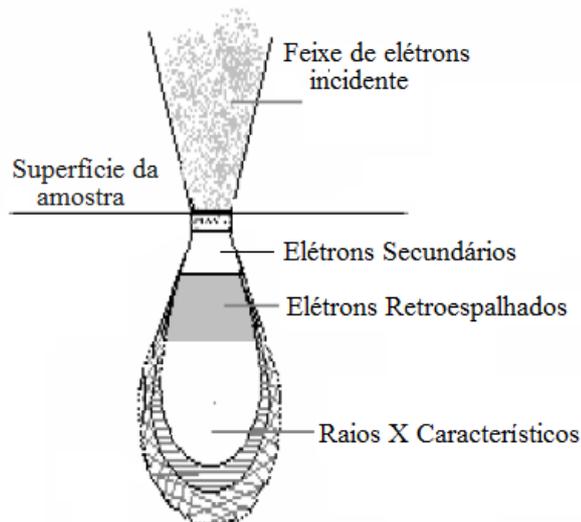
Os elétrons secundários e retroespalhados são os principais sinais empregados na formação de imagem. Como trata-se de um volume de interação, a profundidade máxima de detecção depende da energia com que estas partículas atingem o detector. Os elétrons secundários são derivados do espalhamento inelástico (perda de energia com pequena mudança de direção) e por serem pouco energéticos não são capazes de percorrer longos trajetos dentro do material. Logo, eles têm uma maior interação superficial com a amostra e o contraste da imagem se dá pelas diferentes regiões topográficas da amostra, sendo as imagens obtidas por essa interação as de maior resolução (DEDAVID, 2007; GOLDSTEIN, 2003; MANNHEIMER, 2002).

Por outro lado, os elétrons retroespalhados sofrem espalhamento elástico (mudança de

direção sem perda apreciável de energia), logo apresentam energia similar ao feixe primário, o que possibilita uma maior penetração na amostra (profundidade). Neste caso, o contraste é fornecido tanto pela topografia quanto pela composição da amostra, já que, a capacidade destes elétrons escaparem da amostra dependem do número atômico dos elementos presentes na amostra, sendo maior brilho referente as regiões de elementos com maior número atômico (DEDAVID, 2007; MANNHEIMER, 2002).

O volume de interação ou profundidade de onde são originados os sinais é descrito como tendo a forma de uma gota, conforme mostrado na figura 3.10. A resolução é maior pois o sinal vem de uma área cuja seção transversal está mais próxima do diâmetro do feixe incidente. Já as obtidas por elétrons retroespalhados fornecem diferentes informações relacionadas ao contraste que apresentam: imagem topográfica (contraste em função do relevo) e imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEDAVID *et al.*, 2007).

Figura 3.10 - Volume de interação entre feixe incidente e superfície da amostra.



Fonte: DEDAVID *et al.*, 2007.

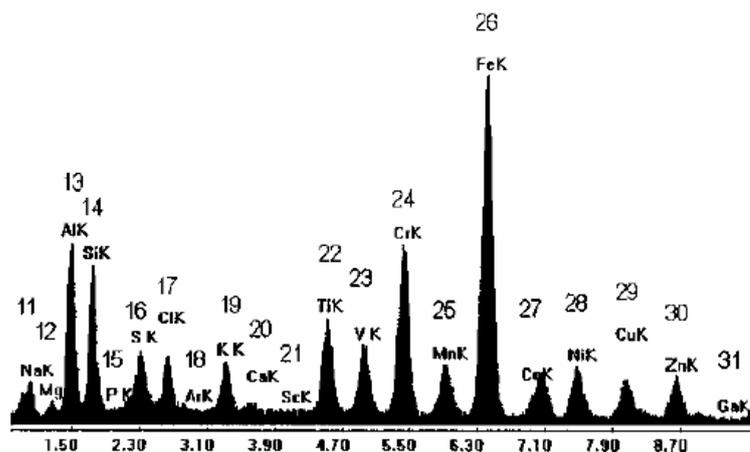
Ainda sobre o funcionamento, é imprescindível a utilização de um sistema de vácuo no MEV para evitar que ocorra colisões entre o feixe de elétrons e a atmosfera, de forma a não interferir na captação de sinal. O sistema é formado por um conjunto de bombas, sendo uma mecânica para o vácuo primário e normalmente uma bomba difusora para alto vácuo (GOODHEW *et al.*, 2001).

Como normalmente o espectrômetro de energia dispersiva vem acoplado ao MEV,

tem-se a possibilidade de realizar microanálise química. Esta é realizada por meio da identificação e distribuição de intensidade do sinal de raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico. É uma técnica não-destrutiva, capaz de determinar a composição de regiões com até $1\mu\text{m}$ de diâmetro (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; MALISKA, 2003).

A detecção dos raios X emitidos pode ser feita pela medida de sua energia ou do comprimento de onda. O método de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) fornece uma avaliação de elementos rápida e é comumente apresentada juntamente com MEV uma vez que encontra-se disponível, acoplada neste equipamento. Os raios são distribuídos no espectro, normalmente, do baixo número atômico (baixa energia) para elevado (alta energia), um exemplo de espectro é descrito na figura 3.11 (MALISKA, 2003).

Figura 3.11 - Espectro por energia dispersiva (picos da série K).



Fonte: MALISKA, 2003.

Comumente, são detectados picos de energia entre 0 e 10keV o que permite a observação de elementos de número atômico a partir do 4(Berílio) ao mais alto número atômico. Além disso, a microanálise possibilita a obtenção de um mapa da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea da região em análise. Este fornece informações qualitativas e quantitativas em escala microscópica (MALISKA, 2003).

3.7.2 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é um método que permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, fornecendo uma análise qualitativa e quando

associado a proporção em que cada constituinte encontra-se na amostra, trata-se de uma análise semiquantitativa (ANDRADE, 2012).

As principais vantagens da FRX incluem sua análise elementar rápida, não destrutiva, de baixo custo, a necessidade de pouca ou nenhuma preparação de amostra e o fato de ser aplicável a materiais sólidos e líquidos (WORLEY, 1998). Por outro lado, a principal limitação desta técnica é que ela não é capaz de identificar elementos com número atômico inferior a 11, correspondente ao sódio devido à baixa energia de emissão e a limitações instrumentais, o que dificulta a caracterização de compostos orgânicos (ANDRADE, 2012).

A teoria de fluorescência de raios X é baseada no princípio da dualidade entre onda e partícula, associação da teoria ondulatória da radiação eletromagnética a qual abrange os fenômenos de refração, reflexão, difração e espalhamento, com a teoria quântica que aborda as camadas energéticas dos átomos e moléculas (LEYDEN, 1992).

A respeito do princípio de funcionamento da FRX, uma fonte de radiação de elevada energia (raios X) bombardeia a amostra, provocando a excitação dos átomos da substância a ser analisada, quando isso ocorre os átomos absorvem esta energia fazendo com que os elétrons alcancem níveis mais energéticos e ao retornar para o estado fundamental emitem uma energia característica. A investigação da composição química ocorre por meio da medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra em resposta a excitação sofrida no momento da interação entre a radiação eletromagnética e a amostra. Essa técnica parte do princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura atômica única, de modo que a radiação emitida é característica desta estrutura, o que identifica o elemento (SANTOS, 2013).

3.7.3 Difração de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 10 e 0,001nm. A técnica de difração de raios X baseia-se no fenômeno de difração, o qual é observado em ondas quando estas atravessam algum obstáculo, como um orifício, de tamanho similar. E este está diretamente relacionado com o fenômeno de interferência quando a onda reencontra consigo mesma. (BLEICHER & SASAKI, 2000; WASEDA *et al.*, 2011).

É uma técnica de análise cristalina, caracterizada pelo fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e matéria, ou seja, ocorre por meio da incidência de um feixe de raios X sobre um material cristalino. Para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do

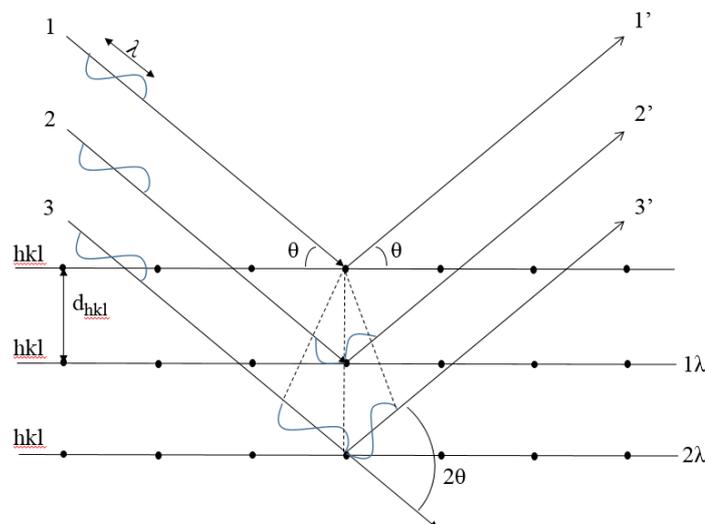
espaçamento interatômico do material que sofre a incidência. Dessa forma, os elétrons em vibração emitem raios X e ocorre o espalhamento em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente (SCAPIN, 2003).

A lei de Bragg fornece a relação entre as posições angulares dos feixes difratados e para que a diferença de fase entre dois raios seja igual a 2π radianos é necessário cumprir a seguinte condição:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (3.9)$$

A figura 3.12, ilustra o princípio do espalhamento na qual um feixe de raios X incide, com um ângulo de incidência (θ), sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentam o fenômeno da difração. Interferências construtivas ou destrutivas são formadas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. Logo, se a diferença entre os caminhos óticos for um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ), ocorre uma superposição construtiva, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com o da outra e um feixe de raios X será observado. Por outro lado, em todas as direções em que a relação de Bragg não for satisfeita, haverá interferência destrutiva, máximos e mínimos aparecem deslocados em relação aos da outra onda e então não será observado qualquer sinal de raios X (BLEICHER & SASAKI, 2000; SILVA *et al.*, 2007).

Figura 3.12 - Princípio de espalhamento das ondas de raios X segundo a Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2007.

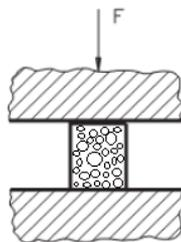
Para produzir raios X para difração, é necessário aplicar uma diferença de potencial da ordem de 35kV entre um cátodo e um alvo metálico que funciona como ânodo, mantidos em vácuo. Quando o filamento de tungstênio do cátodo é aquecido, elétrons são liberados, por efeito termiônico, que são acelerados por através do vácuo pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ganhando, assim, energia cinética. Quando os elétrons se chocam com o alvo metálico (por exemplo, de Molibdênio), liberam-se raios X. Contudo, a maior parte da energia cinética (cerca de 98%) é convertida em calor, o que justifica a necessidade do alvo metálico ser resfriado exteriormente (MALISKA, 2003; SILVA *et al.*, 2007).

A principal razão de aplicação e de limitação da técnica está no fato de que ela baseia-se na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico, logo, não se aplica aos materiais sólidos totalmente amorfos como os vidros ou polímeros e também não pode ser aplicada a líquidos (CALLISTER, 2008).

3.8 Ensaio de Resistencia Mecânica - Compressão

O ensaio de compressão consiste na aplicação de uma carga compressiva uniaxial em um corpo de prova. Pode ser executado com a Máquina Universal de Ensaios, com a adaptação de duas placas lisas, a inferior fixa e superior móvel, de forma a apoiar o corpo de prova entre elas para garantir que o esforço de compressão se distribua uniformemente sobre a amostra. Na figura 3.11 é possível observar o princípio do ensaio de compressão (CALLISTER, 2008).

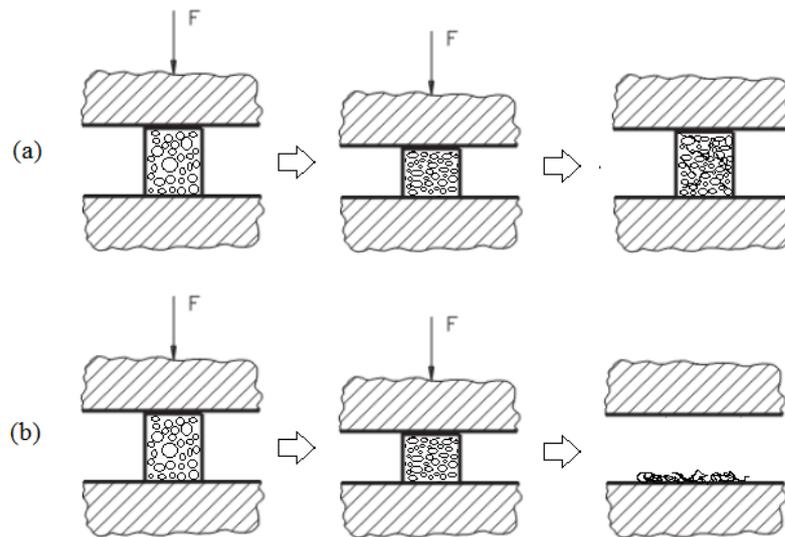
Figura 3.13 - Ensaio de compressão.



Fonte: Produzido pelo autor.

Durante o ensaio, o corpo sofre deformação elástica e em seguida deformação plástica na qual o corpo retém uma deformação residual após ser descarregado, evento descrito na figura 3.12 (a). Porém, em outros casos a amostra pode não suportar a carga e perder a estrutura tridimensional, figura 3.12 (b).

Figura 3.14 - Resultados do ensaio.



Fonte: Produzido pelo autor.

Para diminuir o atrito entre o corpo de prova e as placas é indicado revestir as placas com uma camada de um material de baixo atrito como graxa (CALLISTER, 2008).

Para materiais frágeis, obtém-se do ensaio as seguintes características do material:

- Tensão limite de Escoamento – Traça-se uma reta paralela à região elástica do gráfico tensão-deformação convencional partindo do valor em que a reta corta o eixo das ordenadas referente a deformação. O valor de y para o ponto em que a reta interceptou a curva é o valor da tensão limite de escoamento.
- Tensão limite de resistência à compressão - A tensão limite de resistência à compressão do material é a tensão máxima que ele pode suportar antes da fratura. Para o cálculo, divide-se a carga máxima suportada pelo material pela área inicial do corpo de prova.
- Módulo de elasticidade - É uma grandeza proporcional à rigidez do material quando este é submetido a uma tensão externa (tração ou compressão). É dado pela razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, quando o comportamento é linear (CALLISTER, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

De acordo com Costa, (2010), a produção das matrizes utilizou PVA da marca Sigma Aldrich com grau de hidrólise 80% e massa molar entre 9000 e 10000g/mol. Para ajuste de pH foi utilizado cloreto de cálcio, Sigma Aldrich. No preparo do vidro bioativo de composição 58% (p/p) de SiO_2 , 33% (p/p) de CaO e 9% (p/p) de P_2O_5 (p/p); utilizou-se tetraetilortosilicato (TEOS) da marca Sigma Aldrich com grau de pureza de 98%, trietilfosfato (TEP) Sigma Aldrich e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da marca Vetec – Química Fina. Como catalisador da reação de geleificação foi utilizada solução aquosa de ácido fluorídrico de concentração igual à 10% (v/v).

4.2 Procedimento adotado para obtenção de matrizes híbridas PVA / VB

A figura 4.1 apresenta um fluxograma das etapas realizadas na execução da preparação das matrizes e a figura 4.2 ilustra o procedimento de preparação da solução inicial para síntese do vidro bioativo, ambos realizados por Costa, (2010).

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas para fabricação das matrizes

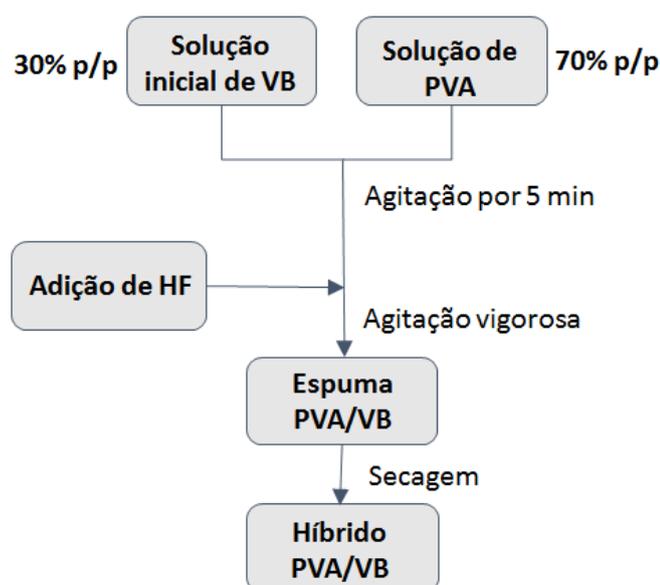
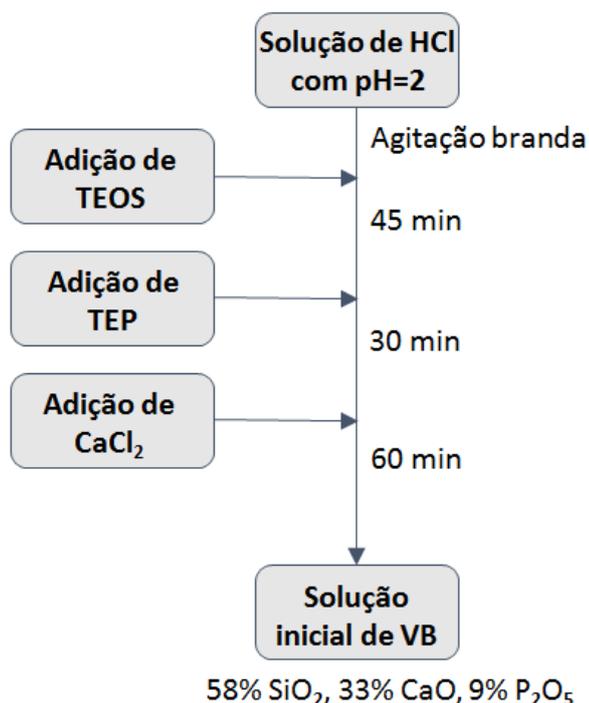


Figura 4.2 - Fluxograma das etapas para preparação da solução inicial para obtenção do VB



4.2.1 Preparo de suspensão PVA

No preparo das suspensões de PVA o polímero foi adicionado vagarosamente em béquer com água deionizada sob agitação magnética branda. Em seguida a temperatura foi elevada até $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ utilizando banho-maria, com medição regular por meio de termômetro de mercúrio, sendo mantida por 30 minutos. Após esse período o aquecimento foi interrompido para permitir o resfriamento até a temperatura ambiente. A suspensão teve seu pH ajustado para o valor igual à 2 utilizando solução de HCl, seguido por reestabelecimento do volume ocasionado pela perda de água.

4.2.2 Preparação do Vidro Bioativo

O vidro bioativo foi preparado pelo método sol-gel com a mistura de TEOS, TEP, cloreto de cálcio e solução de ácido clorídrico em água deionizada na razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 12:1.

Primeiramente água deionizada foi colocada em béquer, com agitação branda e HCl foi adicionado para ajuste do pH igual à 2. Em seguida TEOS foi adicionado, com agitação

mantida por 45 minutos. TEP foi adicionado, sob agitação branda e depois de 30 minutos cloreto de cálcio dihidratado foi adicionado, mantendo por mais 60 minutos sob agitação.

4.2.3 *Processamento para obtenção dos híbridos*

As suspensões de PVA e a solução de VB foram misturadas na proporção 70 % de polímero para 30% de vidro (volume/volume) sob agitação branda, na temperatura ambiente. Em seguida foi adicionada solução de ácido fluorídrico para levar o pH abaixo de 2, afim de aumentar a velocidade de hidrólise do alcóxido e desprotonação de grupos silanol.

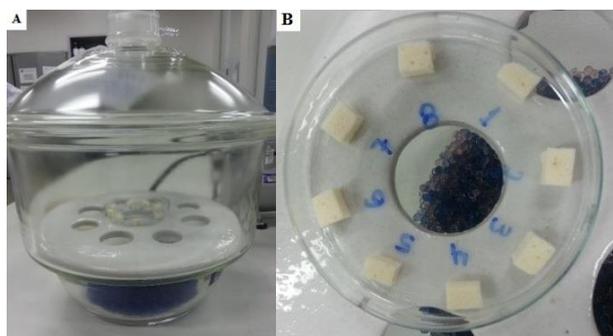
Após a adição de ácido fluorídrico, a solução promove aumento de viscosidade, sendo realizado nesse momento aumento na agitação para promover formação de bolhas. Posteriormente a espuma foi vertida em recipientes cilíndricos, vedados com filme PVC, para permitir a ocorrência das reações dependentes de água, seguidas por envelhecimento por três dias à temperatura ambiente.

Após esse período, o filme PVC foi retirado e as amostras ficaram por período de sete dias em estufa para secagem na temperatura ambiente.

4.3 Desidratação dos Híbridos

Como foram utilizadas matrizes híbridas sintetizadas e armazenadas há aproximadamente cinco anos, foi realizado um novo procedimento para secagem, em que as amostras foram acondicionadas em dessecador, por 48 horas, sob vácuo, conforme indicado na figura 4.3.

Figura 4.3 - (a) Dessecador (b) detalhe das amostras dentro do dessecador.

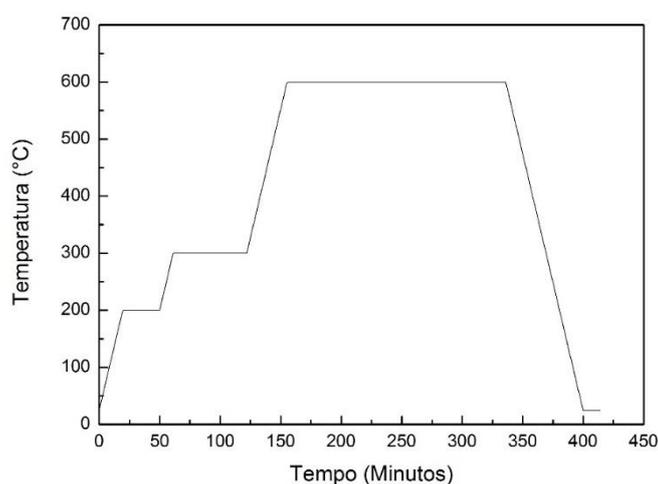


Fonte: Produzido pelo autor.

4.4 Tratamento térmico

Após a secagem amostras do compósito formado por PVA/VB passaram por um tratamento térmico em um forno do tipo mufla com temperatura inicial de 25°C, sendo colocadas sobre uma peça cerâmica. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 9°C por minuto, seguindo a rampa que estabelece três patamares definidos, nas temperaturas de 200°C por 30 minutos, 300°C por 60 minutos e em 600°C por 180 minutos, a curva de aquecimento está representada na figura 4.4. O resfriamento das amostras até a temperatura ambiente foi realizado dentro do forno com retirada após decorrido período de 48 horas.

Figura 4.4 - Curva de temperatura do tratamento térmico realizado.



Fonte: Produzido pelo autor.

4.5 Caracterização das amostras

As amostras de vidro bioativo puro, PVA 80 e matrizes a base de vidro bioativo com PVA foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, difração de raios X e fluorescência de raios X. Em seguida, as matrizes foram submetidas ao ensaio de compressão.

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o estudo da morfologia, imagens foram obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura modelo SSX-550 superscan da Shimadzu, com espectrômetro de energia dispersiva de elétrons (EDS) integrado, utilizado para análise da composição química da superfície das amostras. Para obtenção das imagens utilizou-se elétrons secundários com tensão de aceleração de 15kV, distância de trabalho (WD) de aproximadamente 17mm e magnitude de 50 e 200 vezes.

Para a realização da análise do MEV, as amostras foram recobertas com uma nanocamada de ouro pelo método de sputtering, por meio da Metalizadora Quick Coater SC-701, para tornar suas superfícies condutoras para o feixe de elétrons.

4.5.2 Fluorescência de Raios X

Para os testes de fluorescência, utilizou-se a Fluorescência de Raios X de marca Shimadzu e modelo EDX 720. Adotou-se como parâmetros: análise de elementos em atmosfera não inerte com ar atmosférico.

4.5.3 Difração de Raios X

Para o estudo das estruturas cristalinas, realizou-se ensaios de DRX no Difratorômetro de Raios X, da Shimadzu tipo XRD-7000, adotando os seguintes parâmetros: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40kV, corrente de 30mA e ângulo de varredura 2θ variando de 4° a 80° com passo igual a $0,02^\circ$. A partir dos dados fornecidos, identificou-se os picos utilizando-se software X Powder e o banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003).

No preparo das amostras de VB e PVA foram prensadas no porta amostra, aproximadamente 5mg de pó. Para as amostras das matrizes foram utilizados corpos de prova cúbicos. A partir das áreas do difratograma dos picos (AP) e da área total (AT), o grau de cristalinidade (GC) foi calculado pelo programa Origin[®] versão 2004.04.70 PRO por meio da equação 4.1.

$$GC = \frac{AP}{AT} \times 100 \quad (4.1)$$

4.5.4 Ensaio de compressão

A avaliação do comportamento mecânico das amostras foi realizada por meio do ensaio de compressão no equipamento Máquina Universal Shimadzu, modelo AG-X 10kN, com adaptação de duas placas lisas - a inferior fixa e a superior móvel - para o ensaio de compressão, com capacidade máxima de carga de 10kN e velocidade de ensaio de 5mm/min.

Foram utilizados quatro corpos de prova na forma cúbica, com dimensões aproximadas de 10,0 x 8,0 x 7,0mm. Cada corpo de prova foi posicionado entre as placas da máquina de ensaio de forma a ficarem no centro do equipamento de ensaio para garantir que o esforço de compressão se distribua uniformemente sobre eles o teste foi encerrado antes da possibilidade das placas do aparelho se tocarem a fim de evitar qualquer dano a máquina.

A tensão de compressão (σ) foi calculada pela razão entre força de compressão (F) e área da seção transversal (A), indicado na equação 4.2.

A deformação (ε) foi calculada pela razão entre variação de altura (L) e altura inicial, conforme mostrado na equação 4.3.

A tensão limite de resistência à compressão foi definida como o valor máximo de tensão antes da ruptura, já a tensão limite de escoamento foi equivalente ao maior valor de tensão durante o regime elástico, a deformação máxima foi medida como o valor máximo de deformação sofrido pelo material durante o ensaio.

Para o cálculo do módulo de elasticidade foi feita a linearização da região da curva referente ao regime elástico e então o módulo foi dado pelo coeficiente angular da equação da reta. Considerando a região referente ao regime elástico, observou-se visualmente os pontos contidos neste trecho e feita a linearização com o auxílio de ferramentas do software, obtendo a equação da reta referente a esse intervalo de valores.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon = \frac{L_o - L_f}{L_o} \quad (4.3)$$

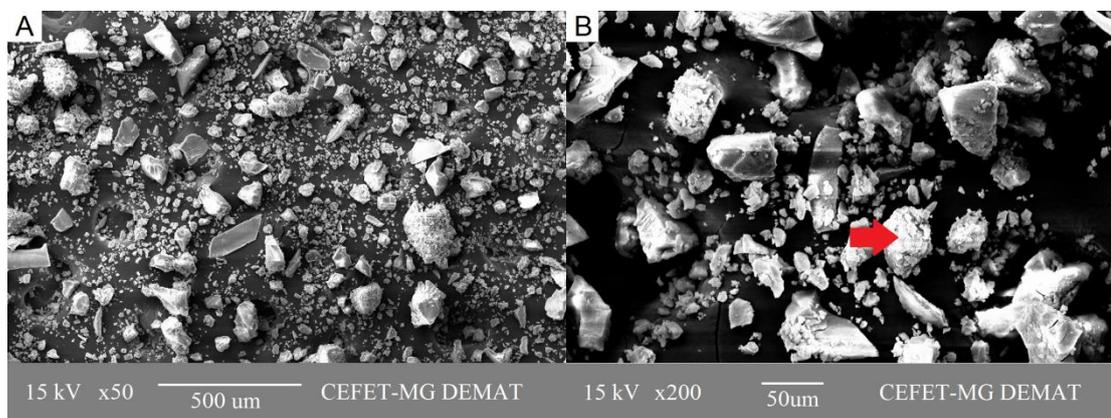
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Fase Vidro Bioativo

A microscopia eletrônica de varredura do pó de vidro bioativo, conforme indicado na figura 5.1.a apresentou partículas bem dispersas com ordem de grandeza micrométrica, de formato irregular com a presença de aglomerados de tamanho próximo a 100 μ m. Observa-se também a presença de partículas com tamanho superior, em torno de 200 μ m.

A partir do ensaio de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a amostra do pó de VB realizada no ponto indicado na figura 5.1.b. Inicialmente, detectou-se 15% de cloro que se justifica pela utilização de cloreto de cálcio como reagente para incorporação de cálcio, logo, o cloro é um resíduo do processo de produção do vidro. O percentual de cloro foi descartado da análise para que fosse possível comparar os percentuais obtidos com a formulação do vidro bioativo puro. Ao desprezar o percentual de cloro, tem-se que os percentuais de silício, cálcio e fósforo estão próximos da formulação inicial descrita na metodologia, conforme indicado na tabela 5.1.

Figura 5.1 - MEV do pó de VB puro com (a) aumento de 50X e (b) aumento de 200X.



Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 5.1 - Composição química elementar do VB em %p por EDS.

Amostra	Si	Ca	P
VB Puro	63%	33%	4%
Esperado*	58%	33%	9%

Fonte: *Dados retirados de COSTA, (2010).

O ensaio de fluorescência de raios X para a amostra do pó do Vidro Bioativo também detectou cloro e o mesmo foi desprezado como no ensaio de EDS. Além disso, como não há curva de calibração para o material analisado, o resultado é apenas qualitativo, indicado na tabela 5.2. Observa-se a presença dos elementos cálcio, silício e fósforo, em consonância com o resultado obtido por EDS.

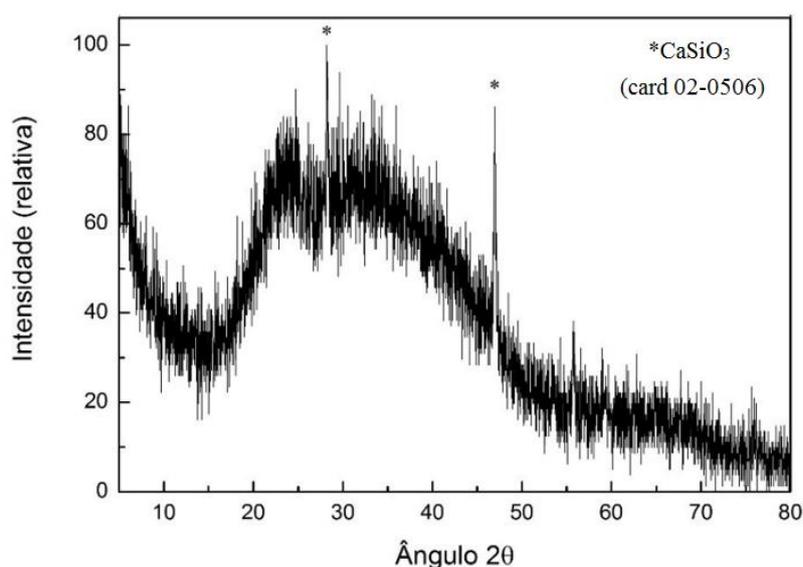
Tabela 5.2 - Distribuição em %p dos elementos na amostra de VB na forma elementar por FRX.

Amostra	Ca	Si	P
VB Puro	70%	27%	3%

Fonte: Produzido pelo autor.

O difratograma mostrado na figura 5.2 corresponde à estrutura da amostra de vidro bioativo puro. Observa-se um halo amorfo evidenciado por alargamento na linha de base entre os ângulos 2θ com valores entre 15 e 50 graus. Por outro lado, identifica-se a presença de dois discretos picos cristalinos em torno de 28 e 47 graus que correspondem a picos de um silicato de cálcio (CaSiO_3), indicados na figura 5.2. Entretanto os resultados sugerem que predominantemente foi obtida uma estrutura amorfa, com baixa organização na estrutura, resultando em regiões de cristalinidade mínimas.

Figura 5.2 - Padrão de DRX para o VB puro com picos do CaSiO_3 (card 02-0506).



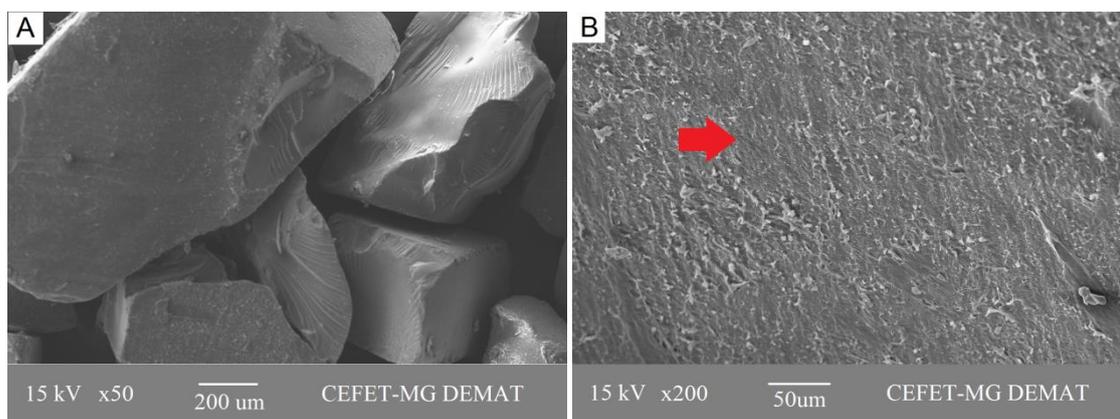
Fonte: Produzido pelo autor.

O baixo percentual de cristalinidade é confirmado por meio do cálculo de grau de cristalinidade (GC), realizado a partir do software Origin[®], do qual obteve-se um valor de GC desprezível, o que confirma sua estrutura essencialmente amorfa.

5.2 Caracterização do PVA

Para a amostra de PVA em pó, a microscopia eletrônica de varredura, indicada na figura 5.3.a, apresentou morfologia grosseira com aglomerados de tamanho superior a 600 μm e presença de partículas de escala micrométrica depositadas em suas superfícies, conforme mostrado na micrografia com aumento de 200x na figura 5.3.b.

Figura 5.3 - MEV da amostra de PVA com ampliação de (a) 50X e (b) 200X.



Fonte: Produzido pelo autor.

A partir do ensaio de EDS realizado no ponto indicado na figura 5.3.b, para a amostra de PVA 80% hidrolisado, tem-se o resultado disposto na tabela 5.3. A partir dos percentuais em peso dos componentes sugere-se que o PVA é constituído de carbono e oxigênio, sem presença de contaminantes. Devido a limitação da técnica o resultado torna-se qualitativo.

Tabela 5.3 - Composição química em %p do PVA por EDS.

Amostra	C	O
PVA	80,14%	19,86%

Fonte: Produzido pelo autor.

Foi realizado o ensaio de DRX na amostra de pó de PVA 80% hidrolisado e a curva

obtida está disposta na figura 5.4. Observa-se que o pico cristalino mais pronunciado encontra-se em 2θ igual a 20 graus, seguido de picos menores em 22 e 41 graus, aproximadamente.

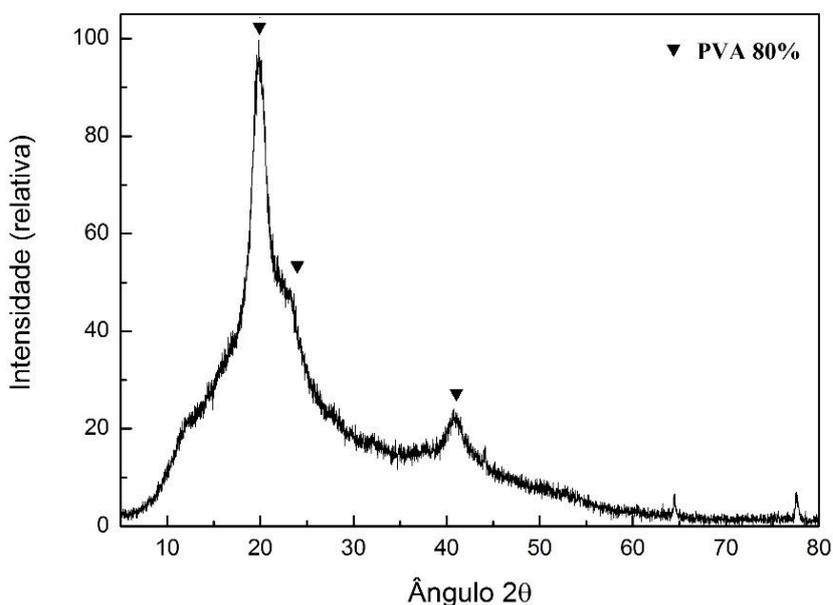
De acordo com Ricciardi *et. al.* (2004), o difratograma de um PVA atático com GC de 64% apresenta dois picos mais intensos em $2\theta=19,4^\circ$ e $2\theta=20^\circ$ e correspondem aos planos $10\bar{1}$ e 101, respectivamente.

Segundo Costa Jr. *et. al.* (2008) o difratograma do PVA 80% apresenta três picos cristalinos, sendo o de $19,4^\circ$ o de maior intensidade, $22,5^\circ$ pouco pronunciado e o de $40,3^\circ$ o menos intenso e um grau de cristalinidade em torno de 23%.

Por meio do cálculo do grau de cristalinidade (GC), sugere-se que o material é semicristalino e apresenta $GC=22\%$, aproximadamente, como indicado na equação 5.1. Sendo o valor encontrado similar ao descrito por Costa Jr. *et. al.* (2008).

$$GC = \frac{AP}{AT} \cdot 100 = \frac{235,85}{1079,84} \cdot 100 = 22\% \quad (5.1)$$

Figura 5.4 - Padrão de DRX da amostra de PVA.



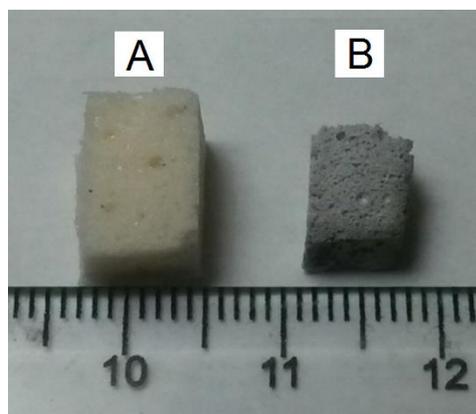
Fonte: Produzido pelo autor.

5.3 Caracterização das matrizes porosas

Na figura 5.5 são apresentadas amostras das matrizes antes e depois do tratamento térmico, evidenciando o efeito da contração. Já na tabela 5.4 estão dispostos os valores de

volume médio das amostras, calculados por meio da medição de suas dimensões. Observa-se que houve uma redução de, aproximadamente, 35% em volume.

Figura 5.5 - Matrizes antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 5.4 – Valores de volume das matrizes

Amostra	Volume médio (mm³)
Matriz inicial	560
Matriz tratada	368

Fonte: Produzido pelo autor.

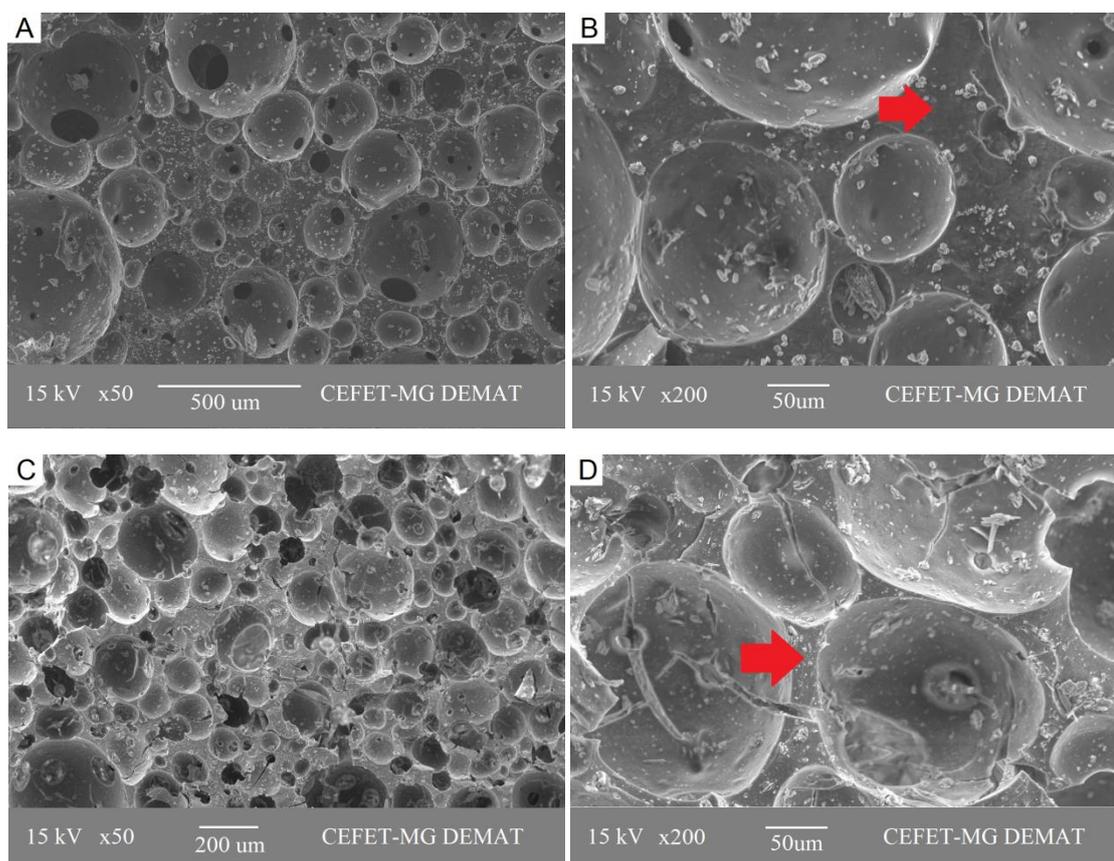
A figura 5.6 mostra imagens de MEV, da matriz porosa composta de PVA e VB antes e depois de receber tratamento térmico, com ampliação de 50 e 200 vezes. Inicialmente, observa-se que a morfologia do composto é uma matriz microporosa com presença de macroporos. De acordo com norma da IUPAC, microporos apresentam diâmetro menor que 2 nm, mesoporos entre 2 e 50nm e macroporos maior que 50nm. (ZDRAVKOV *et al*, 2007)

A partir das imagens de microscopia, observa-se que a estrutura é formada por poros fechados e abertos, sendo que os abertos estão conectados à superfície externa e os fechados estão isolados não permitindo a entrada de gases e líquidos. A análise dimensional dos poros foi realizada a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura com o auxílio do software Image J e o resultado obtido encontra-se de forma sucinta na tabela 5.5.

Os poros apresentam tamanho médio de 167µm para o composto inicial. Após o tratamento térmico o composto sofreu uma redução significativa no tamanho médio do diâmetro dos poros apresentando valores em torno de 125µm, devido a retirada de água e queima do PVA.

Logo, a redução da concentração de PVA na matriz alterou significativamente a porosidade, tamanho dos poros, assim como a disposição dos mesmos na matriz, uma vez que ela sofreu uma contração uniforme.

Figura 5.6 - MEV da (a) matriz inicial, (c) após TT, ampliação de 50X. As imagens (b) e (d) representam ampliações de 200X das figuras (a) e (c), respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 5.5 – Tamanho de poros das matrizes.

	Amostra inicial	Pós tratamento térmico
Tamanho médio de poro (μm)	167	125
Tamanho máximo (μm)	639	436
Tamanho mínimo (μm)	50	40

Fonte: Produzido pelo autor.

A partir do ensaio de EDS para as amostras da matriz inicial e tratada termicamente realizado nos pontos indicados na figura 5.6.b e 5.6.d, tem-se o resultado disposto na tabela 5.6 na forma de percentuais em peso dos componentes. Observa-se que os principais

constituintes do híbrido são: silício, cálcio, fósforo, cloro e sódio. Ao analisar os percentuais, tem-se um elevado percentual de cloro presente na amostra inicial, resíduo do processo de produção do vidro. Além disso, observa-se que com o tratamento térmico o resíduo de cloro foi completamente retirado e houve um aumento nos teores de silício, cálcio, fósforo e sódio, aproximando-se da composição do vidro bioativo puro.

Tabela 5.6 - Composição química elementar da matriz inicial e tratada em %p por EDS.

Amostra	Si	Ca	Cl	P	Na
Matriz Inicial	47%	21%	14%	14%	4%
Matriz tratada	54%	34%	-	6%	6%

Fonte: Produzido pelo autor.

Os resultados da fluorescência de raios X para a amostra da matriz porosa antes e após tratamento térmico estão descritos na tabela 5.7. Para a amostra inicial, sugere-se a presença de cálcio, silício, cloro, fosforo e enxofre. O enxofre e outros componentes em menores quantidades são impurezas que podem ter como causa o manuseio e armazenamento das amostras.

Por outro lado, a amostra que passou pelo tratamento térmico apresentou como elementos principais: o cálcio, silício, fósforo e impurezas, o que sugere que com o aquecimento os resíduos de cloro foram completamente retirados.

Tabela 5.7 - Distribuição em %p dos elementos na amostra das matrizes na forma elementar por FRX.

Amostra	Ca	Si	Cl	P	S	Impurezas
Matriz inicial	56%	18%	16%	5%	2%	3%
Matriz tratada	57%	35%	-	5%	2%	1%

Fonte: Produzido pelo autor.

Para análise do difratograma das matrizes, foram plotadas as curvas do VB e do PVA nas figuras 5.7.a e 5.7.d, respectivamente, para servirem como referência uma vez que são os principais constituintes da matriz.

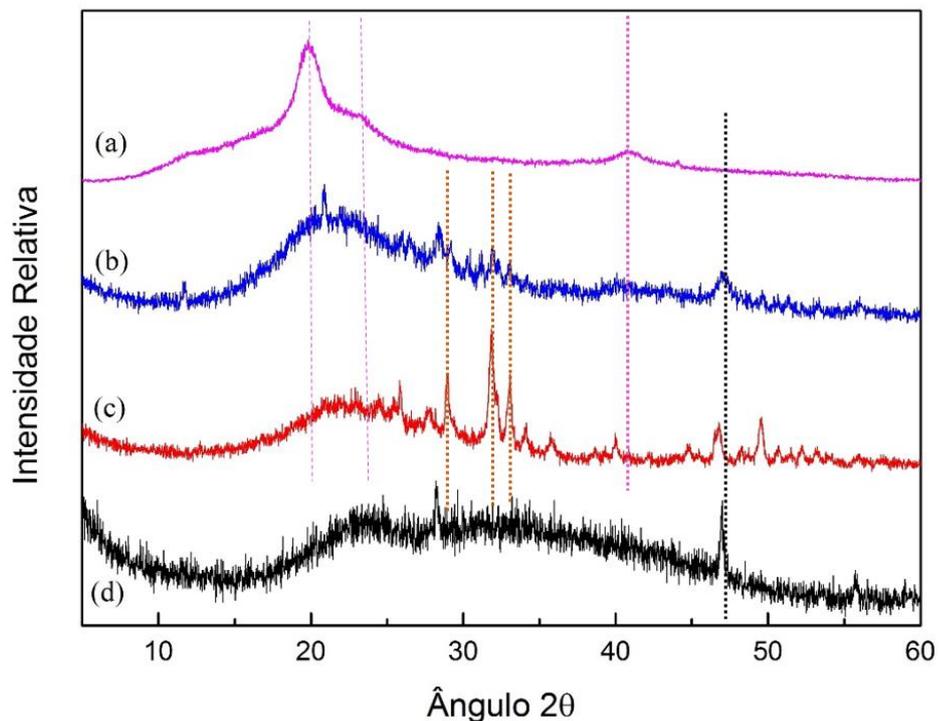
O formato do difratograma obtido a partir da amostra da matriz porosa a base de VB e PVA, disposto na figura 5.7.b, evidencia que a adição de PVA ao VB fez com que o grau de cristalinidade aumentasse. Tem-se um halo acentuado em torno da região de 2θ igual a 20

graus compatível com o difratograma do PVA.

Com a realização do tratamento térmico (TT), a fase polimérica foi retirada da constituição da matriz e mesmo assim observa-se sinais de organização na estrutura. Situação indicada na figura 5.7.c, com o aumento de picos cristalinos, o que sugere que após o tratamento térmico, o VB conseguiu manter uma estrutura tridimensional. Os diversos picos que aparecem no difratograma são compatíveis com os picos de um silicato de cálcio, conforme indicado na figura 5.8.

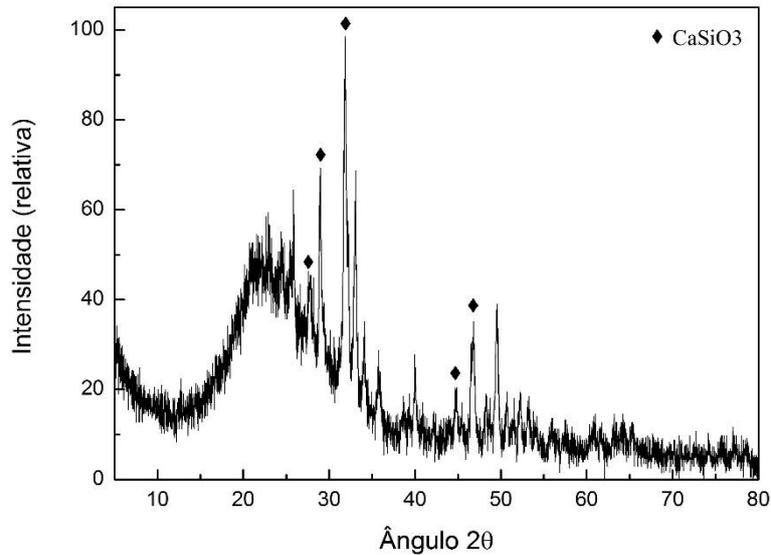
Uma outra evidência de que após o tratamento térmico a organização da estrutura foi mantida é que a partir dos cálculos do grau de cristalinidade tem-se que inicialmente a matriz tinha um percentual de cristalinidade equivalente a 15% e após o tratamento o grau foi de 14%, ou seja, valores bem próximos.

Figura 5.7 - Difratograma do (a) PVA, (b) matriz inicial, (c) matriz após TT e (d) VB.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 5.8 - Difratograma da matriz após TT e picos referente ao card 02-0506 do CaSiO_3 .



Fonte: Produzido pelo autor.

5.2 Ensaio mecânico

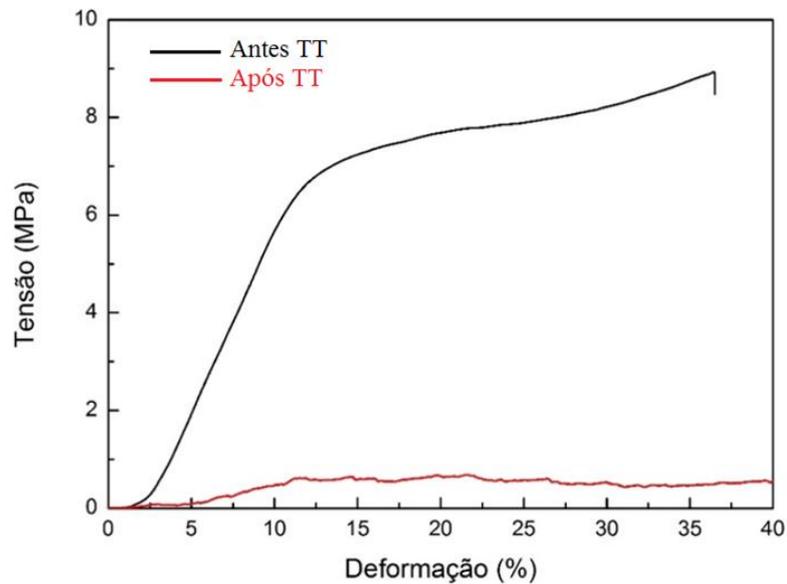
As curvas tensão x deformação obtidas no ensaio de compressão das matrizes antes e depois do tratamento térmico (TT) são apresentadas na figura 5.9.

Observa-se que para a curva referente a matriz inicial, tem-se primeiramente que a tensão de compressão aumentou em função da deformação devido a densificação da matriz por meio da compressão da estrutura dos poros. Em seguida ocorreu um patamar a partir do qual inicia a deformação plástica e então a região de ruptura.

A análise das mudanças nas propriedades devido ao tratamento térmico aplicado é importante, pois a retirada do PVA e possível umidade presente na amostra fez com que a matriz sinterizada passasse a ser formada basicamente por vidro bioativo, simulando o comportamento que será apresentado em aplicações reais, onde espera-se que ocorra biodegradação do vidro bioativo e formação de estrutura óssea dentro dos poros, o qual apresenta características similares a estrutura de vidro bioativo.

De acordo com Oliveira et. al., (2007), quanto menor a quantidade de fase orgânica, mais o híbrido apresenta comportamento similar à curva correspondente ao vidro bioativo puro, tornando-se mais frágil. Este fato sugere a diferença tão acentuada entre as duas curvas apresentadas na figura 5.9, uma vez que após o tratamento térmico o PVA que neste caso, é o principal constituinte da fase orgânica foi completamente retirado.

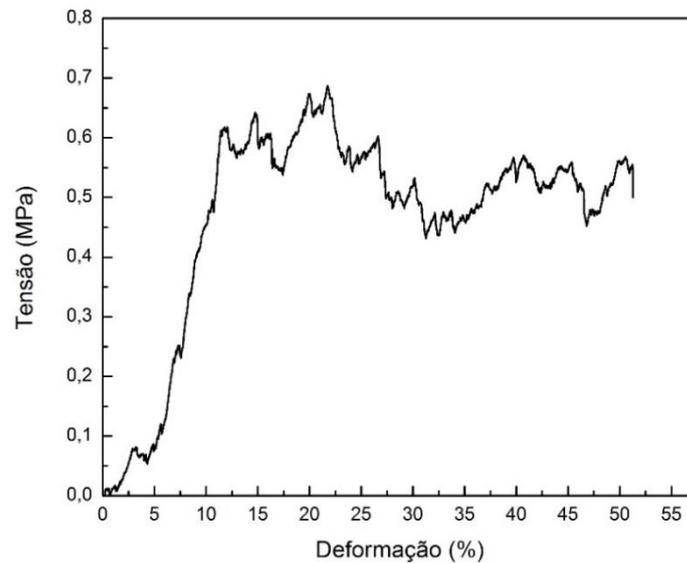
Figura 5.9 - Curva de tensão x deformação para as matrizes inicial e após TT.



Fonte: Produzido pelo autor.

Colocando em destaque a curva referente à amostra submetida ao tratamento térmico, indicada na figura 5.10, observa-se que ao longo do ensaio apareceram vários picos e vales sucessivos. Isto está associado às rupturas de linhas de poros que vão ocorrendo ao longo do tempo. Segundo Oliveira *et al.* (2007), após uma tensão máxima de compressão ocorre a ruptura de uma camada de poros que estão mais suscetíveis à fratura e então ocorre aumento na tensão devido à resistência da camada de poros subsequente até que ocorra nova ruptura e assim sucessivamente até que então todo o material esteja fragmentado, retirando-se ao fim do ensaio a matriz no formato de pó.

Destaca-se que as amostras da matriz inicial apresentaram comportamento similar ao de materiais mais flexíveis, não houve detecção do fenômeno descrito por Oliveira *et al.* (2007). Não houve ruptura pela força de compressão, ocorrendo apenas a compactação da amostra e ao fim do ensaio apresentou-se fragmentada em estruturas maiores e irregulares ao invés de pó. Por outro lado, as amostras que foram tratadas termicamente sofrem ruptura, sendo retiradas da máquina de ensaios na forma de pó.

Figura 5.10 - Detalhe na curva Tensão x Deformação da matriz após TT.

Fonte: Produzido pelo autor.

A tabela 5.8 apresenta os valores médios da tensão limite de resistência à compressão, tensão limite de escoamento, deformação máxima e do módulo de elasticidade obtidos para a amostra antes de ser submetida ao tratamento térmico. Ao observar os valores obtidos e compará-los com os valores obtidos por Costa, (2010) no momento em que as matrizes foram produzidas percebe-se que houve perda significativa nas propriedades, indicativo de que a matriz sofreu uma degradação gradual devido ao contato com o ambiente.

Degradação que já era esperada uma vez que matrizes híbridas destinadas à regeneração tecidual são produzidas com o objetivo de se degradarem ao longo do tempo à medida que ocorre regeneração do tecido danificado. Essa degradação tem como possíveis causas atividades químicas tais como hidrólise e dissolução, atividades físicas como trincas e difusão ou da combinação das mesmas (MACEDO, 2013).

Tabela 5.8 - Resultado das propriedades mecânicas obtidas para a matriz antes do TT

Propriedade mecânica	Amostra t=0 anos*	Amostra t=5 anos
Tensão limite de resistência a compressão (MPa)		8,9 ± 0,4
Tensão limite de escoamento (MPa)	9,1 ± 0,26	6,0 ± 0,3
Deformação máxima (%)		11,5 ± 1,8
Módulo de elasticidade (GPa)	0,8 ± 0,10	0,7 ± 0,04

Fonte: *Dados retirados de Costa, 2010.

Na tabela 5.9 estão dispostos os valores médios da tensão limite de resistência à compressão, tensão limite de escoamento, deformação máxima e do módulo de elasticidade obtidos para a amostra após ser submetida ao tratamento térmico. Ao comparar com os valores obtidos para a amostra antes do tratamento observa-se que houve redução nas propriedades, em torno de 90%, devido a degradação térmica que resultou na retirada do PVA. Perda que já era esperada pois o polímero que representa 70% da composição do híbrido foi retirado com o tratamento.

Tabela 5.9 - Resultado das propriedades mecânicas obtidas para as matrizes.

Propriedade mecânica	Amostra t=5 anos	Amostrat=5 anos
	antes TT	após TT
Tensão limite de resistência a compressão (MPa)	8,94 ± 0,45	0,69 ± 0,03
Tensão limite de escoamento (MPa)	6,00 ± 0,30	0,42 ± 0,02
Deformação máxima (%)	11,5 ± 1,8	10 ± 0,50
Módulo de elasticidade (GPa)	0,75 ± 0,04	0,08 ± 0,01

Fonte: Produzido pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Por meio das imagens de microscopia obtidas observa-se que com a adição da fase polimérica houve aumento na organização da estrutura, com a presença de micro e macroporos de morfologia predominantemente circular e tamanho de poros variando entre 40 e 440 μm e com uma estrutura preservada.

Em relação ao resultado da análise por difração de raios X, tem-se que houve aumento no percentual de cristalinidade com adição da fase polimérica ao vidro bioativo que inicialmente apresentava-se predominantemente amorfo, indicativo de aumento na organização da estrutura.

Após tratamento térmico, realizado para remoção da fase polimérica e densificação da fase cerâmica, os resultados das análises químicas feitas por espectrometria por energia dispersiva e fluorescência de raios X sugerem que houve a retirada do PVA e do cloro. Na análise por DRX, observa-se que com a retirada do PVA o grau de cristalinidade manteve-se praticamente constante, o que sugere que o nível de organização foi conservado após a retirada da fase polimérica.

Os resultados do ensaio de compressão mostram que a matriz antes de tratamento térmico sofreu perdas em propriedades devido a degradação ambiental quando comparado com os resultados obtidos por Costa, (2010) e que após o tratamento térmico as propriedades mecânicas sofrem uma redução em torno de 90% devido a retirada de 70% em peso da composição do híbrido, representada pelo polímero.

Materiais utilizados como biomateriais buscam atividade bioativa e degradação controlada para permitir a reparação à longo prazo. Contudo, os resultados obtidos mostram que a matriz analisada foi capaz de manter a estrutura tridimensional com a degradação da fase polimérica, sendo este um indicativo de se tratar de um material promissor para utilização como matriz para crescimentos de tecido ósseo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Quím. Nova**, São Paulo, 2004, v. 27, n.1, p. 84-88. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000100018&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 29 de outubro de 2015.
- BADU, Ramakrishna Vasireddi Bikramjit. **Conceptual design of three-dimensional scaffolds of powder-based materials for bone tissue engineering applications**. Rapid Prototyping Journal. 2015. v. 21 Iss. 6. p. 716 – 724.
- BUTSCHER, A. *et al.* **Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing**. Acta Biomaterialia: 2011. v.7. p. 907-920.
- CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. xx. 705 p.
- CATAURO, M.; BOLLINO, F. Synthesis and characterization of amorphous and hybrid materials obtained by sol-gel processing for biomedical applications. In: GUISTA, D. N. **Biomedical science, engineering and technology**. Massachusetts: Intech, 2012. p. 389-416.
- COELHO, M. B. **Desenvolvimento de Metodologia para Produção de Estruturas Tridimensionais Porosas de Vidro Bioativo para Aplicação em Engenharia de Tecidos**. Tese de Doutorado. 2003. 156p. Escola de Engenharia da UFMG.
- COSTA, H. S. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Comportamento Degradativo de Híbridos Poli (Álcool Vinílico)/Vidro Bioativo Imersos em Meio Aquoso**. Tese de Doutorado. 2010. 164p. Escola de Engenharia da UFMG.
- COSTA JR., E. de S.; MANSUR, H. S. **Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido**. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000600034&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 26 de março de 2016.
- COSTA, D. R. **Hidrogéis de PVA-NaCMC para aplicação em curativos**. Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2012. X, 30 p.: il.:29.
- DEDAVID, B. A. *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. pp. 9-19. ISBN: 978-85-7430-70 - Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_3_0180-1.pdf> Acesso em 20 de maio de 2015.
- DEE, Kay C.; PULEO, David A.; BIZIOS, Rena. **An introduction to tissue-biomaterial interactions**. Hoboken, N.J.: Wiley-Liss, c2002. xx, 228 p.

ENDERLE, John D.; BRONZINO, Joseph D.; BLANCHARD, Susan M. **Introduction to biomedical engineering**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005. xxi, 1118 p., il. (Academic Press series in biomedical engineering).

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Quim Nova**. 2010. v.33. n.6 p.1352-1358.

GOLDSTEIN, J. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers. 2003. p. 361.

GOODHEW, P. J. *et al.* **Electron Microscopy and Analysis**. New York: Taylor & Francis. 2001. p.122-166.

HENCH, L. L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **J. Am. Ceram. Soc.** 1991. v.74. p.1487-1510.

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, c1993. x, 386 p. (Advanced series in ceramics; v. 1).

HOLZWARTH, J. M. *et al.* **Biomimetic nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering**. *Biomaterials*. 2011. v.32 iss.36 p. 9622-9629

HORST, M. *et al.* **A bilayered hybrid microfibrillar PLGA–Acellular matrix scaffold for hollow organ tissue engineering**. *Biomaterials*. 2013. v.34. iss.5. p. 1537 -1545.

HUTMACHER, D. W. **Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage**. *Biomaterials*. 2000. v. 21. iss. 24. p. 2529 -2543.

JUDAS, F. *et al.* **Estrutura e dinâmica do tecido ósseo**. Texto de apoio para os alunos do Mestrado Integrado em Medicina. Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra. 2012. 51p.

LAPORTE, R. J. **Hydrophilic polymer coating for medical devices: structure/properties, development, manufacture and applications**. Flórida: CRC Press, 1997. 198p.

LEYDEN, D. E. X-Ray Spectrometry. Em R.E. WHAN, **ASM HANDBOOK Materials characterization**. OHIO: ASM International. pp. 180 – 221.

LI, X. *et al.* **Nanostructured scaffolds for bone tissue engineering**. *J Biomed Mater Res Part A*. 2013. v. 101. p.2424–2435.

MACEDO, Tais Lício. **Características Estruturais e Degradação de Matrizes de Poli(álcool vinílico) Quitosana/ Vidro Bioativo Obtidas por Liofilização**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. p. 83 (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais. 2002. 221 p.

OLIVEIRA, A. A. R. *et al.* **Avaliação das propriedades mecânicas de espumas híbridas de vidro bioativo/álcool polivinílico para aplicação em engenharia de tecidos.** *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro. v. 12, n. 1, p. 140-149, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000100018&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 24 de Março de 2016.

FONSECA, C. Vinyl Acetate Polymers. In: OLABISI, O. ADEWALE, K. **Handbook of Thermoplastics.** CRC Press. 1997. 1080 p.

ORÉFICE, Rodrigo L.; PEREIRA, Marivalda de M.; MANSUR, Herman S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações.** Rio de Janeiro: Cultura Médica: Guanabara Koogan, 2006. xiv, 538 p.

RATNER, B. D. *et al.* **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.** 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2004. xii, 851 p.

RICCIARDI, R. *et al.* **X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques.** *Macromolecules.* v. 37, iss. 5, p. 1921-1927., 2004.

SCAPIN, Marcos A. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaios em Argilominerais.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2003. p. 80 (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais)

SHALABY, Shalaby W.; BURG, Karen J. L. (Ed.). **Absorbable and biodegradable polymers (Advances in polymeric biomaterials).** Boca Raton: CRC Press, 2004. 289 p.

SHEN, Q. *et al.* **Progress on materials and scaffold fabrications applied to esophageal tissue engineering.** *Materials science & engineering. C, Biomimetic materials, sensors and systems.* 2013. v.33. iss.4. p.1860)

YOU, C.; MIYAZAKI, T; ISHIDA, E.; *et al.* **Fabrication of poly(vinyl alcohol)-apatite hybrids through biomimetic process.** *Journal of the European Ceramic Society.* v. 27, 1585-1588 (2007)

WEGST, U. G. K., ASHBY, M. F. **The mechanical efficiency of natural materials.** *Philosophical Magazine.* 2004. v.84. iss.21. p. 2167–2186.

WEINER, S. **The Material Bone: Structure-Mechanical Function Relations.** *Annual review of materials science.* 1998. V.28 iss.1. p.271-298

WILLIAMS, D. F. **On the mechanisms of biocompatibility.** *Biomaterials.* 2008. Vol. 29, iss. 20. 2941 -2953.

WORLEY, C. G. *et al.* **Micro-X-ray Fluorescence Characterization of Mixed Oxide Fuel Surrogate Feed Material.** *Anal. Chem.* 1998. v. 70. p. 2957-2963.

ZDRAVKOV, B. D. *et al.* Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry.** v. 5. 2007. p. 385-395.