



Universidade Federal de Minas Gerais

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Síntese e caracterização de Espumas Híbridas
Vidro Bioativo/PVA para Aplicação
em Engenharia de Tecidos”**

Autora: Agda Aline Rocha de Oliveira

Orientadora: Prof. Marivalda de Magalhães Pereira, Dra.

Fevereiro/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Minas Gerais

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Agda Aline Rocha de Oliveira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS HÍBRIDAS
VIDRO BIOATIVO/PVA PARA APLICAÇÃO EM
ENGENHARIA DE TECIDOS**

Dissertação de pesquisa de mestrado a ser apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Orientadora: Prof. Marivalda de Magalhães Pereira, Dra.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Fevereiro/2007

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Capes.

Aos professores e técnicos que me ajudaram durante o trabalho, cedendo tempo e equipamentos para minhas análises.

Aos colegas de laboratório que se tornaram grandes amigos.

À Prof. Marivalda pela excelente orientação, apoio e amizade.

À minha mãe pela paciência e dedicação.

À Deus.

*“Comece fazendo o que é necessário,
Depois o que é possível,
E, de repente, você estará fazendo o impossível.”*

São Francisco de Assis

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	X
CAPÍTULO 1.....	1-I
1. INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2.....	2-7
2. OBJETIVO.....	8
2.1 OBJETIVO GERAL.....	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
CAPÍTULO 3.....	3-1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 MOTIVAÇÃO.....	10
3.2.1 <i>Enxertos Ósseos e Matrizes para Engenharia de Tecidos</i>	11
3.2 MATRIZES PARA ENGENHARIA DE TECIDOS.....	12
3.2.1 <i>Matrizes para Engenharia de Tecido Ósseo</i>	15
3.2.2 <i>Materiais Cerâmicos</i>	19
3.2.3 <i>Materiais Poliméricos</i>	23
3.2.4 <i>Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos</i>	25
3.3 PROCESSO SOL-GEL.....	32
3.3.1 <i>Hidrólise e Condensação em Silicatos</i>	33
3.3.2 <i>Dependência do pH</i>	36
3.3.3 <i>Etapas do Método Sol-Gel rota Alcóxido Metálico</i>	38
3.3.4 <i>Vantagens e Desvantagens do Método Sol-Gel</i>	40
CAPÍTULO 4.....	42
4. METODOLOGIA	43
4.1 SÍNTESE.....	43
4.2 SECAGEM	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO	46
4.3 NEUTRALIZAÇÃO	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	49
CAPÍTULO 5.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 SÍNTESES	52
5.2 SECAGEM	69
5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	74
5.3 ESTRUTURA QUÍMICA	79
5.5 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE.....	84
5.6 CONTROLE DA ACIDEZ.....	87
5.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS	93
CAPÍTULO 6.....	101
6. CONCLUSÕES.....	102

CAPÍTULO 7.....	7-105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

Índice de Figuras

FIGURA 1.1: ESQUEMA DE REGENERAÇÃO DE TECIDOS UTILIZANDO A ENGENHARIA DE TECIDOS (LANGER, 2004).	3
FIGURA 3.1: ESQUEMA DE UM CORTE LONGITUDINAL DE UM OSSO LONGO.	17
FIGURA 3.2: IMAGEM OBTIDA POR MEV DAS ESPUMAS DE VIDRO BIOATIVO: (A) AMOSTRA 50% SiO ₂ - 40% CAO- 4% P ₂ O ₅ , (B) AMOSTRA 60% SiO ₂ - 36% CAO-4% P ₂ O ₅ (COELHO, 2003).	22
FIGURA 3.3: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS 60% SiO ₂ - 36% CAO-4% P ₂ O ₅ : (A) TRATADA A 700°C, (B) TRATADA A 900°C (COELHO, 2003).	23
FIGURA 3.4: TIPOS DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS.	28
FIGURA 3.5: VIABILIDADE RELATIVA DE CULTURA DE CÉLULAS DE OSTEÓBLASTOS EM AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DA NEUTRALIZAÇÃO (PEREIRA, 2005A).	30
FIGURA 3.6: INTERCONECTIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE MACROPOROS DAS ESPUMAS HÍBRIDAS CONTENDO 20% DE PVA E FASE INORGÂNICA COM 70% DE SiO ₂ , ANTES E DEPOIS DA NEUTRALIZAÇÃO (PEREIRA, 2005A).	30
FIGURA 3.7: (A) DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DE MACROPOROS INTERCONECTADOS DE ESPUMAS HÍBRIDAS CONTENDO 20% DE PVA (H2080) E FASE INORGÂNICA COM 58, 70 E 100% DE SiO ₂ , E (B) MICROGRAFIA DE MEV DO HÍBRIDO H2080G70S (PEREIRA, 2005B).	31
FIGURA 3.8: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE ESPUMAS HÍBRIDAS CONTENDO 20% DE POLÍMERO E FASE VÍTREA COM 70% DE SiO ₂ , 70S COMO PREPARADO (B) E DEPOIS DO PROCEDIMENTO DE NEUTRALIZAÇÃO (C) COMPARADO COM ESPUMA DE VIDRO 70S (A). TESTE DE COMPRESSÃO – INSTRON (PEREIRA, 2005A).	31
FIGURA 3.9: TEOS, ESTRUTURAS (A) PLANAR E (B) TRIDIMENSIONAL.	33
FIGURA 3.10: POLÍMERO RAMIFICADO FORMADO PELA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO PRECURSOR TEOS, ESTRUTURAS (A) PLANAR E (B) TRIDIMENSIONAL.	35
FIGURA 3.11: ETAPAS DO MÉTODO SOL-GEL ROTA ALCÓXIDO METÁLICO.	38
FIGURA 4.1: ESQUEMA DA SÍNTESE DO HÍBRIDO VIDRO BIOATIVO/PVA.	45
FIGURA 5.1: ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM VÁRIOS TEMPOS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 1. A LINHA TRACEJADA AZUL FOI UTILIZADA PARA MARCAR O PICO EM 1001 cm ⁻¹ , REFERENTE AO RECIPIENTE ONDE A AMOSTRA FOI ANALISADA.	54
FIGURA 5.2: AMPLIAÇÃO, NA FAIXA DE 1700 A 200 cm ⁻¹ , DOS ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM VÁRIOS TEMPOS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 1.	56
FIGURA 5.3: RESULTADO DAS CONVOLUÇÕES OBTIDAS PELO MÉTODO LORENZIANO, NA FAIXA DE 750-650 E 600-200 cm ⁻¹ , (A) TEOS, (B) 10, (C) 20 E (D) 120 MINUTOS.	58
FIGURA 5.4: INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN PARA ESPÉCIES CONSUMIDAS E FORMADAS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 1.	62
FIGURA 5.5: AMPLIAÇÃO, NA FAIXA DE 3800 A 2600 cm ⁻¹ , ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM VÁRIOS TEMPOS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 1.	63
FIGURA 5.6: ESPECTROS RAMAN OBTIDOS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 3.	64
FIGURA 5.7: AMPLIAÇÃO, NA FAIXA DE 1700 A 200 cm ⁻¹ , DOS ESPECTROS RAMAN OBTIDOS DURANTE A REAÇÃO VIA ROTA 3.	64
FIGURA 5.8: AMPLIAÇÃO, NA FAIXA DE 3850 A 2600 cm ⁻¹ , ESPECTROS RAMAN OBTIDOS EM VÁRIOS TEMPOS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 3.	65
FIGURA 5.9: INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN PARA ESPÉCIES CONSUMIDAS E FORMADAS DURANTE A REAÇÃO SOL-GEL VIA ROTA 3.	67
FIGURA 5.10: MODELOS DAS ESTRUTURAS FORMADAS PELAS ROTAS DE SÍNTESE 1 E 3.	69
FIGURA 5.11: FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS APÓS SECAGEM PELOS MÉTODOS (A) 1 E (B) 2.	70
FIGURA 5.12: PORCENTAGEM DE PERDA DE ÁGUA DAS ESPUMAS HÍBRIDAS DURANTE OS PROCESSOS DE PRÉ-SECAGEM E SECAGEM PELO MÉTODO 1.	71
FIGURA 5.13: PORCENTAGEM DE PERDA DE ÁGUA DAS ESPUMAS HÍBRIDAS DURANTE OS PROCESSOS DE PRÉ-SECAGEM E SECAGEM PELO MÉTODO 2.	71
FIGURA 5.14: MICROGRAFIA DE MEV, COM AUMENTO DE 100X, DAS ESPUMAS HÍBRIDAS COM COMPOSIÇÃO 7S/2PVA SECAS PELAS ROTAS (A) 1 E (B) 2; E COM COMPOSIÇÃO 7S/6PVA SECAS PELAS ROTAS (C) 1 E (D) 2.	72
FIGURA 5.15: FOTOGRAFIAS DAS ESPUMAS HÍBRIDAS SECAS PELA ROTA 2 COM COMPOSIÇÕES: (A) 7S/2PVA, (B) 7S/4PVA E (C) 7S/6PVA.	73

FIGURA 5.16: IMAGENS OBTIDAS POR LUPA, AUMENTO DE 25X, DAS ESPUMAS HÍBRIDAS EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE SECAGEM PELO MÉTODO 2: COM COMPOSIÇÃO 7S/2PVA (A) LOGO APÓS A SÍNTESE, (B) APÓS PRÉ-SECAGEM E (C) APÓS SECAGEM; COM COMPOSIÇÃO 7S/6PVA(D) LOGO APÓS A SÍNTESE, (E) APÓS PRÉ-SECAGEM E (F) APÓS SECAGEM.	73
FIGURA 5.17: PORCENTAGENS EM MASSA DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS ESPUMAS HÍBRIDAS DE VIDRO BIOATIVO/PVA SINTETIZADAS PELA ROTA 1. AS LINHAS EM 30 E 70% REPRESENTAM AS COMPOSIÇÕES NOMINAIS DE SiO_2 E CaO , RESPECTIVAMENTE.	75
FIGURA 5.18: PORCENTAGENS EM MASSA DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS ESPUMAS HÍBRIDAS DE VIDRO BIOATIVO/PVA SINTETIZADAS PELA ROTA 3. AS LINHAS EM 30 E 70% REPRESENTAM AS COMPOSIÇÕES NOMINAIS DE SiO_2 E CaO , RESPECTIVAMENTE.	76
FIGURA 5.19: CURVAS TGA E DTA DAS ESPUMAS HÍBRIDAS. AS CURVAS TGA DO VIDRO BIOATIVO E DO PVA SÃO APRESENTADAS COMO REFERÊNCIA.....	77
FIGURA 5.20: ESQUEMA DE UM POSSÍVEL REARRANJO DO GRUPO HIDROXIL DEVIDO AO AUMENTO DA TEMPERATURA DOS HÍBRIDOS.	77
FIGURA 5.21: ESPECTROS IR OBTIDOS DAS ESPUMAS HÍBRIDAS COM COMPOSIÇÃO DE 20 A 60% DE PVA. OS ESPECTROS DO VIDRO BIOATIVO E DO PVA SÃO APRESENTADOS COMO REFERÊNCIA..	80
FIGURA 5.22: INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS IR QUE INDICAM A INCORPORAÇÃO DE PVA NA REDE INORGÂNICA.	81
FIGURA 5.23: MODELOS DAS ESTRUTURAS FORMADAS DURANTE A PRODUÇÃO DOS HÍBRIDOS DE VIDRO BIOATIVO/PVA.	84
FIGURA 5.24: MICROGRAFIA DE MEV, COM AUMENTO DE 30X, DA ESPUMA HÍBRIDA COM COMPOSIÇÃO (A) 7S/2PVA, E (B) 7S/6PVA.....	85
FIGURA 5.25: MEV DA ESPUMA HÍBRIDA COM COMPOSIÇÃO (A) 7S/2PVA, AUMENTO DE 100X; (B) 7S/6PVA, AUMENTO DE 140X.	85
FIGURA 5.26: DENSIDADE NOMINAL E DENSIDADE VERDADEIRA DO VIDRO BIOATIVO, DAS ESPUMAS HÍBRIDAS COM COMPOSIÇÃO DE 20 A 60% DE PVA E DO PVA PURO.....	86
FIGURA 5.27: MEV, COM AUMENTO DE 100X, DA ESPUMA HÍBRIDA 7S/2PVA ANTES E APÓS NEUTRALIZAÇÃO EM SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE ACETATO DE CÁLCIO.	88
FIGURA 5.28: COMPOSIÇÃO DOS ÓXIDOS SiO_2 E CaO NAS ESPUMAS HÍBRIDAS APÓS NEUTRALIZAÇÃO EM DIFERENTES SOLUÇÕES: HIDRÓXIDO DE AMÔNIO/ ÁGUA, HIDRÓXIDO DE AMÔNIO / ÁLCOOL, ACETATO DE CÁLCIO/ ÁGUA, ACETATO DE CÁLCIO/ ÁLCOOL, ÁGUA DEIONIZADA E AMOSTRA SEM NEUTRALIZAÇÃO. AS LINHAS EM 30 E 70% REPRESENTAM AS COMPOSIÇÕES NOMINAIS DE SiO_2 E CaO , RESPECTIVAMENTE.	89
FIGURA 5.29: ESPECTROS IR OBTIDOS DAS ESPUMAS HÍBRIDAS COM COMPOSIÇÃO DE 20% DE PVA SEM NEUTRALIZAÇÃO E APÓS OS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO ADOTADOS.	90
FIGURA 5.30: CURVAS TGA DAS ESPUMAS HÍBRIDAS SUBMETIDAS AOS TESTES DE NEUTRALIZAÇÃO.....	91
FIGURA 5.31: CURVAS TENSÃO X DEFORMAÇÃO DAS ESPUMAS HÍBRIDAS DE VIDRO BIOATIVO/PVA COM TEORES DE POLÍMERO DE 20 A 60%.	94
FIGURA 5.32: ESQUEMA DOS POSSÍVEIS EVENTOS OCORRIDOS DURANTE O ENSAIO DE COMPRESSÃO EM CP'S DE ESPUMAS 7S E 7S/6PVA.....	95
FIGURA 5.33: RESULTADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO.	96
FIGURA 5.34: CURVAS TENSÃO X DEFORMAÇÃO DAS ESPUMAS HÍBRIDAS DE VIDRO BIOATIVO/PVA COM TEORES DE POLÍMERO DE 20 A 60%, APÓS A NEUTRALIZAÇÃO EM SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE ACETATO DE CÁLCIO.	97
FIGURA 5.35: RESULTADOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO EM AMOSTRAS NEUTRALIZADAS EM SOLUÇÃO DE ACETATO DE CÁLCIO.	98

Índice de Equações

EQUAÇÃO 3.1: SÍNTESE DO PVA.....	24
EQUAÇÃO 3.2: REAÇÃO DE HIDRÓLISE.....	34
EQUAÇÃO 3.3: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO ALCOÓLICA.....	34
EQUAÇÃO 3.4: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO AQUOSA.....	34
EQUAÇÃO 3.5: REAÇÃO DE HIDRÓLISE COMPLETA.....	34
EQUAÇÃO 3.6: REAÇÃO DE HIDRÓLISE INCOMPLETA.....	34
EQUAÇÃO 3.7: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO COM ÁGUA COMO SUBPRODUTO.....	34
EQUAÇÃO 3.8: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO COM ÁLCOOL COMO SUBPRODUTO.....	34
EQUAÇÃO 3.9: REAÇÃO DE HIDRÓLISE EM $\text{pH} < 2$	36
EQUAÇÃO 3.10: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO EM $\text{pH} < 2$	36
EQUAÇÃO 3.11: REAÇÃO DE HIDRÓLISE EM pH ENTRE 2 E 7.....	37
EQUAÇÃO 3.12: REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO EM pH ENTRE 2 E 7.....	37
EQUAÇÃO 4.1: VOLUME DE TEOS.....	43
EQUAÇÃO 4.2: VOLUME DE ÁGUA.....	43
EQUAÇÃO 4.3: VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO.....	43
EQUAÇÃO 4.4: MASSA DE CLORETO DE CÁLCIO.....	43
EQUAÇÃO 4.5: MASSA DE PVA.....	43
EQUAÇÃO 4.6: DENSIDADE VOLUMÉTRICA.....	47
EQUAÇÃO 4.7: POROSIDADE APARENTE.....	47
EQUAÇÃO 4.8: POROSIDADE TOTAL.....	47

Índice de Tabelas

TABELA 3.1: TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DE MATRIZES PARA ENGENHARIA DE TECIDOS.	14
TABELA 5.1: COMPOSIÇÃO INICIAL, EM MASSA, DOS HÍBRIDOS E TERMINOLOGIA DAS AMOSTRAS.	52
TABELA 5.2: ESTRUTURAS ATRIBUÍDAS AOS MODOS DE VIBRAÇÃO DAS BANDAS OBSERVADAS PELO RAMAN DURANTE A HIDRÓLISE DO TEOS PELA ROTA DE SÍNTESE 1.	55
TABELA 5.3: INTENSIDADES RELATIVAS DAS DIVERSAS ESPÉCIES FORMADAS DURANTE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DO MÉTODO SOL-GEL VIA ROTA 1.	61
TABELA 5.4: INTENSIDADES RELATIVAS DAS DIVERSAS ESPÉCIES FORMADAS DURANTE AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DO MÉTODO SOL-GEL VIA ROTA 3.	66
TABELA 5.5: PORCENTAGEM DE CONTRAÇÃO DO DIÂMETRO DAS AMOSTRAS APÓS SECAGEM.	70
TABELA 5.6: PORCENTAGENS DE CONTRAÇÃO DA AMOSTRAS NOS ESTÁGIOS DE SECAGEM VIA MÉTODO 2.	74
TABELA 5.7: PORCENTAGEM DA PERDA DE MASSA DOS HÍBRIDOS DURANTE A ANÁLISE DE TGA.	78
TABELA 5.8: COMPOSIÇÃO ESTIMADA DE VIDRO BIOATIVO E PVA NOS HÍBRIDOS.	78
TABELA 5.9: RESULTADOS DE DENSIDADE E POROSIDADE OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS.	87
TABELA 5.10: CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO NAS SOLUÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO, ANTES E APÓS A IMERSÃO DAS ESPUMAS.	88
TABELA 5.11: MEDIDAS DE PH DAS DIFERENTES SOLUÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO, ANTES E APÓS A IMERSÃO DAS ESPUMAS E MEDIDA INDIRETA DE PH DAS ESPUMAS EM ÁGUA DEIONIZADA.	89
TABELA 5.12: PORCENTAGEM DA PERDA DE PVA DAS ESPUMAS APÓS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO.	92
TABELA 5.13: RESULTADOS DE POROSIDADE APARENTE DAS ESPUMAS APÓS PROCEDIMENTOS DE NEUTRALIZAÇÃO.	93
TABELA 5.14: COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS ESPUMAS HÍBRIDAS ANTES E APÓS O PROCEDIMENTO DE NEUTRALIZAÇÃO, OS VALORES MÉDIOS DE ERRO SÃO $\pm 0,01$	99

Resumo

Híbridos de vidro bioativo/polímero são materiais de grande interesse em aplicações biomédicas devido às suas propriedades, que combinam a bioatividade destes materiais cerâmicos com a flexibilidade dos polímeros. Em trabalhos anteriores obtiveram-se espumas híbridas contendo 80% vidro bioativo/20% álcool polivinílico (PVA), para aplicação em engenharia de tecidos, através do processamento sol-gel. Neste trabalho foi avaliado o efeito do aumento do teor de PVA sobre características estruturais e propriedades mecânicas de espumas híbridas produzidas por esse método. Além disso, foi desenvolvido um procedimento de secagem que mantivesse, ou variasse pouco, a porosidade das espumas. Também foram avaliados diferentes métodos de controle da acidez e toxicidade dos híbridos produzidos através da variação do pH de síntese e do uso de diferentes soluções de neutralização. Os híbridos foram preparados com fase inorgânica 70%SiO₂-30%CaO e teores de PVA de 20 a 60%, através da hidrólise ácida de tetraetilortosilicato, adição de CaCl₂ e solução de PVA. Ao sol formado foi adicionado um surfactante e solução de ácido fluorídrico e a mistura foi então agitada vigorosamente para formação da espuma, que foi vertida em recipientes onde ocorreu a gelificação e em seguida a secagem das amostras. A caracterização estrutural e mecânica das diversas espumas produzidas foi feita utilizando-se as técnicas de Espectroscopia Raman, MEV, FTIR, Picnometria de Hélio, TG, DTA e ensaio de compressão. Estabeleceu-se uma metodologia de secagem que apresentou maior perda de água e menor contração das amostras. Os híbridos produzidos apresentaram acidez elevada devido aos catalisadores adicionados durante o processamento. A imersão das espumas híbridas em solução alcoólica de acetato de cálcio se mostrou o processo de neutralização mais indicado por evitar a perda de cálcio e facilitar a secagem, resultando em espumas com pH final de aproximadamente 7,0, e perda de PVA de 5 a 10%. As espumas híbridas produzidas apresentaram porosidade entre 60-90% e tamanho de poros da ordem de 100-500µm com estrutura de poros interconectados, apresentando menores tamanhos de poros e alteração da estrutura à medida que se aumentou o teor de PVA. Os resultados obtidos dos ensaios de compressão mostraram que o aumento do teor de PVA e o procedimento de neutralização utilizado geraram mudanças na estrutura e na composição das espumas híbridas, resultando

em melhorias nas propriedades mecânicas, com aumento na tensão máxima, na deformação na tensão máxima e na tenacidade relativa do material.

Palavras chaves: Espumas Híbridas, Vidro Bioativo, Polímero, Matrizes, Secagem, Neutralização, Compressão, Caracterização.

Abstract

Bioactive glass/polymer hybrids are promising materials for biomedical applications because they combine the bioactivity of these bioceramics with the flexibility of polymers. In previous work hybrid foams with 80% bioactive glass and 20% polyvinyl alcohol (PVA) were prepared by the sol-gel process for application as scaffold for bone tissue engineering. In this work it was evaluated the effect of increasing the PVA content of the hybrids on structural characteristics and mechanical properties of hybrid foams produced by this method. A drying method was developed to maintain or to cause little change in the porosity of the foams. Different methods to control the acidity and toxicity of the hybrids were also evaluated, through changes in the synthesis pH and use of different neutralization solutions. The hybrids were prepared with inorganic phase composition of 70%SiO₂-30%CaO and PVA fractions of 20 to 60% by the sol-gel method. The sol was prepared by acid hydrolysis of tetraethyl orthosilicate and addition of CaCl₂, and a PVA solution was then added. A surfactant and HF solution were added and the mixture was vigorously stirred to form the foam, which was then cast in a container where it gelled and was dried. The structural and mechanical characterization of the obtained foams was done by XRD, SEM, Raman Spectroscopy, Helium Picnometry, TG, DTA, and compression tests. Drying of the foams was a critical stage, occurring large contraction of the gel and reduction of the initial porosity. A drying method was established that led to the highest loss of water and the lowest contraction of the samples. The produced hybrids presented a high acidic character due to the catalysts added. The immersion of hybrids in a calcium acetate solution was the most adequate neutralization method, avoiding calcium loss while maintaining pH nearly 7,0 and low PVA loss. The foams presented porosity of 60-85% and pore diameters of 100-500µm with interconnected structure. The pore structure varied with the polymer content in the hybrid. The compression tests showed that an increase of PVA fraction in the hybrids improved their mechanical properties. The neutralization in calcium acetate solution led to a change in both the composition and structure of the hybrid foams, which also resulted in the improvement of the mechanical properties, with an increase in both the maximum stress and the strain at the maximum stress.

Keywords: Hybrids, Bioactive glass, Polymer, Scaffolds, Drying, Cleanning, Compression, Characterization.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Quando uma perda significativa de tecido ocorre como resultado de trauma ou da extirpação de tecido doente ou canceroso, a cura total ocorre apenas com a ajuda de enxertos implantados. Terapias empregando materiais de enxertos retirados de um sítio diferente num paciente (autoenxerto), de outro doador humano (homoenxerto) ou de outra espécie viva ou não-viva (hetero ou xenoenxerto) têm sido restringidas devido à disponibilidade limitada de material, às complicações cirúrgicas e de múltiplos estágios em prejuízo do sítio de colheita, e ao risco de transmissão de doenças. Estes fatores criam uma grande demanda para substitutos sintéticos especialmente projetados e manufaturados para agir como matrizes para engenharia de tecidos (Hench, 2002).

A engenharia de tecidos compõe uma área de pesquisa de grande importância que consiste na utilização de biomateriais como matrizes para dar suporte a culturas de células de maneira a desenvolver tecidos vivos. Um biomaterial provê as bases para o tecido em crescimento, promovendo o reparo, a proliferação e a regeneração do tecido natural, reconstruindo e substituindo tecidos danificados. Assim, tecidos podem ser reparados a partir de culturas realizadas das próprias células do paciente, eventualmente sem deixar resíduos do material artificial pela utilização de materiais biodegradáveis. Desta maneira, respostas celulares que normalmente só ocorrem naturalmente, podem ser induzidas, acelerando os processos de cura e/ou reabilitação (Langer, 2004).

A Figura 1.1 representa esquematicamente as etapas de regeneração pela engenharia de tecidos. Para criar um tecido substituto vivo, células colhidas do paciente (ou, futuramente, células tronco) são cultivadas em laboratório. Estas células são então expandidas em uma matriz tridimensional porosa, natural ou sintética, na presença de fatores de crescimento e diferenciação. Se providas com as condições e sinais adequados, as células irão secretar vários componentes de matriz extracelular para criar um tecido vivo que será implantado no sítio defeituoso no paciente. A matriz tridimensional se degradará e será substituída pelo tecido sadio. Se células do paciente são usadas, então não haverá nenhuma resposta de rejeição imune ao tecido implantado.

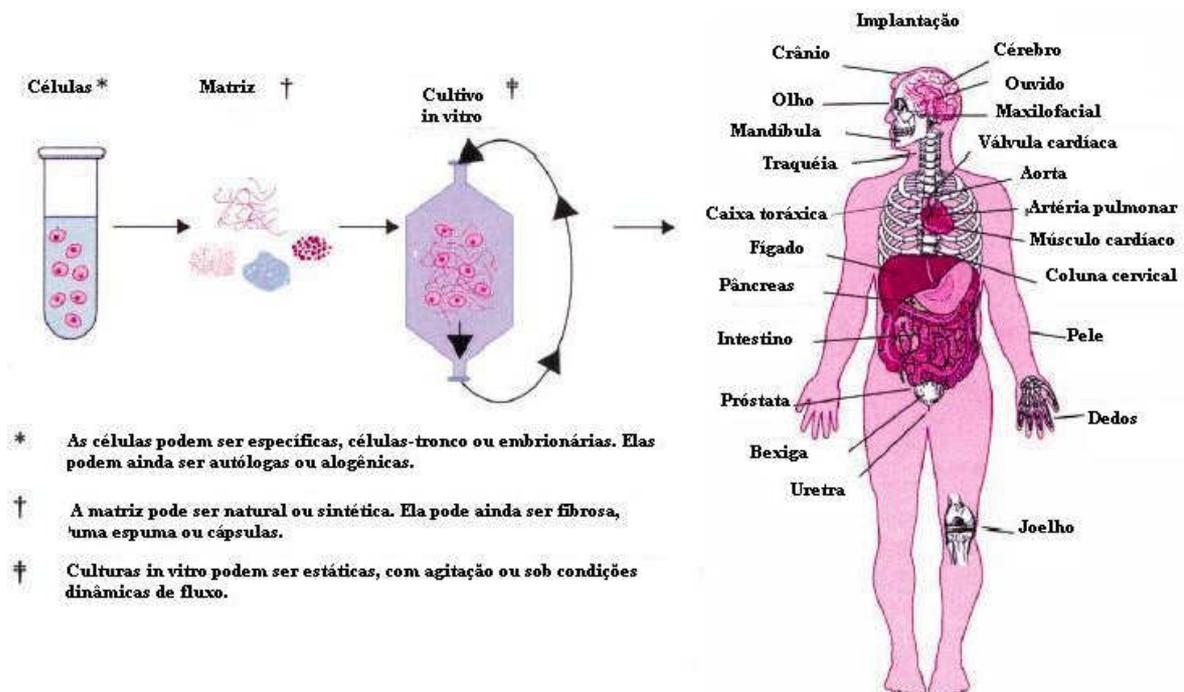


Figura 1.1: Esquema de regeneração de tecidos utilizando a engenharia de tecidos (Langer, 2004).

O desenvolvimento de tecidos em matrizes depende de arranjos tridimensionais das células, requerendo, portanto, a síntese de materiais com estruturas apropriadas, consistindo uma arquitetura que define as formas para o tecido em crescimento e guia a sua formação. As matrizes podem ser ou não biodegradáveis, fabricadas de compostos não tóxicos, ou até mesmo modificados quimicamente para exibir propriedades que facilitem a fixação de células, e conseqüentemente, acelerem o crescimento do tecido (Lenza, 2002).

Dentre os inúmeros requisitos que devem ser satisfeitos para que os materiais sejam aplicados como matrizes na engenharia de tecidos incluem-se: (i) estrutura tridimensional com alta porosidade de macroporos (diâmetros da ordem de 100 μm) interconectados para que haja migração celular e nutrição em todo o material; (ii) composições biodegradáveis ou reabsorvíveis, com taxas de degradação e reabsorção controladas compatíveis com o crescimento da célula/tecido *in vitro* ou *in vivo*, (iii) superfície bioativa para promover adesão, proliferação e diferenciação celular; (iv) propriedades mecânicas adequadas às condições fisiológicas e ao tecido substituído, assim como os tecidos vizinhos; (v) boa distribuição espacial e uniformidade de estrutura para promover ancoramento homogêneo de células e; (vi) ser facilmente processado em grande variedade de formas e tamanhos (Buckley, 2004).

Vidros bioativos possuem boa aplicação como matrizes para engenharia de tecidos, em especial para engenharia de tecidos ósseos. Quando implantados no corpo suscitam uma resposta biológica específica na interface do material, que resulta na formação de uma ligação entre o tecido e o material (Lukito, 2005). Além disso, uma importante descoberta foi que produtos de dissolução dos vidros bioativos exercem um controle genético sobre o ciclo celular dos osteoblastos e uma rápida expressão de genes que regulam a osteogênese e produção de fatores de crescimento (Xynos, 2001)

Assim, trabalhos anteriores focaram no desenvolvimento de processos que permitissem a obtenção de vidros bioativos porosos. Vários métodos de obtenção foram utilizados. Entre eles uma possibilidade simples e direta é a produção de espumas a partir do processo sol-gel. Adicionando-se um agente espumante na etapa de gelificação do processo sol-gel e promovendo-se agitação vigorosa, obtém-se um volume de espuma que dependerá da concentração do surfactante, do tempo de agitação e da viscosidade da solução. O volume de espuma está diretamente relacionado à porosidade e ao tamanho de poros (Coelho, 2003).

Essas estruturas possuem porosidade e interconectividade de poros adequadas para aplicação em engenharia de tecidos, mas apresentam resistência mecânica e tenacidade baixas, o que limita a sua aplicação em tecido ósseo. A otimização das propriedades e/ou modificação dessas matrizes podem ampliar a sua aplicação, tanto para tecidos ósseos, como para outros tecidos.

Uma abordagem para melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas e vidros bioativos é a produção de híbridos orgânico-inorgânico, na qual uma fase inorgânica, com dimensões nanométricas, é inserida na matriz polimérica flexível. O objetivo é fazer uso das propriedades ligadas à estrutura básica desses materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Uma variedade de híbridos para aplicações biomédicas tem sido reportada na literatura na qual a fase inorgânica é a sílica ou sílica-cálcia e usa a rota sol-gel de processamento (Regi, 2005).

O processo sol-gel apresenta-se potencialmente útil em possibilitar a combinação de polímeros com materiais cerâmicos em escalas moleculares e nanométricas. Isso por que

permite a preparação de materiais cerâmicos em temperaturas compatíveis com o processamento de polímeros (Pereira, 2005a).

Em trabalhos anteriores (Pereira, 2005a e 2005b), espumas híbridas de vidro bioativo/álcool polivinílico (PVA) foram obtidas pelo método sol-gel com resultados promissores, uma vez que mostraram que é possível se obter tais híbridos e que a presença do polímero aumenta a tenacidade em comparação com as espumas de vidro bioativo. As espumas foram obtidas com teor de polímeros de 20% e diferentes composições da fase inorgânica. O PVA utilizado foi de baixo peso molecular (16000g/mol), para permitir sua eliminação do organismo pelos rins após a degradação da espuma híbrida, uma vez que não é um polímero biodegradável. O PVA é uma escolha adequada porque, além de se solubilizar facilmente¹ nas misturas água-álcool empregadas no método sol-gel e favorecer a produção de materiais homogêneos com larga faixa de composições, tem sido empregado em uma variedade de aplicações biomédicas, sendo, geralmente, considerado não tóxico (Schedlen, 2002).

As espumas híbridas produzidas apresentaram caráter ácido elevado devido aos catalisadores adicionados no processo e uma etapa adicional de neutralização foi necessária para produzir híbridos biocompatíveis. A neutralização viabilizou a cultura de células no material, mas levou a uma diminuição do teor de cálcio nos híbridos, o que reduziu sua resistência e tenacidade. O procedimento de neutralização deve então ser ajustado para reduzir a lixiviação do cálcio. Além disso, pode-se melhorar ainda mais as propriedades mecânicas através de ajustes no procedimento e nos parâmetros de processo para se obter híbridos com um teor de polímero mais elevado, mantendo a alta porosidade do material na faixa desejada.

No presente trabalho foram desenvolvidas espumas híbridas de vidro bioativo/PVA por procedimento similar ao usado nos trabalhos de Pereira (Pereira, 2005a e 2005b). A fração de PVA no híbrido foi aumentada e o PVA utilizado foi de menor peso molecular (9000-10000g/mol). Além disso, o trabalho enfocou a obtenção de um processo de neutralização que não alterasse as propriedades mecânicas dos híbridos e a criação de uma rota de síntese que eliminou a necessidade dessa etapa, mantendo a biocompatibilidade do material. Tais

¹ a solubilização do PVA depende do seu grau de hidrólise.

mudanças visavam aproximar mais as propriedades mecânicas do híbrido às do osso humano, mantendo o caráter bioativo do material.

Capítulo 2

Objetivo

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Obtenção de matrizes tridimensionais do híbrido vidro bioativo/PVA pelo método sol-gel para aplicação em reconstruções ósseas.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimização das propriedades mecânicas de espumas híbridas vidro bioativo/PVA através de aumento do teor de polímero na composição do material.
 - Criação de um procedimento de secagem que mantenha, ou varie pouco (até 30%), a porosidade das espumas.
 - Controle da acidez e toxicidade da espuma híbrida através do controle do pH de síntese e ajuste do processo de neutralização.
 - Caracterização, através de métodos físico-químicos, da estrutura das diversas espumas híbridas produzidas.
-

Capítulo 3

**Revisão
Bibliográfica**

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Motivação

Biomateriais são parte importante dos cerca de 300.000 produtos para uso na área da saúde. O mercado mundial, com taxa de crescimento de 12% ao ano, ultrapassou os US\$ 40 bilhões, em 2005. A participação dos EUA se situa entre 35-45% do mercado mundial, enquanto o mercado europeu é responsável por cerca de 25%. Somente o mercado músculo-esquelético foi estimado em 24 bilhões de dólares em 2005, com US\$13,3 bilhões correspondendo ao mercado norte-americano.

As empresas que atuam no setor de biomateriais tendem a ser pequenas de base inovativa ou subsidiárias de grandes conglomerados da área farmacêutica ou médica. A sociedade americana de biomateriais (*Society for Biomaterials*) lista em seu sítio um número pequeno de empresas, sendo 27 americanas e 1 francesa, esta com atuação em engenharia de tecidos. Das empresas americanas se destacam nove com atuação na área de recobrimentos; seis em polímeros biodegradáveis (normalmente associado a liberação controlada de drogas) e seis voltadas para a fabricação de máquinas de testes, com emprego, entre outros, na avaliação de próteses.

O mapeamento das principais empresas internacionais que atuam em biomateriais mostra a importância da inovação tecnológica, com destaque para 65 empresas (em um total de quase 400) atuando prioritariamente em nanotecnologia, terapia celular e/ou engenharia de tecidos e outras 80 com atuação na área de polímeros, muitas deles como carreador de proteínas e fármacos (“*drug delivery*”). Em termos de setores, aparecem, pela ordem, o setor músculo-esquelético (77 empresas), seguido de cardiologia (39 empresas) e odontologia (33 empresas).

No Brasil, em 2004, os gastos do SUS com ortopedia totalizaram cerca de 60 milhões de reais, com 6.337 itens (exceto insumos) fornecidos por 39 empresas e preços de lista variando entre R\$ 3,17 e R\$ 48.000,00. Somente o procedimento de artroplastia total de

quadril gerou quase 10 mil internações e um gasto total de quase R\$ 30 milhões para a compra de próteses. Somado a isso, houve em 2004 cerca de 1500 cirurgias de revisão, responsáveis por um gasto adicional de quase R\$ 7 milhões em próteses. A demanda por esses serviços tende a aumentar, com o aumento continuado da longevidade do brasileiro, consequentemente, haverá a necessidade de se ampliar a oferta desta tecnologia (Soares, 2005).

3.2.1 Enxertos Ósseos e Matrizes para Engenharia de Tecidos

Em 2002, cerca de 1500 procedimentos mensais do SUS na área de ortopedia demandaram enxertos ósseos e esse número aumentou em 2003 para 3.200 procedimentos/mês. Fosfatos de cálcio (CaP) ou cerâmicas fosfo-cálcicas (como denominadas pelo SUS) como a hidroxiapatita (HA) são boas opções ao uso de osso autólogo, materiais provenientes de banco de ossos e, principalmente, ao uso de enxertos de origem animal. Estes enxertos são empregados tanto na área de ortopedia, quanto na de cirurgia buco-maxilo-facial.

Materiais à base de fosfato de cálcio também são empregadas, juntamente com materiais poliméricos ou compósitos, em sistemas de liberação controlada de fármacos ou como matrizes para engenharia de tecidos. Ambas as áreas são novas, com inter e transdisciplinaridade, e o estágio atual das pesquisas no Brasil indica que a competitividade poderá ser mantida, se houver investimentos suficientes.

Na portaria número 88 de 17/04/2003 consta que preço pago pelo SUS por cerâmicas fosfo-cálcicas (CaP) para uso em associação ou não com enxertos autólogos ou homólogos é de (R\$ 65,00/grama), enquanto no mercado avulso os preços variam de R\$ 50,00 a 300,00 o grama. Em 2003, cerca de 3.200 procedimentos mensais (com 46% na região sudeste) foram realizados e houve uma quadruplicação dos gastos em 2004, quando comparado a 2003. Embora o consumo dessas cerâmicas tenda a crescer de forma consistente, não há uma política clara do SUS que incentive a criação de novas empresas ou a ampliação das existentes (Soares, 2005).

- **Normatização e Qualidade dos Materiais para Enxerto**

Existe, um quase consenso entre os profissionais de odontologia que os produtos importados são melhores, mas falta embasamento científico para apoiar essa opinião. A quantidade de marcas comerciais é muito grande e as características apontadas pelo fabricante (nacional ou estrangeiro), nem sempre confirmadas em testes laboratoriais.

Quanto à base normativa, ela é claramente menor que a da área de próteses e ainda não internalizada pela ABNT. Existem laboratórios, mas faltam definições de que normas/ensaios são fundamentais para a garantia de qualidade desses produtos, que laboratórios estão habilitados, etc. Essa falta de normatização faz com que convivam no mercado produtos com diferentes padrões de qualidade, restando ao profissional optar pelos de grandes empresas multinacionais, a um custo não, necessariamente, proporcional à qualidade oferecida (Soares, 2005).

- **Perspectivas Futuras**

A engenharia de tecidos poderá desempenhar papel fundamental em medicina regenerativa em um futuro próximo. O mercado potencial desses produtos, como pele, ossos, cartilagem, etc., é estimado em cerca de 100 bilhões de dólares ao ano (Woodfield, 2005). Curas e/ou reabilitações hoje impossíveis ou muito difíceis poderão ser alcançadas, minimizando transtornos sociais e psicológicos, proporcionando melhor qualidade de vida às pessoas que sofrerem perda ou extirpação de tecido. Assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de pesquisas relacionadas às diversas áreas da engenharia de tecidos, como a de matrizes para reconstituição óssea.

3.2 Matrizes para Engenharia de Tecidos

Engenharia de tecidos é uma ciência na qual compostos sintéticos são manipulados dentro de arquiteturas anatomicamente e/ou funcionalmente específicas e, quando exigidos, podem ser integrados com agentes biologicamente ativos e/ou células vivas tais que as propriedades resultantes do conjunto são precisamente adaptadas para suportar a vida celular específica prescrita pelos tecidos receptores (Ratner, 1996).

Outras definições para engenharia de tecidos são dadas por vários pesquisadores e todas demonstram que esse campo é multidisciplinar, já que integra as ciências da vida (biologia celular, bioquímica da matriz extracelular, imunologia, cultura de células e fisiologia) com engenharia (bioquímica, engenharias de materiais, biomédica e química).

O desenvolvimento de matrizes para a engenharia de tecidos pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro, de funções do dispositivo, preocupa-se com questões relacionadas ao suporte de um substrato de cultura de célula *in vitro*. Isso inclui as propriedades mecânicas gerais, qualidades estruturais e a geometria tridimensional da matriz. A conservação das características mecânicas após implantação e a necessidade de possuir uma geometria tridimensional permitem a essas matrizes manter um vazio ou espaço tecidual de tamanho e forma adequados para a ocupação do tecido. Porém, a arquitetura define uma unidade interna de arranjos espaciais que, por sua vez, contribuem substancialmente para limitar as características mecânicas da estrutura. Conhecendo os arranjos espaciais internos da matriz, determina-se a quantidade e a forma da superfície do substrato, disponíveis para colonização pela semeadura de células *in vitro* ou povoamento de células endógenas.

O segundo grupo, de ações do dispositivo, lida com as funções biológicas. Estas incluem (i) migração celular dentro dos dispositivos; (ii) adesão celular (para superfícies sintéticas, proteínas exógenas e da matriz extracelular); (iii) suporte a adequada circulação colateral; (iv) desenvolvimento e manutenção do fenótipo celular apropriado e; (v) fornecimento de proteínas morfogenéticas e regulatórias (Lanza, 1997).

Estudos definem poros de matrizes tridimensionais com micro (<100 μ m) ou macro (>100 μ m). Para que a colonização de macroporos ocorra, o tamanho mínimo de poros deve ser da ordem de 100 μ m. O tamanho de poro ideal é determinado pelo tipo de tecido que será substituído pela matriz, por exemplo, matrizes com poros menores que 150 μ m têm sido usadas com sucesso para a regeneração de pele de pacientes queimados. Os osteoblastos apresentam grande resposta celular quando o tamanho de poros do suporte está entre 200 e 400 μ m. Porém, não basta obter o tamanho de poros para que a matriz possa ter aplicação em engenharia de tecidos, a interconectividade desses poros também é

um fator determinante. A matriz deve ter poros abertos e interconectados para possibilitar a migração, nutrição e vascularização celular (Buckley, 2004).

Muitos materiais são usados como matrizes para engenharia de tecidos, por possuírem as características adequadas a essa aplicação. Entre eles estão (i) polímeros naturais, como colágeno, gelatina, e quitosana; (ii) polímeros sintéticos, como ácido poliglicólico (PGA), seus copolímeros (PLGA); (iii) cerâmicas, como hidroxiapatita (HA) e fosfato tricálcico, vidros bioativos; (iv) além de compósitos e híbridos sintetizados a partir desses materiais (Buckley, 2004).

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a produção de matrizes porosas tridimensionais. A Tabela 3.1 (Mikos, 2000 e Buckley, 2004) descreve sucintamente algumas mais utilizadas. O processo sol-gel diferencia-se em relação aos demais pela possibilidade de preparação de géis com o mesmo grau de homogeneidade da solução inicial. Outra vantagem que contribui para o crescente interesse neste processo é a facilidade de modelar os géis, permitindo a obtenção de corpos cerâmicos com formato pré-definido (Lima, 1998).

Tabela 3.1: Técnicas de processamento de matrizes para engenharia de tecidos.

Processo	Vantagens	Desvantagens
<i>Solvent casting e particulate leaching</i>	Tamanho de poros em larga escala. Controle independente de porosidade e tamanho de poros. Estrutura altamente porosa.	Espessura limitada de membranas (3mm). Interconectividade limitada. Pouco controle da arquitetura interna.
<i>Fibre bonding</i>	Alta porosidade.	Limitada faixa de polímeros. Solventes residuais. Baixa resistência mecânica.
Separação de Fase (<i>Phase separation</i>)/emulsificação (<i>emulsification</i>)	Alta porosidade. Permite a incorporação de agentes bioativos.	Pouco controle da arquitetura. Limitada faixa de tamanhos de poros.
<i>Melt moulding</i>	Controle independente de porosidade e tamanho de poros. Controle da forma macroscópica.	Altas temperaturas soa requeridas para polímeros amorfos.

<i>Membrane Lamination</i>	Controle da forma macroscópica. Controle independente de porosidade e tamanho de poros.	Baixa resistência mecânica. Interconectividade limitada.
Espuma compósita de fibras polímero/cerâmica (<i>Polymer/ceramic fibre composite foam</i>)	Controle independente de porosidade e tamanho de poros. Alta resistência à compressão.	Solventes residuais.
Processamento a alta pressão (<i>High-pressure Processing</i>)	Solventes inorgânicos.	Superfície externa nanoporosa. Poros fechados.
<i>Freeze drying</i>	Estrutura altamente porosa. Alta interconectividade dos poros. Estrutura altamente porosa. Alta interconectividade dos poros.	Limitada para tamanhos pequenos de poros.
<i>Sol-Gel</i>	Controle da forma macroscópica. Possibilidade de síntese de materiais bioativos. Material com mesmo grau de homogeneidade que a solução inicial.	Solventes residuais. Grande diminuição do tamanho de poros após secagem por aquecimento.

3.2.1 Matrizes para Engenharia de Tecido Ósseo

O osso é um dos tecidos mais resistentes e rígidos do corpo humano. Por ser capaz de suportar altas tensões, é o constituinte principal do esqueleto, servindo de suporte para as partes moles e protegendo órgãos vitais, como os contidos nas caixas craniana e torácica. Ele aloja e protege a medula óssea, formadora das células do sangue. Além dessas funções, proporciona o apoio a músculos esqueléticos, transformando suas contrações em movimentos úteis constituindo um sistema de alavancas que amplia as forças geradas na contração muscular, e é um armazenador de cálcio no organismo.

O tecido ósseo é formado por células e uma matriz mineralizada. As células são os osteócitos (se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz), os osteoblastos (produzem a parte orgânica da matriz) e os osteoclastos (células gigantes multinucleadas, relacionadas com a reabsorção do tecido ósseo e a processos de remodelação). Existem ainda as fibras colágenas (95% da parte orgânica do osso) e pequena quantidade de

substâncias amorfas que contêm mucopolissacarídeos ácidos e neutros associados a proteínas.

A parte inorgânica representa cerca de 50% do peso da matriz óssea e os íons mais abundantes são fosfato e cálcio. Existem bicarbonatos, magnésio, potássio, sódio e citratos, em pequenas quantidades. O cálcio e o fósforo formam cristais de hidroxiapatita (HA), com composição $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Esses cristais arranjam-se ao longo de fibras colágenas e são envolvidos pelas substâncias amorfas. Os íons da superfície do cristal de HA são hidratados, existindo, portanto, uma camada de água e íons em volta do cristal. Essa camada é denominada capa de hidratação. A capa de hidratação facilita a troca iônica entre o cristal e o fluido intersticial. A associação de HA com fibras colágenas é responsável pela dureza e resistência características do tecido ósseo (Junqueira, 1974).

O osso é formado internamente por osso compacto e osso esponjoso. Nos ossos longos, as extremidades ou epífises são formadas por osso esponjoso com uma delgada camada superficial compacta. A diáfise é quase totalmente compacta, com pequena quantidade de osso esponjoso na sua parte profunda, delimitando o canal medular. Os ossos curtos têm o centro esponjoso, sendo recobertos em toda sua periferia por uma camada compacta. As cavidades do osso esponjoso e o canal medular da diáfise dos ossos longos são ocupados pela medula óssea, da qual há duas variedades: a medula óssea vermelha, formadora do sangue, e a medula amarela, constituída por tecido adiposo. Todos os ossos são revestidos em suas superfícies externa e interna por membranas conjuntivas, o perióstio e o endóstio, respectivamente. Esse revestimento é essencial para a manutenção do tecido, pois áreas de reabsorção óssea aparecem nos locais que perderam o revestimento conjuntivo ou a camada de osteoblastos. O perióstio é formado por tecido conjuntivo denso, muito fibroso em sua parte externa e mais celular e vascular na porção interna junto ao tecido ósseo. As células do perióstio, que morfologicamente são fibroblastos, transformam-se muito facilmente em osteoblastos e têm importante papel no crescimento dos ossos e na reparação das fraturas. Ao longo dos ossos, uma membrana mais delgada, o endóstio reveste a cavidade medular, a qual está preenchida com medula gordurosa amarela (Dee, 1995). A Figura 3.1 representa o corte de um osso longo.

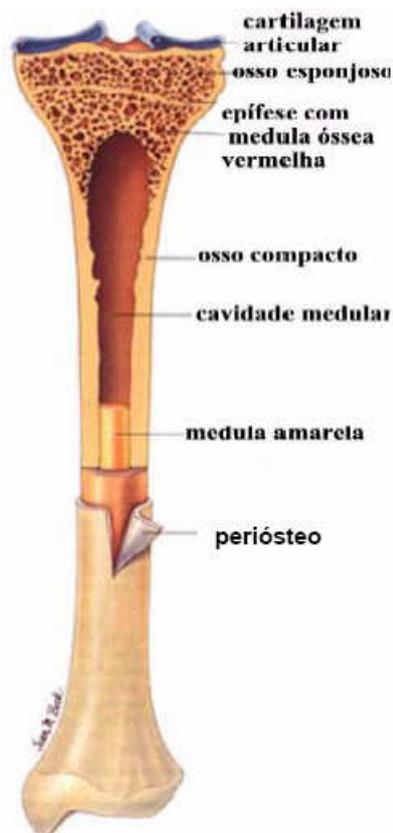


Figura 3.1: Esquema de um corte longitudinal de um osso longo.

O osso é construído de modo a atender aos vários tipos de forças a que está sujeito, ou seja, deve ser suficientemente duro, para resistir a forças de compressão, e elástico, para suportar as forças de tração. O material orgânico confere ao osso a elasticidade e assim, capacidade para suportar forças de tração. A parte inorgânica do tecido ósseo lhe confere a dureza e, conseqüentemente, resistência às forças de compressão. Assim, o osso possui altas resistências às pressões e é muito plástico, sendo capaz de remodelar sua estrutura interna em resposta a modificações nas forças a que está submetido normalmente (Junqueira,1974).

O tecido ósseo apresenta aspectos diferentes nas várias partes do osso, por estas partes desempenharem funções diferentes e suportarem ação de diferentes forças. Ao desempenhar suas funções mecânicas, os ossos ficam sujeitos à ação de forças de compressão, tração, flexão e torção.

A compressão é um tipo de força que, ao atuar sobre um osso, tende a diminuir o seu comprimento e alargá-lo. Como exemplo, as vértebras e os ossos dos membros inferiores. As vértebras são maiores na posição lombar, porque devem suportar mais peso; os ossos dos membros inferiores são mais desenvolvidos que os dos membros superiores. Quanto maiores as forças de compressão, mais tecido o osso deve ter para suportá-las.

A tração é um tipo de força que, tende a aumentar o comprimento do osso e geralmente é feita ao longo do seu eixo. As forças de tração têm a tendência de separar as partes do osso, afastando-as umas das outras. Atuam em sentido contrário ao das forças de compressão. Toda vez que se carrega peso, os ossos dos membros superiores ficam sob a ação de forças de tração.

As forças de flexão atuam através de um momento de força que age em um plano contendo o eixo longitudinal do osso, tornando-o curvo e provocando uma tensão de compressão de um lado e uma tensão de tração do outro (Ramakrishna, 2000).

A resistência mecânica do osso cortical compacto no sentido longitudinal varia entre 78,8 e 151 MPa na tração e entre 131 e 224 MPa na compressão. No sentido transversal essas resistências diminuem para 51 a 56 MPa e 106 a 133 MPa, respectivamente. O módulo de elasticidade varia de 17 a 20 GPa no sentido longitudinal e entre 6 e 13 GPa na direção transversal. O osso trabecular ou esponjoso possui um comportamento diferenciado e mais complexo, apresentando uma densidade média 8 vezes menor que a do osso compacto e uma porosidade média de 75%. A resistência mecânica pode variar de 2 a 5 MPa e o módulo de elasticidade de 90 a 400 MPa (Athanasίου, 2000).

O tecido ósseo está sujeito a diversos males que afetam sua estrutura, como a osteoporose e a perda de massa óssea por vários motivos, como acidentes. A magnitude destes problemas de saúde junto à população tem levado pesquisadores, principalmente dos países mais desenvolvidos, à procurar matrizes que possam substituir de forma apropriada os ossos danificados.

Os materiais utilizados na substituição de tecido ósseo devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular

uma resposta adequada dos mesmos. Alguns dos materiais utilizados são cerâmicas e vidros bioativos, metais e suas ligas, além de polímeros biodegradáveis e não-tóxicos (Kawachi, 2000).

A biodegradabilidade em taxas controladas e a bioatividade também são características desejáveis em tais matrizes. Quando o material é biodegradável, sua fixação no tecido ocorre por tempo provisório. Durante o período em que o material está se degradando, o tecido vizinho deve se reparar por cicatrização ou por regeneração, assim, a degradação é controlada para ocorrer simultaneamente com o reparo do tecido. A bioatividade é fixação do material junto ao tecido que se dá através da formação de ligações entre as suas superfícies. A interface matriz/tecido é muito rígida e sustenta elevadas tensões. Os mecanismos envolvidos na bioatividade incluem: dissolução superficial da matriz; deposição na superfície do material de uma camada de hidroxiapatita carbonatada (HAC), com composição e morfologia similares ao componente inorgânico do tecido ósseo; incorporação de entidades orgânicas (como fibras de colágeno) na camada depositada (Hench, 2002).

3.2.2 Materiais Cerâmicos

Ao longo dos anos, cerâmicas têm sido tipicamente utilizadas para reparar ou reconstruir partes danificadas do sistema ósseo. Essas aplicações incluem próteses para reposição ou suporte do fêmur, joelho, dentes, regeneração óssea devido a problemas de periodontia, reconstrução maxilofacial, preenchimento de cavidades ósseas pós cirurgia de tumores, etc. Mais recentemente, biocerâmicas têm sido usadas para promover funções não só estruturais, mas também biológicas, reproduzindo, sempre que possível, a estrutura natural obtida em sistemas vivos. Nesse novo campo em expansão destaca-se o uso de materiais para engenharia de tecidos.

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) como um possível substituto para ossos. Esse material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo

organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável. Em 1967, Larry L. Hench, um engenheiro especializado em cerâmica, durante uma conferência do exército americano, conheceu um coronel que havia acabado de voltar do Vietnã e reclamava que milhares de soldados estavam tendo braços e pernas amputados devido a implantes defeituosos, metais e plásticos que eram rejeitados pelo corpo. O cientista da Universidade da Flórida iniciou um trabalho com verba do exército americano em setembro de 1969 e dois meses depois apresentou um vidro que se soldava tão bem aos ossos e tecidos de ratos, que os pesquisadores não conseguiam separá-los. Aparentemente o vidro que Hench havia desenvolvido atraía as células ósseas. Em 1985, depois de extensos testes e aperfeiçoamentos a *Food & Drug Administration (FDA)* aprovou a petição da *U.S. Biomaterials Corp.*, de Baltimore, de utilizar o *Bioglass*, como agora é chamado, para substituir os ossos do ouvido médio, restaurando a audição. Hench havia descoberto uma nova classe de biomateriais: a cerâmica bioativa (Lama, 2003).

As biocerâmicas são em geral classificadas, quanto à resposta dos tecidos ao material, como bioinertes, reabsorvíveis ou bioativas. Os materiais inertes são caracterizados pela formação de uma membrana de tecido fibroso ao redor do implante, como é o caso da alumina e zircônia. As cerâmicas reabsorvíveis são biodegradáveis. Exemplos de cerâmicas biodegradáveis são alguns vidros e o fosfato tricálcico. Os materiais bioativos apresentam a característica de formar uma ligação com o tecido ósseo e, em alguns casos, com outros tecidos moles. A ligação com o osso está associada com a formação de uma camada de HAC na superfície do material bioativo. A fase HAC formada é similar em composição e estrutura à fase mineral do osso e é esta equivalência que é responsável pela ligação interfacial. São materiais bioativos: vidros do sistema $SiO_2 - CaO$, vidro-cerâmicos e fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatita (HA).

As características de ligação com o osso apresentadas pelos materiais bioativos fornecem uma forma alternativa para solucionar o problema de fixação permanente de implantes e asseguram a ósseo-integração, isto é, a fixação permanente da prótese no meio ósseo sem a presença de tecido conectivo interposto.

A fim de se utilizar cerâmicas como matrizes para engenharia de tecidos, passou-se a estudar a produção de cerâmicas porosas. Vários métodos de obtenção de cerâmicas porosas são possíveis, incluindo a réplica de esponjas poliméricas, a incorporação de fases orgânicas seguida da eliminação através da queima, a produção de espumas a partir da agitação de suspensões contendo agentes espumantes e seguinte solidificação. Os variados métodos para a produção de cerâmicas porosas produzem estruturas diferenciadas em termos de morfologia, tamanho e fração volumétrica de poros, e conseqüentemente, diferentes propriedades que resultam dessas características, tais como permeabilidade e resistência mecânica (Hench, 1998).

A principal limitação das cerâmicas porosas é sua fragilidade, ou seja, sua tendência de falhar com pequena deformação plástica. Cerâmicas são materiais duros que possuem baixas densidades e altos pontos de fusão, no entanto, as cerâmicas porosas são mais susceptíveis a falhas mecânicas. Qualquer falha, como um poro, uma trinca ou uma inclusão, resulta em concentração de tensão. Poros também diminuem a área transversal sobre o qual a carga é aplicada. Desta forma, materiais menos porosos são geralmente mais resistentes (Lama, 2003).

Os vidros bioativos serão estudados mais detalhadamente, em especial as cerâmicas do sistema $SiO_2 - CaO - P_2O_5$.

- **Vidros Bioativos**

Este grupo de vidros foi denominado de vidro bioativo por causa da definição que se segue: “Um material bioativo é aquele que obtém uma resposta biológica na sua interface resultado da formação de uma ligação entre o tecido e o material”. Os vidros bioativos possuem numerosas aplicações no reparo e reconstrução de tecidos, em especial do tecido ósseo. Um aspecto que os torna diferentes de outras biocerâmicas é a possibilidade de se controlar suas propriedades químicas e suas ligações com os tecidos, sendo possível obter vidros com propriedades específicas para uma aplicação particular. Isso também pode ser obtido em algumas vitro-cerâmicas, mas sua microestrutura heterogênea restringe sua versatilidade (Hench, 1993).

Os componentes básicos da maioria dos vidros bioativos são SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 (Hench, 1993). Os vidros do sistema $SiO_2 - CaO - P_2O_5$ foram estudados por Coelho (Coelho, 2003), que produziu espumas porosas de vidro bioativo pelo método sol-gel para aplicação em engenharia de tecidos. As espumas foram obtidas com diferentes composições do sistema, resultando em estruturas com porosidade na faixa de 60-90% e diâmetro de macroporos variando de 10 a 600 μm (Figura 3.2). Os vidros bioativos derivados do método sol-gel possuem alta bioatividade, taxa de reabsorção controlada e potencial para estimular o ciclo celular das células progenitoras de osteoblastos.

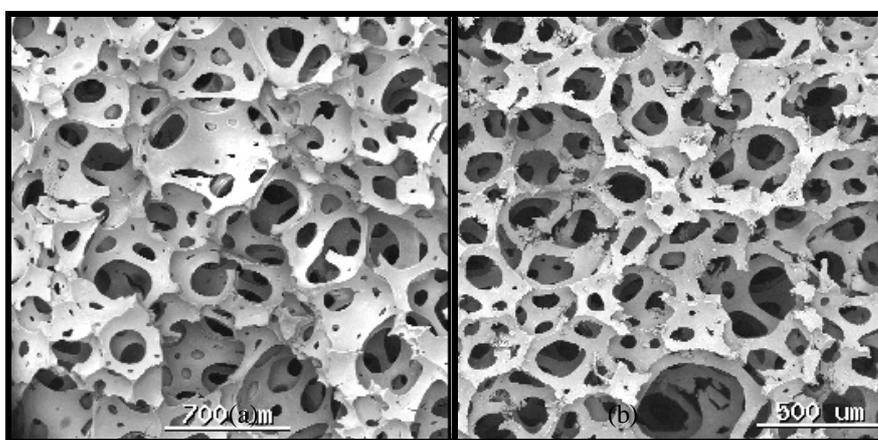


Figura 3.2: Imagem obtida por MEV das espumas de vidro bioativo: (a) amostra 50% SiO_2 - 40% CaO -4% P_2O_5 , (b) amostra 60% SiO_2 - 36% CaO -4% P_2O_5 (Coelho, 2003).

Vidros podem ser convertidos por tratamento térmico em vitro-cerâmicas com diferentes tipos de fases cristalinas, com composição e tamanho de cristais controlados (Hench, 1993). As espumas obtidas por Coelho (Coelho, 2003) foram submetidas a tratamentos térmicos, resultando em estruturas cerâmicas com diferentes graus de cristalinidade, (Figura 3.3).

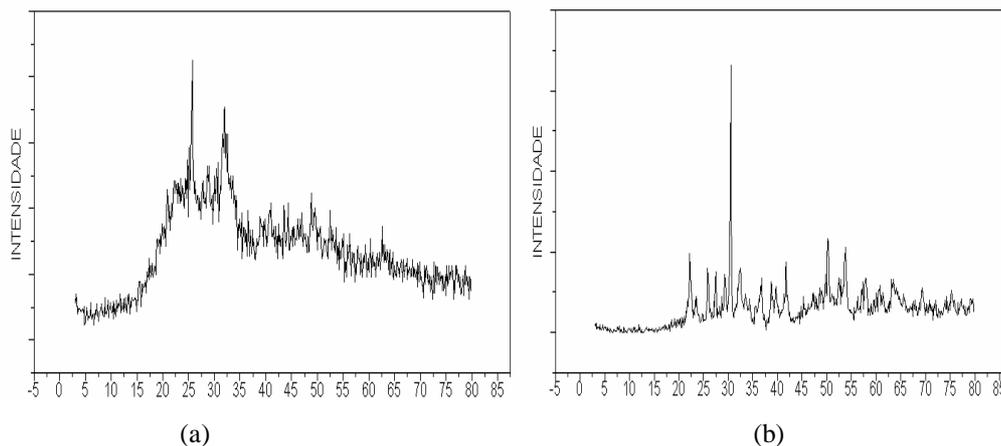


Figura 3.3: Difratoograma de raios-x das amostras 60% SiO₂- 36% CaO-4% P₂O₅: (a) tratada a 700°C, (b) tratada a 900°C (Coelho, 2003).

As estruturas obtidas possuíam porosidade e interconectividade de poros adequadas para aplicação como matrizes para engenharia de tecidos, mas havia a necessidade de se ajustar as propriedades mecânicas das matrizes às do osso para aplicações de regeneração óssea *in situ*. A resistência à compressão (~ 1 MPa) das espumas é muito menor que a do osso (~10 MPa).

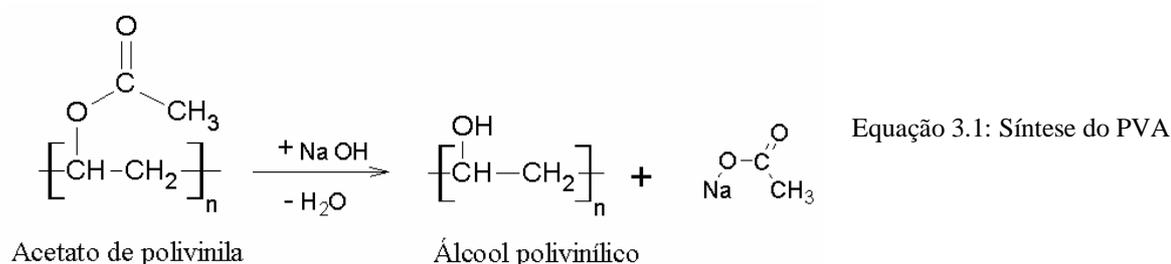
3.2.3 Materiais Poliméricos

Os polímeros vêm sendo utilizados como biomateriais devido à sua grande versatilidade e a suas propriedades físico-químicas, sendo então denominados biopolímero. São utilizados biopolímeros naturais, sintéticos, assim como biodegradáveis ou estáveis quando expostos ao ambiente corpóreo e interagem de formas diferentes com o organismo: (i) pequeno contato com sangue, usados como materiais suplementares, como lentes de contato, polímeros usados na odontologia, suturas e peles artificiais (PTFE); (ii) em contato com o sangue somente por um pequeno período, como glóbulos vermelhos, rins, fígados e membranas pulmonares artificiais (polietileno, poliéster); (iii) em contato com o sangue por um longo período de tempo ou permanentemente, como válvulas cardíacas, corações, mandíbulas e tendões artificiais e cimentos ósseos (poliuretano, PMMA, silicone) (Takemoto, 1987).

Polímeros biodegradáveis começaram a ser utilizados como biomateriais a partir da década de 70. Suturas, suportes e parafusos para a fixação óssea são exemplos de produtos resultantes desse desenvolvimento. Simultaneamente, materiais degradáveis foram extensivamente utilizados em sistemas de liberação controlada de drogas e desde a década de 90, são produzidas matrizes porosas de polímeros para aplicação em engenharia de tecidos (Blunk, 2003).

- **Álcool Polivinílico (PVA)**

O PVA é um polímero polihidroxiado, solúvel em água, que apresenta características interessantes para uma série de aplicações. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herman e Haehnel, pela hidrólise do acetato de polivinila (Equação 3.1), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o álcool polivinílico e o acetato de polivinila por meio das reações de esterificação e saponificação (Aranha, 2001).



A solubilidade do PVA em água depende do grau hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. No PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Isto explica porque o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra e intermoleculares dos grupos hidroxila vizinhos. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à

alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente. Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Para o PVA 98% hidrolisado, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização. Para o PVA parcialmente hidrolisado (88%), a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização. E para o PVA 80% hidrolisado, a solubilidade a baixa temperatura é muito maior que para o PVA 88% hidrolisado, mas decresce rapidamente a partir de 30°C (Aranha, 2001).

O PVA apresenta variação nas suas propriedades mecânicas de acordo com a variação do peso molecular. Tipicamente é um polímero que apresenta valores altos de módulo de elasticidade e tensão de deformação, sendo essas duas propriedades dependentes do peso molecular e da temperatura de trabalho (Daniels, 1989).

O PVA foi aprovado para uso em diversas aplicações médicas incluindo curativos dérmicos e lágrimas artificiais. Além disso, está sendo cogitado para ser usado como sangue artificial e para sistemas de liberação controlada de fármacos (Vasconcelos, 1999). Recentemente, tem sido utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de biodegradabilidade e não toxidez. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases, aumentar sua processabilidade e resistência térmica, capacidade de estabilização de dispersões, biocompatibilidade, permeabilidade e biodegradabilidade (Aranha, 2001).

A biodegradação do PVA depende principalmente do seu grau de hidrólise e da sua massa molar. Cadeias menores e/ou com menores graus de hidrólise são assimiladas mais facilmente em meio biológico (Solaro, 1999; Chen, 2006).

3.2.4 Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “híbrido orgânico-inorgânico” ainda não fosse

mencionado. Esse termo começou a ser usado muito recentemente, nos últimos 20 anos, com o desenvolvimento de silicatos organicamente modificados. O desenvolvimento desta área acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos (José, 2005).

Em termos de biomateriais, uma análise da estrutura dos tecidos que constituem o corpo humano permite mostrar que os mesmos são tipicamente compósitos. Assim sendo, tais materiais são formados por dois ou mais componentes que, em conjunto, são responsáveis pelas propriedades finais do tecido. A partir de tal consideração, sugere-se que a substituição de tecidos vivos por materiais sintéticos pode estar ligada ao desenvolvimento de compósitos especiais capazes de reproduzir as propriedades dos tecidos humanos (Vasconcelos, 1999).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um material único, com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido inadvertidamente empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Desse modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes; além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos.

O termo nanocompósito foi introduzido para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida na qual a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica, tratando-se, por conseguinte, de um sinônimo de híbrido. Os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos, em função das dimensões da fase

dispersa: (i) isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros (nanopartículas esféricas de sílica), (ii) duas dimensões em escala nanométrica (nanotubos de carbono) e (iii) quando apenas uma dimensão da fase dispersa está em escala nanométrica, sob a forma de lâminas (materiais lamelares) (Boury, 2002).

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel. Os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções, onde ocorrem as reações de hidrólise e condensação (José, 2005). O método apresenta-se potencialmente útil em possibilitar a combinação de polímeros com materiais cerâmicos em escalas moleculares e nanométricas por que permite a preparação de materiais cerâmicos em temperaturas compatíveis com o processamento de polímeros. Além disso, as reações de polimerização das cadeias inorgânicas no método sol-gel se assemelham às reações usualmente encontradas na síntese e modificação de polímeros (Pereira, 2005).

As maneiras de incorporar materiais orgânicos em matrizes inorgânicas provenientes do processo de sol-gel podem ser convenientemente divididas em três grupos (Figura 3.4). No primeiro grupo, a morfologia contínua do poro da matriz inorgânica é explorada para a impregnação de materiais orgânicos (nanocompósitos poliméricos) e, no segundo grupo, os componentes orgânicos são dispersos no sol e após a gelificação esses materiais orgânicos são presos dentro da matriz inorgânica (nanocompósitos inorgânicos). Nestes dois métodos não existe a formação de ligações covalentes entre os óxidos e os componentes orgânicos. No terceiro grupo, um componente orgânico está ligado covalentemente ao precursor inorgânico, o qual formará uma rede rígida com o componente orgânico ligado quimicamente na estrutura inorgânica, tornando-se parte de uma rede integrada (nanômeros) (Alfaya, 2002).

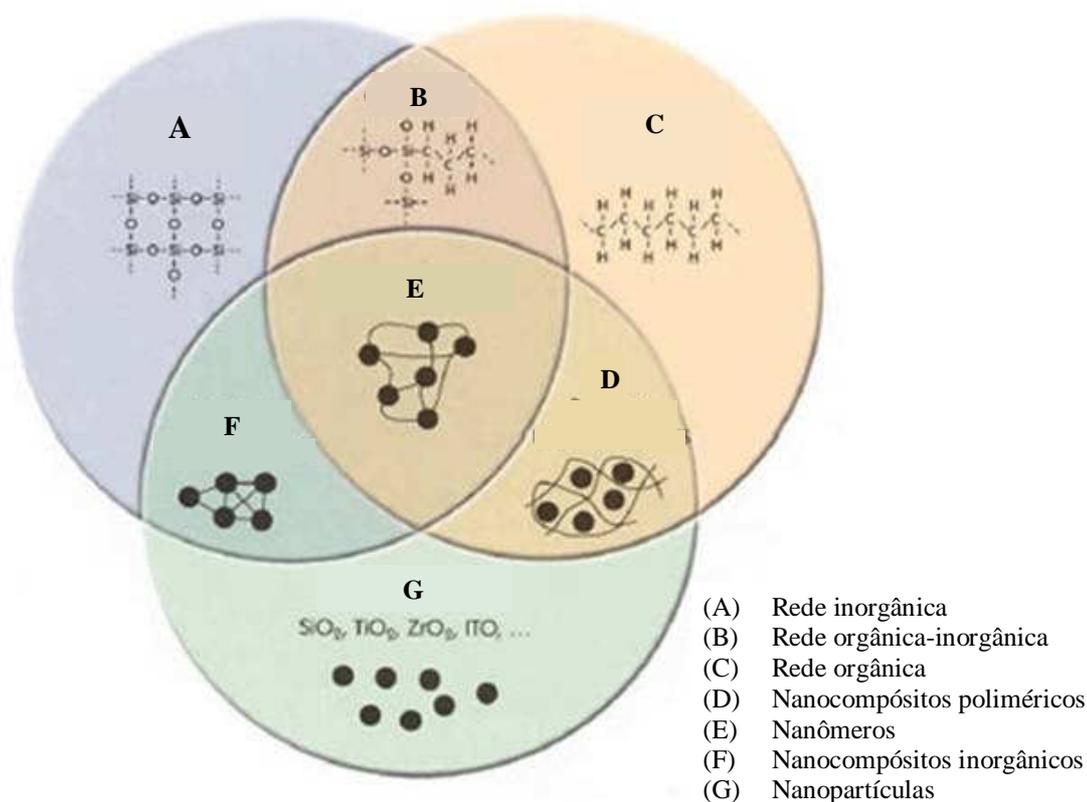


Figura 3.4: Tipos de híbridos orgânicos-inorgânicos

Os híbridos do sistema vidro bioativo/PVA serão estudados mais detalhadamente a seguir.

- **Híbridos Vidro Bioativo/PVA**

Híbridos de vidro bioativo/polímero são materiais de grande interesse em aplicações biomédicas devido às suas propriedades, que combinam a bioatividade dos materiais cerâmicos, com a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos (Vasconcelos, 1999). Para regeneração do tecido ósseo, propriedades mecânicas da matriz são críticas e o módulo e a resistência elástica do material deve ser similar ao do osso natural. Entretanto, para aplicações de engenharia de tecidos apenas as propriedades mecânicas do tecido construído final são críticas (Hench, 2002).

O sistema vidro bioativo/PVA pode levar à obtenção de híbridos com bioatividade e biodegradabilidade controlada. Tal tipo de organização estrutural nesses materiais

sintéticos se assemelha, em grande extensão, à estrutura presente em alguns tecidos vivos, como o osso, onde o constituinte inorgânico (HAC) e entidades orgânicas (como colágeno) se interagem em escala diminuta, formando nanofases ligadas entre si por ligações químicas de primeira ordem. Assim, potencialmente, pode-se preparar materiais semelhantes estruturalmente aos tecidos vivos para aplicações médicas e odontológicas.

Nesse sistema podem-se obter materiais biodegradáveis com degradação química e mecânica controláveis, onde as velocidades de degradação podem ser mantidas através da manipulação de variáveis como fração volumétrica do componente inorgânico, tipo de interação entre componentes, tamanho e distribuição das fases. Além disso, vidros bioativos são comprovadamente dotados da capacidade de aumentar as velocidades de reparo dos tecidos. Assim, o uso desses materiais nos híbridos biodegradáveis pode ser benéfico por acelerar a reconstituição de tecidos danificados.

Os híbridos do sistema vidro ($SiO_2 - CaO$)/PVA foram estudados por Pereira (Pereira, 2005a e 2005b), que produziu espumas porosas do híbrido pelo método sol-gel para aplicação em engenharia de tecidos. As espumas foram obtidas com teor de polímero de 20% e diferentes composições da fase inorgânica. Os híbridos foram obtidos a partir de uma solução sol-gel precursora (sol) através da hidrólise de tetraetil ortosilicato (TEOS) na presença de solução de ácido clorídrico e subsequente adição de cloreto de cálcio. Uma solução de PVA, surfactante e solução de ácido fluorídrico foram adicionados ao sol, e a mistura agitada vigorosamente para formação da espuma. A espuma foi vertida em recipientes onde ocorria a gelificação. As amostras eram então secas à baixa temperatura, uma vez o tratamento a altas temperaturas levaria à decomposição do polímero.

Os híbridos produzidos por essa rota podem conter resíduos orgânicos e apresentar um caráter ácido elevado devido aos catalisadores adicionados durante o processamento. Consequentemente, uma etapa adicional de neutralização foi necessária para produzir espumas híbridas biocompatíveis. O procedimento de neutralização usado foi a imersão das espumas em solução de hidróxido de amônio, a citotoxicidade *in vitro* do material após neutralização foi avaliada em cultura de osteoblastos (Figura 3.5). A neutralização alterou ligeiramente a estrutura de poros do material (Figura 3.6) e levou a uma diminuição do teor

de cálcio nos híbridos cuja fase inorgânica era sílica-cálcia. O procedimento neutralização do material deve então ser ajustado para reduzir a lixiviação do cálcio.

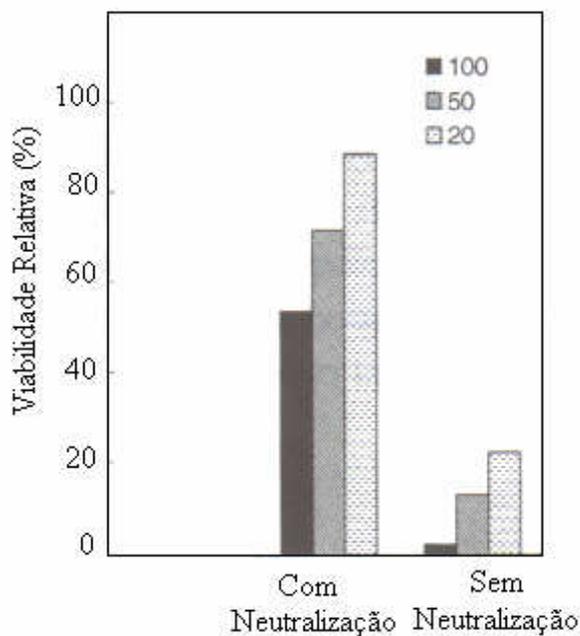


Figura 3.5: Viabilidade relativa de cultura de células de osteoblastos em amostras antes e depois da neutralização (Pereira, 2005a).

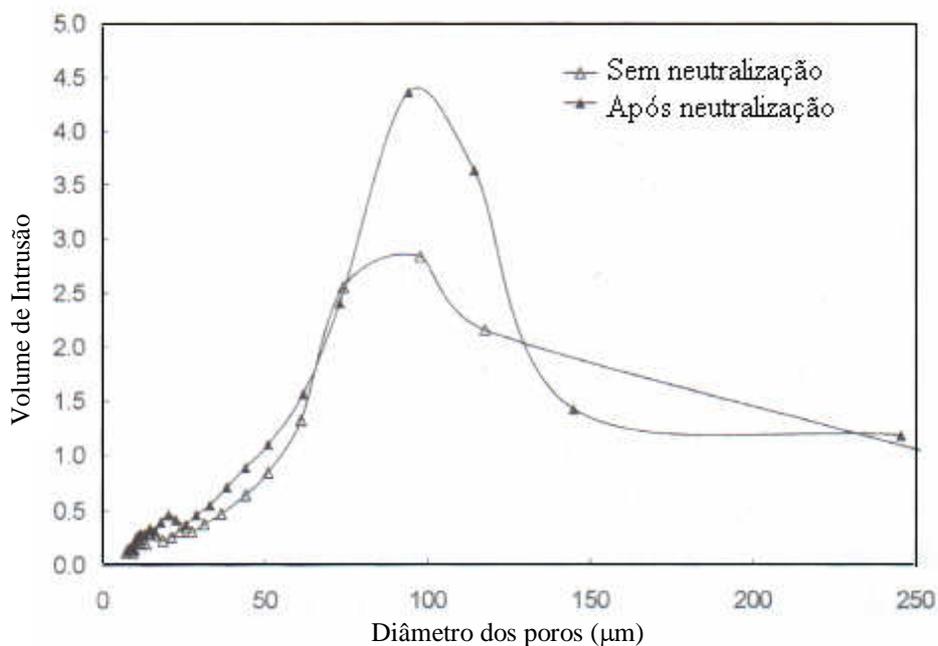


Figura 3.6: Interconectividade e distribuição de tamanho de macroporos das espumas híbridas contendo 20% de PVA e fase inorgânica com 70% de SiO_2 , antes e depois da neutralização (Pereira, 2005a).

Os resultados referentes à porosidade e interconectividade foram similares aos obtidos em relação às cerâmicas de vidro bioativo (Figura 3.7), ou seja, porosidade na faixa de 60-90% e diâmetro de macroporos variando de 10 a 600 μm . A diferença que se esperava obter com os híbridos era a alteração das propriedades mecânicas (Figura 3.8). Os resultados foram promissores uma vez que a presença do polímero aumenta a tenacidade em comparação às espumas de vidro bioativo. As espumas híbridas também apresentaram maior resistência e maior deformação. Após a neutralização os híbridos apresentaram resistência e deformação ligeiramente menores do que antes do procedimento. A mudança de comportamento do material está ligada à mudança de composição e da estrutura de poros.

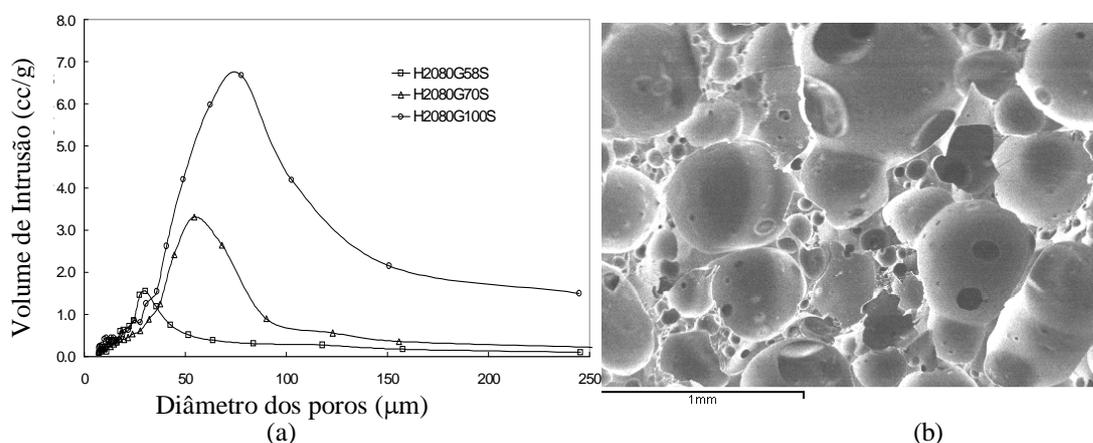


Figura 3.7: (a) Distribuição de diâmetros de macroporos interconectados de espumas híbridas contendo 20% de PVA (H2080) e fase inorgânica com 58, 70 e 100% de SiO_2 , e (b) micrografia de MEV do híbrido H2080G70S (Pereira, 2005b).

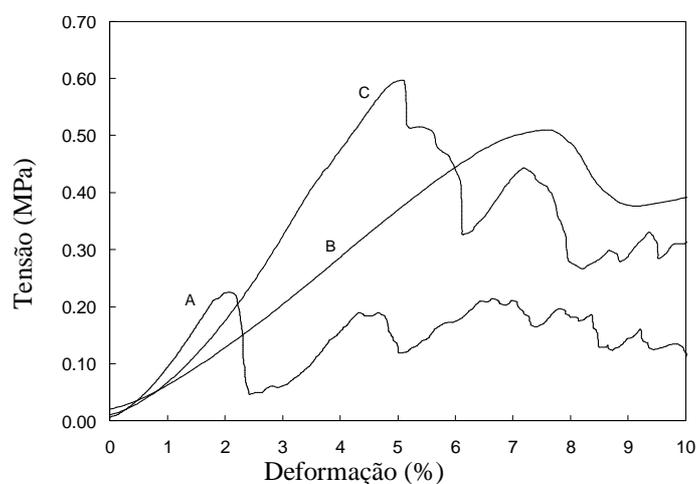


Figura 3.8: Curvas tensão-deformação de espumas híbridas contendo 20% de polímero e fase vítrea com 70% de SiO_2 , 70S como preparado (B) e depois do procedimento de neutralização (C) comparado com espuma de vidro 70S (A). Teste de compressão – Instron (Pereira, 2005a).

Para melhorar ainda mais as propriedades mecânicas o procedimento e parâmetros de processo devem ser ajustados a fim de se obter híbridos com um teor de polímero mais elevado mantendo a alta porosidade do material na faixa desejada. Além disso, é necessário obter um processo de neutralização que não altere as propriedades mecânicas do híbrido, ou até mesmo, criar uma rota de síntese que elimine a necessidade dessa etapa, mantendo as características bioativas do material.

3.3 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel consiste basicamente na transformação de um sol, suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, em um gel. A diferença entre um sol e uma solução reside no fato de que a solução é um sistema de uma única fase, enquanto que um sol é uma suspensão de uma fase sólida em uma fase líquida. Em um sol, as partículas coloidais são tão pequenas, da ordem de 1 a 100 nm, que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de pequena ordem, tais como atração de Van der Waals e cargas superficiais.

A formação de um gel coloidal ou particulado é resultado da diminuição da carga superficial das partículas suspensas, que perdem a sua mobilidade através da sua interconexão, dando origem a uma rede tridimensional rígida e porosa, conhecida como gel.

Os géis podem ser obtidos também pelo controle da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico, uma única molécula que alcança dimensões macroscópicas de forma a se estender através da solução. Um gel úmido então é uma substância que contém um esqueleto sólido contínuo cercado de uma fase líquida.

No processo sol-gel, os precursores usados para a preparação do colóide consistem de um elemento metálico rodeado por vários ligantes não-metálicos. Os precursores podem ser inorgânicos ou orgânicos, os mais usados são os alcóxidos metálicos.

Um alcóxido é formado pela remoção de um próton da hidroxila de um álcool, como gOCH_3 – metóxi. São precursores muito usados porque reagem facilmente com a água por hidrólise. Os alcóxidos mais extensamente estudados são os de silício, como o tetraetilortossilicato – TEOS (Figura 3.9) e o tetrametilortossilicato (TMOS).

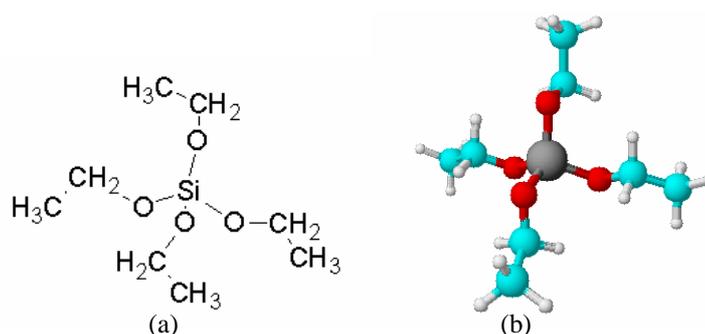


Figura 3.9: TEOS, estruturas (a) planar e (b) tridimensional.

O interesse nesse processo surgiu por volta de 1840, quando Ebelmen incidentalmente descobriu a preparação da sílica vítrea pela rota sol-gel. Ele usou o ácido silícico e com a umidade atmosférica, obteve um gel cuja fórmula correta era desconhecida para ele. Tal processo foi abandonado por mais de um século. A partir da década de trinta, as pesquisas sobre o assunto retornaram e após anos de estudo, quando surgiu a primeira patente do método, Roy e Dislich demonstraram, por volta de 1970, a importância das reações em baixas temperaturas para obtenção do sólido final. Uma vez estabelecida a necessidade de novos materiais devido ao crescente desenvolvimento tecnológico, o processo apresenta-se hoje em estado considerável de evolução, principalmente devido ao aumento de volume e de qualidade de trabalhos que vêm sendo publicados nessa área (Brinker, 1990).

3.3.1 Hidrólise e Condensação em Silicatos

Os géis silicatos poliméricos são produzidos pelas reações de hidrólise e condensação do precursor alcóxido. Considerando os grupos funcionais, três reações (Equações 3.2, 3.3 e 3.4) são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel:

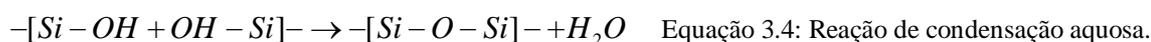
- Hidrólise:



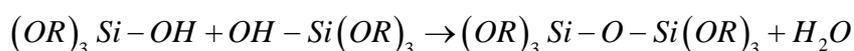
- Condensação alcoólica:



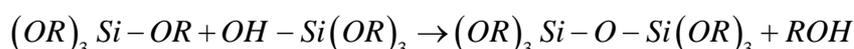
- Condensação aquosa:



A reação de hidrólise (Equação 3.2) substitui um grupo alcóxido (OR) por um grupo hidroxila (OH). Dependendo da quantidade de água presente, a hidrólise pode se processar até o final, de forma que todos os grupos OR são substituídos por OH (Equação 3.5), ou parar enquanto o precursor está parcialmente hidrolisado (Equação 3.6). Duas moléculas hidrolisadas parcialmente podem se ligar em uma reação de condensação envolvendo grupos silanol ($Si-OH$) para produzir ligações siloxanas ($Si-O-Si$) mais água ou álcool como subproduto (Equações 3.7 e 3.8).



Equação 3.7: Reação de condensação com água como subproduto.



Equação 3.8: Reação de condensação com álcool como subproduto.

Tais reações podem continuar pelo processo de polimerização do alcóxido, resultando em um polímero ramificado (Figura 3.10) porque o monômero $Si(OR)_4$ é tetrafuncional. Por outro lado, sob certas condições, como baixa concentração de água, as reações de hidrólise

incompletas podem capacitar a condensação, resultando em cadeia poliméricas com braços relativamente pequenos (Brinker, 1990).

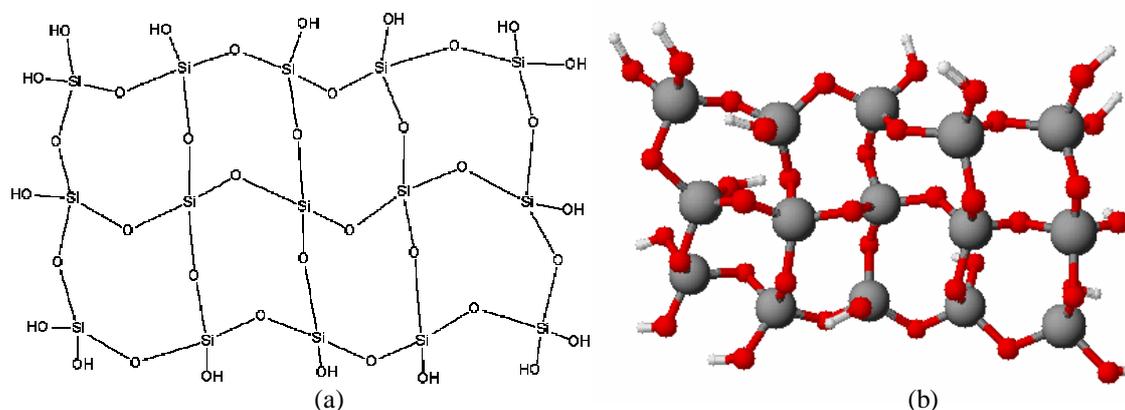


Figura 3.10: Polímero ramificado formado pela reação de hidrólise do precursor TEOS, estruturas (a) planar e (b) tridimensional.

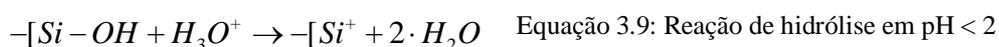
No processo sol-gel, as reações podem se catalisadas por diferentes substâncias como minerais, amônia, ácidos acético e fluorídrico, hidróxido de potássio, entre outros. A natureza do catalisador, ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo (José, 2005). Essas estruturas são sensíveis a outros fatores diferentes do pH. Uma alta concentração de água favorece a hidrólise e inibe a condensação, uma vez que a água é um produto dessa reação. Então, mesmo sob condições ácidas, excesso de água favorece uma elevada densidade de ligações cruzadas (Brinker, 1990).

3.3.2 Dependência do pH

O processo de polimerização pode ser dividido em três domínios de pH's: pH abaixo de 2, entre 2 e 7 e acima de 7. Esses domínios são estabelecidos de acordo com as características superficiais da sílica como o ponto de carga zero (PCZ) em pH igual a 2, onde a carga superficial é zero e o ponto isoelétrico (PIE), onde a mobilidade das partículas da sílica é zero, na faixa de pH entre 1 e 3. O limite de pH igual a 7 aparece porque tanto a solubilidade como a taxa de dissolução são maximizadas e porque as partículas de sílica são ionizáveis apreciavelmente acima desse valor de pH, de forma que o crescimento das partículas ocorre sem agregação ou gelificação (Brinker, 1990).

- **Polimerização abaixo do pH = 2**

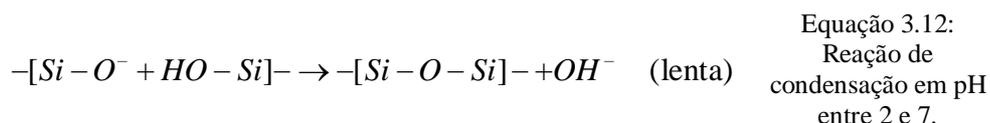
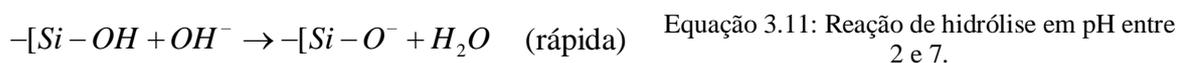
O valor de pH = 2 representa a região de metaestabilidade, onde os tempos de gelificação são bastante longos. Abaixo do pH = 2 a velocidade de polimerização é proporcional à concentração do íon hidrogênio, $[H^+]$. A formação e a agregação de partículas primárias ocorrem simultaneamente, as partículas carregam pouca carga, o que permite a colisão entre elas, dando origem a cadeias e, posteriormente, a um sólido tridimensional. As reações são descritas pelas Equações 3.9 e 3.10.



O crescimento das ligações cruzadas ocorre pela incorporação de pequenas partículas primárias à rede do gel. Íons F^- , provenientes da adição de HF , diminuem o tempo de gelificação (Brinker, 1990).

- **Polimerização na faixa de pH entre 2 e 7**

Acima do PIE, a taxa de condensação é proporcional à $[OH^-]$ como mostrado nas Equações 3.11 e 3.12.



Para uma dada distribuição das espécies de silicato, os silanols mais ácidos (Equação 3.11) são os que contêm a maioria das espécies condensadas pela reação rápida. A reação lenta (Equação 3.12) ocorre entre espécies condensadas rapidamente e espécies condensadas lentamente, formando espécies neutras. Isso significa que a taxa de dimerização é baixa, mas uma vez formados os dímeros, eles reagem preferencialmente com monômeros para formar trímeros e, que tornam a reagir para formar tetrâmeros. Nesse ponto a reação é rápida devido à proximidade das extremidades das cadeias e da substancial concentração dos monômeros.

Perto do PIE os processos de crescimento e agregação ocorrem juntos e são indistinguíveis. Uma vez que a solubilidade da sílica é baixa nessa faixa de pH, o crescimento das partículas pára quando alcança tamanhos entre 2 a 4 nm, onde a solubilidade é fortemente reduzida (Brinker, 1990).

- **Polimerização acima do pH = 7**

Acima do pH igual a 7, a polimerização ocorre pelo mesmo mecanismo de substituição nucleofílica mostrado nas Equações 3.11 e 3.12. As partículas de sílica nessas condições são carregadas negativamente e repelem-se mutuamente. Assim sendo, elas não colidem, proporcionando um crescimento das partículas sem agregação. O crescimento dessas partículas está ligado às suas solubilidades, que dependem dos seus raios de curvatura.

Como partículas pequenas são mais solúveis do que as grandes, têm-se uma tendência geral de crescimento do tamanho médio das partículas e uma diminuição no número total, dependendo, obviamente, da distribuição de tamanho de partículas (Brinker, 1990).

3.3.3 Etapas do Método Sol-Gel rota Alcóxido Metálico

As etapas do processamento sol-gel derivado de alcóxidos e a evolução da estrutura de sol para gel seco ao longo do mesmo são mostradas na Figura 3.11.

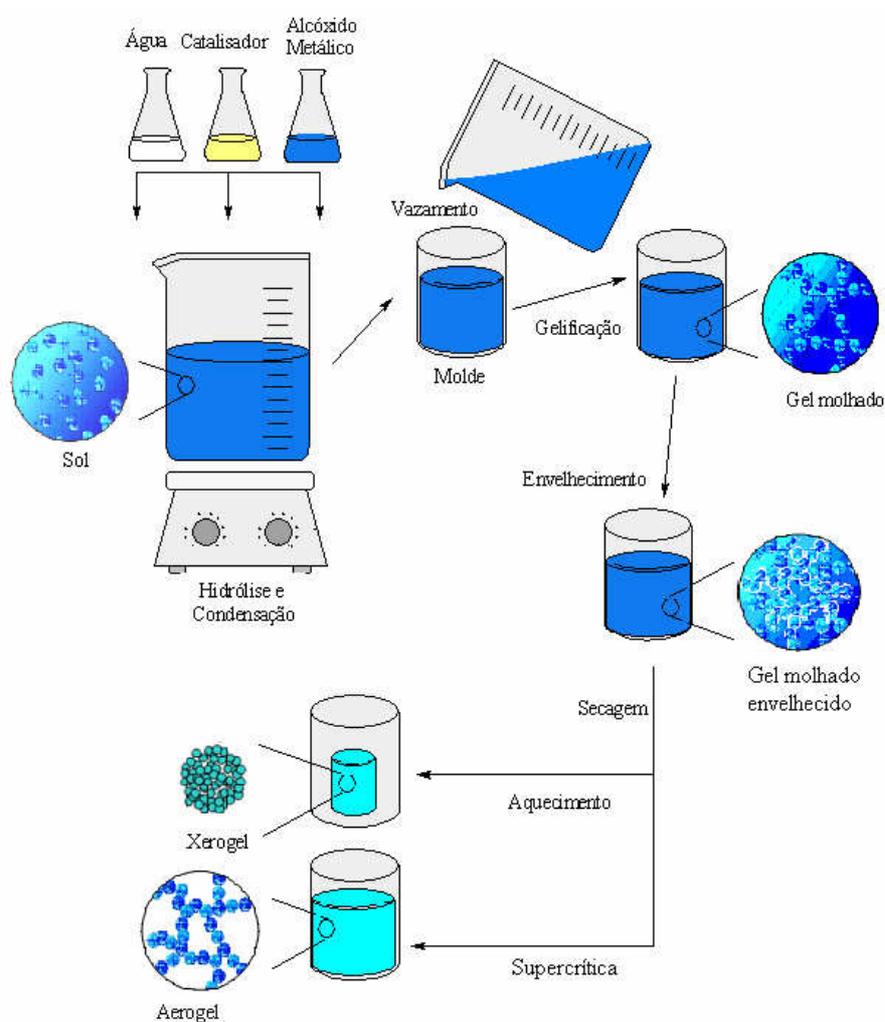


Figura 3.11: Etapas do método Sol-Gel rota alcóxido metálico.

O processo se inicia com a mistura de água, catalisador e o alcóxido metálico. Com o contato das moléculas de água com as de alcóxidos, iniciam-se as reações de hidrólise e

condensação. De acordo com o produto final desejado, algumas condições devem ser obedecidas para garantir um sucesso na obtenção dos diferentes materiais tais como monolitos, fibras e filmes finos. A concentração da água na solução de alcóxidos, o tipo e a concentração de catalisador e a temperatura do processo são variáveis que devem ser controladas.

O sol obtido é vazado em um molde de geometria desejada. A forma final do gel é uma reprodução do molde utilizado, embora as dimensões do produto final fiquem alteradas devido às contrações que ocorrem durante o processo. O material do molde deve ser escolhido de forma que evite a adesão do gel.

A gelificação envolve o crescimento e agrupamento de unidades poliméricas para formar uma rede contínua que se estende através do líquido. Quando os polímeros em solução crescem através das reações de condensação, eles se unem para formar macromoléculas que se estenderão por toda a solução. Esse ponto representa a transição de sol para gel, e é reconhecido pelo grande aumento na viscosidade da solução. O ponto de gel representa o momento quando o último elo é formado na cadeia de ligações que constitui a extensão de aglomerados. O sol torna-se um gel quando ele pode suportar uma tensão elástica.

O processo de mudança na estrutura e propriedade do gel que ocorre após a gelificação é conhecido como envelhecimento. As reações químicas que causam a gelificação continuam a ocorrer mesmo após o ponto gel ser estabelecido, produzindo resistência, dureza e contração na rede. Durante o envelhecimento ocorrem mudanças em muitas propriedades estruturais do gel, tais como tamanho médio de poros, porosidade e área superficial.

Na secagem ocorre a remoção do líquido contido nos poros interconectados do gel. A estrutura porosa de um gel produzido pela secagem de um sistema de duas fases sólido-líquido, é grandemente influenciada pela estrutura inicial da rede sólida e pela interação entre as fases sólida e líquida. Durante a secagem por aquecimento ocorre (i) a diminuição do volume do gel, igual ao volume de líquido perdido por evaporação; (ii) quando o gel é resistente o suficiente para suportar a compressão, o menisco é deslocado para baixo da superfície e os poros começam a esvaziar; (iii) remoção do líquido restante dentro dos

poros por difusão de seu vapor até a superfície; resultando em um xerogel (Brinker, 1990). Na secagem supercrítica, ocorre o congelamento e a desidratação do gel, elimina-se a interface líquido-vapor no gel que causa o colapso da textura porosa, não havendo, ou reduzindo-se substancialmente, a retração da estrutura, resultando em um aerogel (Rodella, 2002).

3.3.4 Vantagens e Desvantagens do Método Sol-Gel

As vantagens deste método em relação ao método convencional para preparação de vidros são:

1. Baixa temperatura de preparação: as baixas temperaturas de reação diminuem a perda por vaporização e minimizam a poluição do ar e a reação com recipientes; diminuem o custo energético e impedem a transformação de fase a altas temperaturas, permitindo assim a formação de cerâmicas vítreas e cristalinas que não podem ser preparadas pelo método convencional.
2. Possibilidade de controle da estrutura do gel: os géis secos podem ser produzidos com uma extensa faixa de densidade, área superficial e tamanho de poros. O controle estrutural é muito importante para aplicações em catálise, impregnação, membranas de separação, entre outros.
3. Disponibilidade de matérias primas de alta pureza: isso torna possível a obtenção de produtos finais com impurezas da ordem de parte por bilhão (ppb).
4. As propriedades do sol permitem a formação de fibras, filmes e compósitos pelo uso de técnicas como fiação, injeção, impregnação, moldagem, etc.
5. Géis multicomponentes podem ser sintetizados com alta homogeneidade, devido às condições cinéticas do processo. Dessa forma, é possível obter vidros com novas estruturas e novos sólidos amorfos fora da faixa de formação de fases vítreas e cristalinas.

A principal desvantagem do método reside na grande contração do gel durante o processamento, levando à formação de trincas durante o tratamento térmico. Entretanto, vários autores têm sugerido formas de obtenção dos géis inteiros (monolitos) livres de fissuras através (i) do envelhecimento ou usando solventes orgânicos no sol para reduzir a

tensão da secagem durante o envelhecimento; (ii) fazendo-se a secagem dos géis em condições supercríticas, método aerogel, nesse tipo de secagem elimina-se a interface líquido-vapor no gel que causa o colapso da textura porosa, comum nos processos convencionais de secagem (Rodella, 2002); entre outras.

Capítulo 4

Metodologia

4. Metodologia

4.1 Síntese

As sínteses do híbrido de vidro bioativo/PVA seguiram o método sol-gel, rota alcóxido. Os reagentes utilizados foram: alcóxido tetraetil ortosilicato (TEOS) - *Aldrich*, 98% de pureza, $Si \cdot (OC_2H_5)_4$, precursor de SiO_2 ; cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), como precursor de CaO ; soluções 20% m/v de álcool polivinílico (PVA) - *Aldrich*, massa molar 9.000 a 10000g/mol e grau de hidrólise 80%; solução 1M de ácido clorídrico, HCl , catalisador da hidrólise; solução 0,5% v/v ácido fluorídrico HF , catalisador da gelificação; surfactante lauril éter sulfato de sódio (LESS) - *Oxiten*, concentração 27% v/v; solução 0,5M de hidróxido de amônio, NH_4OH ; soluções 0,5M de acetato de cálcio, $(Ca^{+2}(CH_2COO^-)_2)$.

As Equações 4.1 a 4.5 são referentes aos cálculos dos reagentes utilizados para a síntese dos híbridos. Onde MM , ρ e F são valores de massa molar, densidade e fração molar das substâncias.

$$TEOS \quad V_{TEOS} = F_{SiO_2} \frac{MM_{TEOS}}{\rho_{TEOS}} \quad \text{Equação 4.1: Volume de TEOS.}$$

$$H_2O \quad V_{H_2O} = R \cdot MM_{H_2O} \cdot F_{SiO_2} \quad \text{Equação 4.2: Volume de água.}$$

$$HCl \quad V_{HCl} = \frac{1}{6} V_{H_2O} \quad \text{Equação 4.3: Volume de ácido clorídrico.}$$

$$CaCl_2 \quad m_{CaCl_2} = F_{CaO} \cdot MM_{CaCl_2} \quad \text{Equação 4.4: Massa de cloreto de cálcio.}$$

$$PVA \quad m_{PVA} = \frac{F_{PVA} \cdot MM_{vidro}}{F_{vidro}} \quad \text{Equação 4.5: massa de PVA.}$$

Os sistemas são constituídos de vidro 70% SiO_2 -30% CaO molar, fração inorgânica, e a fase orgânica de PVA, com teores de polímero igual e acima de 20% m/m. As espumas híbridas foram obtidas por três rotas distintas, descritas a seguir.

- **Rota 1: Hidrólise utilizando HCl e neutralização após envelhecimento**

A síntese de 1 mol de híbrido (Figura 4.1) ocorreu pela hidrólise de 156,8 mL de TEOS na presença de solução de 12,6 mL de HCl , por 1 hora sob agitação (1), e subsequente adição de 44,09 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, deixando solubilizar por 1/2 hora (2). A fração molar $H_2O/TEOS$ usada foi 12. A solução de PVA foi preparada dissolvendo-se de grãos de PVA em água a 80°C por 4 horas, e adicionada a uma alíquota de 41,5 mL de sol, com 1,5 mL de surfactante e 3,0 mL da solução de HF , (3). O sol foi misturado sob vigorosa agitação (4) de modo a se obter uma espuma e, por fim, a porosidade desejada. A espuma foi vertida em moldes (5), onde a gelificação se completou. O gel formado foi envelhecido por 72 horas (6), pré-seco (7).

Na etapa seguinte, os híbridos foram submetidos a testes de neutralização (8), que consistiram em se utilizar soluções de hidróxido de amônio e acetato de cálcio para se avaliar qual seria a melhor a ser utilizada para a neutralização de todas as amostras. As soluções de acetato de cálcio foram escolhidas para manter a concentração de cálcio alta na solução e, ao mesmo tempo, aumentar o pH do meio com o objetivo de evitar a lixiviação do cálcio durante o processo, o que ocorria na neutralização feita por Pereira com a solução de hidróxido de amônio (Pereira 2005a e 2005b). A solução de hidróxido de amônio foi usada para se comparar os resultados e determinar o processo mais eficiente em termos de manter as propriedades mecânicas das espumas híbridas assim como seu caráter biocompatível. Ambas as soluções foram feitas também com álcool para tentar otimizar o processo de secagem. Em seguida as amostras foram secas (9).

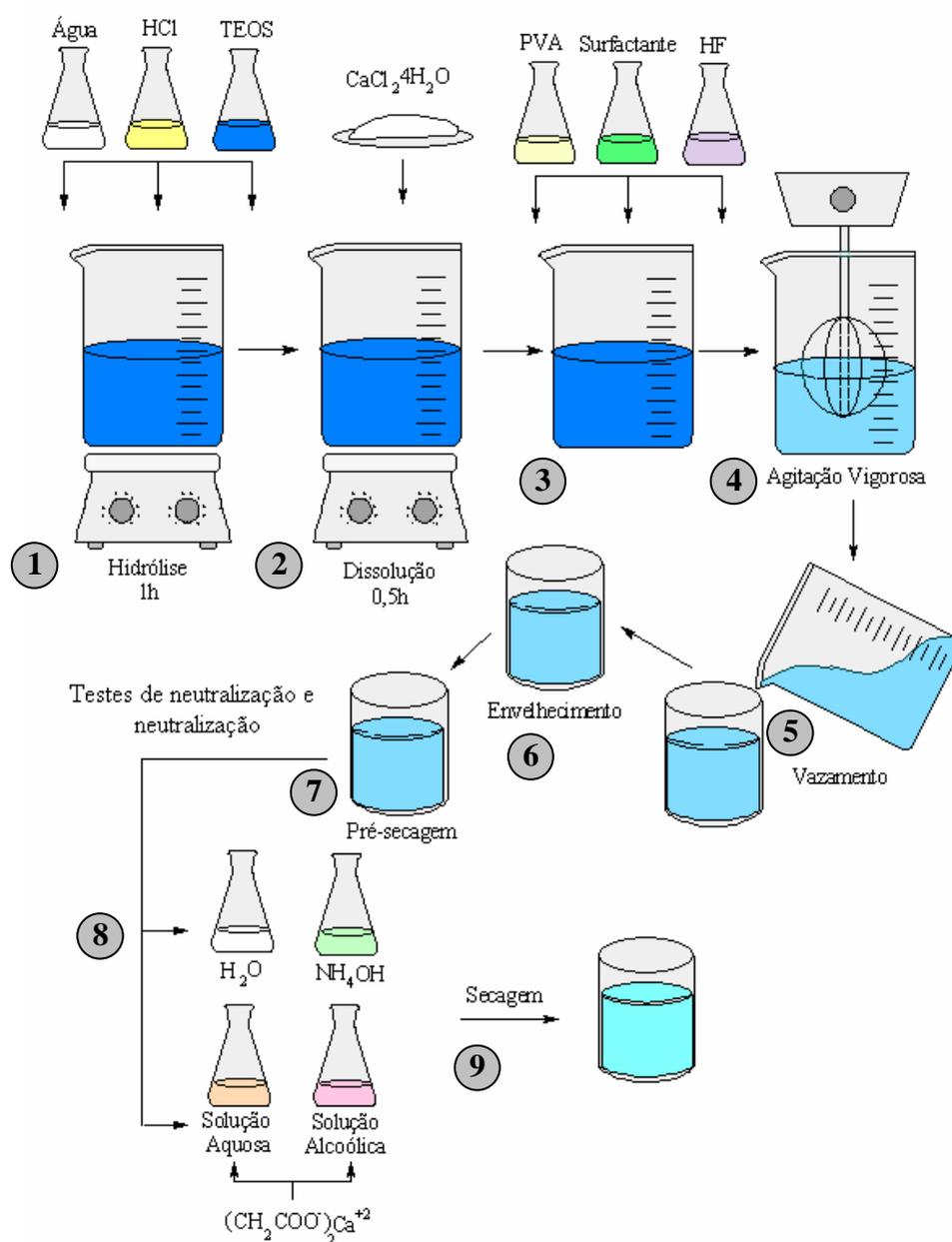


Figura 4.1: Esquema da síntese do híbrido vidro bioativo/PVA

- **Rota 2: Hidrólise utilizando HCl e neutralização antes da formação do gel**

A rota 2 (r2) é similar à r1, substituindo-se a etapa 8 pela adição de NH_4OH na etapa 3.

- **Rota 3: Hidrólise utilizando H_2O**

A rota 3 (r3) é esquematizada pela seqüência 1 (sem adição de HCl e tempo de hidrólise de 72 horas), 2, 3 (sem adição de HF com adição de NH_4F como catalisador), 4, 5, 6, 7 e 9 da Figura 4.1, eliminando-se a etapa 8.

A espectroscopia Raman foi usada para acompanhar a evolução, em escala molecular, da estrutura de sol para gel do vidro bioativo ao longo das rotas de síntese em diferentes tempos de reação. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente pelo espectrômetro Raman CCD de 1024x256 pixels, usando laser He-Ne com comprimento de onda de 632nm e potência de 20mW. A faixa do espectro investigada foi de 4000 a 200 cm^{-1} e os dados foram obtidos em 20 varreduras de 60s.

4.2 Secagem

A secagem foi feita por dois métodos distintos: (i) o método 1 consistia na pré-secagem por aquecimento a 40°C em estufa por 1 semana, seguida da secagem a vácuo por 48 horas; (ii) método 2, pré-secagem por aquecimento a 40°C em estufa com circulação de ar por 1 semana e secagem a alto vácuo por 48 horas. As metodologias de secagem 1 e 2 foram avaliadas quanto à contração sofrida pelas amostras, medidas de diâmetro, e perda de água em função do tempo de secagem.

4.3 Caracterização

A determinação da composição química das espumas híbridas foi feita pelas técnicas de EDS, TGA e DTA. Obteve-se a composição dos óxidos de SiO_2 e CaO nas espumas produzidas pela rota 1 através da análise elementar feita por EDS. As análises térmicas de TGA e DTA foram feitas em triplicata, no equipamento Perkin-Elmer, com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1100°C, sob atmosfera de nitrogênio.

As análises por infravermelho (IR), na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidas por transmitância, em equipamento FTIR Nicolet Nexus 470, da marca Centaurus.

A porosidade das espumas obtidas foi determinada por meio das técnicas de análise: Balança de Arquimedes, Picnometria de Hélio e através de análise qualitativa de imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica da Balança de Arquimedes se baseia no princípio de Arquimedes que estabelece que um sólido com volume V , quando mergulhado em um fluido, recebe uma reação deste igual ao peso do fluido de volume igual ao seu. Foram medidas as massas das amostras seca (m_{se}), saturada com líquido (m_{sat}) e suspensa no líquido (m_{sus}), em amostras cúbicas de $5 \times 5 \times 5$ cm, com 6 medidas para cada amostra e 5 amostras de cada composição, em um total de 30 medidas por composição da espuma. Estatisticamente, esse é o tamanho da amostra necessário para se obter valores médios com desvio padrão menores que o erro de medida, com 95% de confiança, considerando-se uma população com distribuição normal (Montgomery, 2003). Calculou-se a densidade volumétrica (ρ_{vol}) pela Equação 4.6 e a porosidade aparente (poros abertos) pela Equação 4.7:

$$\rho_{vol} = \frac{m_{se}}{m_{sat} - m_{sus}} \times \rho \quad \text{Equação 4.6: Densidade volumétrica.}$$

$$Porosidade_{aparente} (\%) = \frac{m_{sat} - m_{se}}{m_{sat} - m_{sus}} \times 100 \quad \text{Equação 4.7: Porosidade aparente.}$$

Utilizou-se como fluido o óleo mineral farmacêutico, $\rho(20^\circ C) = 0,84 g/cm^3$. A amostra saturada foi obtida retirando-se o excesso de óleo na superfície do material com papel toalha, por 2 minutos, em cada face da amostra. A porosidade total foi calculada pela Equação 4.8:

$$Porosidade_{total} (\%) = \frac{\rho_{ver} - \rho_{vol}}{\rho_{ver}} \times 100 \quad \text{Equação 4.8: Porosidade total.}$$

A densidade verdadeira (ρ_{ver}) foi obtida pelo método de Pícnometria de Hélio. Estimou-se também a densidade nominal dos híbridos, a partir das densidades verdadeiras do vidro bioativo e do PVA, considerando a fração de cada um em diferentes composições das espumas.

4.3 Neutralização

Os testes de neutralização consistiam mergulhar as amostras nas soluções de teste por 30 minutos. As soluções de acetato de cálcio foram feitas na concentração necessária para neutralizar as amostras em 30 minutos. Essa concentração era obtida após a medida de pH das amostras em água deionizada nesse mesmo intervalo de tempo. As soluções de acetato de cálcio utilizadas foram soluções tampão em pH 7,5. A água deionizada era coletada na hora de se realizar a neutralização.

A fim de se avaliar o pH das espumas antes e após a neutralização, criou-se um procedimento para tal medida, que consistia em medir o pH das soluções de neutralização antes e após a imersão da amostra por 30 minutos. Mediu-se também o pH das espumas, de forma indireta, pela imersão da amostra neutralizada em água deionizada, também por 30 minutos. Todas as medidas foram feitas com 6 amostras para cada neutralização.

O melhor procedimento de neutralização foi avaliado pela perda de cálcio, pH final da amostra, perda de PVA e tempo de secagem. Para se determinar tais parâmetros, as técnicas de EDS, TGA, Absorção Atômica (AA) e IR foram usadas, além de medidas de pH.

Pela técnica de AA, foram avaliadas as concentrações de cálcio das soluções de neutralização antes e após a imersão dos híbridos. As composições dos óxidos de SiO_2 e CaO em espumas antes e após diferentes testes de neutralização foram obtidas pelas análises de EDS. O IR foi usado para se acompanhar as mudanças ocorridas na estrutura dos híbridos em cada procedimento de neutralização. A perda de PVA foi acompanhada

por análises TGA, para cada composição dos híbridos. O tempo de secagem e a contração sofrida pelas amostras após a neutralização também foi um parâmetro avaliado nos testes.

4.1 Caracterização Mecânica

Os ensaios de compressão foram realizados em corpos de prova cúbicos das espumas híbridas, com dimensões 10x10x10mm, em máquina universal de ensaios mecânicos Emic DL3000, com velocidade de aplicação de carga de 0,5mm.min⁻¹. Foram usados cinco corpos de prova (cp) para cada composição do híbrido. As superfícies das placas fixa e móvel do equipamento foram envolvidas com filme plástico para diminuir o efeito do atrito entre as placas e as superfícies do material. As amostras submetidas à neutralização padrão também foram avaliadas. Os ensaios foram realizados comprimindo-se os cp's até fim de curso dos limites estabelecidos.

As propriedades mecânicas das espumas híbridas produzidas foram avaliadas em cp's obtidos na etapa de pré-secagem de preparação dos híbridos. As amostras foram obtidas nesse estágio porque para a aplicação em engenharia de tecidos não era necessária a produção de material totalmente seco. Além disso, pôde-se observar, qualitativamente, que as espumas secas apresentavam maior rigidez e fragilidade. A presença de água no material funciona como plastificante da rede polimérica, conferindo maior flexibilidade à estrutura dos híbridos.

As tensões correspondentes ao limite de resistência à compressão foram calculadas dividindo-se a força máxima de compressão pela área inicial da seção transversal do cp. As deformações máximas foram determinadas como sendo deformações correspondentes a uma tensão 20% após o valor da tensão máxima suportada pelo material. O módulo de elasticidade foi obtido pela inclinação da curva tensão x deformação no trecho elástico, de acordo com a Lei de Hooke. A tenacidade relativa foi determinada como a área sob a curva na deformação máxima.

Os resultados obtidos foram testados estatisticamente com a finalidade de se avaliar se há diferença entre as propriedades mecânicas das espumas com composições diferentes

(Montgomery, 2003). Foram feitos Testes de Hipóteses Z para uma diferença entre médias das propriedades para cada composição com um nível de significância $\alpha = 0,05$ e $Z_{0,05} = 1,645$, onde a hipótese nula é $H_0 : \mu_i = \mu_j$. Rejeita-se H_0 se o aumento da fração de PVA nos híbridos alterar suas propriedades mecânicas, ou seja, aceita-se a hipótese alternativa $H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Foram usadas três rotas de síntese diferentes para se obter espumas híbridas de vidro bioativo/PVA. As rotas de síntese e as espumas obtidas pelas foram caracterizadas para se avaliar rendimento da reação, porosidade, densidade, composição química e propriedades mecânicas. Além disso, determinou-se qual seriam os procedimentos de neutralização e secagem adotados como padrões.

5.1 Sínteses

Foi possível obter espumas híbridas de vidro bioativo/PVA com teores de polímero de 20% a 60% m/m pelas rotas 1 e 3. A partir de 70% de polímero, não ocorreu a gelificação do sol, inviabilizando a síntese de híbridos com composições iguais e acima desse teor. As espumas obtidas pela rota 2 não apresentavam homogeneidade, formando duas fases bem distintas, impossibilitando sua produção. A terminologia adotada para identificar as amostras é representada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição inicial, em massa, dos híbridos e terminologia das amostras.

Amostras	%m/m Vidro bioativo	%m PVA
7S*	100	0
7S/2PVA	80	20
7S/3PVA	70	30
7S/4PVA	60	40
7S/5PVA	50	50
7S/6PVA	40	60

*composição da fase inorgânica 70%SiO₂-30%CaO

A espectroscopia Raman foi usada para acompanhar a evolução, em escala molecular, da estrutura de sol para gel do vidro bioativo ao longo das rotas de síntese 1 e 3 em diferentes tempos de reação. Os resultados obtidos foram comparados com os espectros apresentados na literatura (Anedda, 2003; Atamas, 2002; Balamurugan, 2006; Björnström, 2003; Brinker, 1990; Chah, 2002; Chen, 1999; Chiodini, 1999; Duverger, 1999; Gnado, 1996; González, 2003; Handke, 2003; Innocenzi, 2003; Kamitsos, 1993; Kepinski, 2006; Kinowski, 2001; LeBlank, 2004; Makreski, 2006; Marino, 2004; McKeown, 2001; Mendes, 2003; Nedelec, 1999; Nedelec, 2000; Neuville, 2006; Notingher, 2003; Panitz, 1997; Pettinari, 2000; Poe, 2004; Robbe, 2006; Robinet, 2006; Rokita, 2001; Ruiz, 2002; Sassi, 2002; Shimoda, 2005; Sitarz, 2001; Smallwood, 1997; Stopar, 2005; Vandenabeele, 2000; Yang, 1997; Yuan, 2004).

- **Rota 1**

Os espectros Raman referentes a diferentes tempos da reação sol-gel por catálise ácida preparada a partir do precursor TEOS com razão de água 12, à temperatura ambiente (rota de síntese 1), são apresentados na Figura 5.1, onde são comparados com os espectros do precursor TEOS e do etanol, produto da reação. Pode-se observar que de 10 a 20 minutos ocorreram as alterações mais significativas nos espectros, indicando que no tempo de 20 minutos a maior parte da reação se completou.

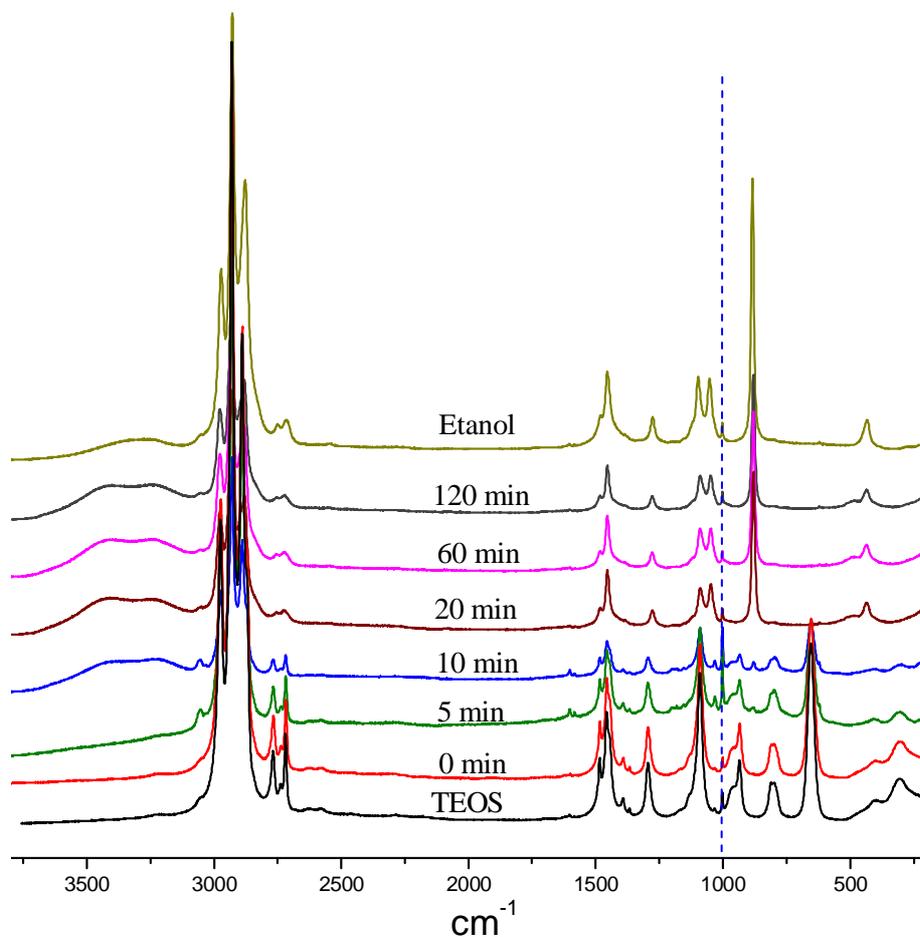


Figura 5.1: Espectros Raman obtidos em vários tempos durante a reação sol-gel via rota 1. A linha tracejada azul foi utilizada para marcar o pico em 1001 cm^{-1} , referente ao recipiente onde a amostra foi analisada.

Na Tabela 5.2, são apresentadas as estruturas relacionadas aos modos de vibração de dobramentos (δ) e estiramentos simétrico (ν_s) e assimétricos (ν_{as}), respectivamente, observados nas bandas Raman.

Tabela 5.2: Estruturas atribuídas aos modos de vibração das bandas observadas pelo Raman durante a hidrólise do TEOS pela rota de síntese 1.

Vibração	Ligação	Estrutura	Bandas Raman (cm ⁻¹)
$\delta(C-C-O)$	$C-C-OSi$	TEOS	311
		Dímeros e trímeros	306
	$C-C-OH$	Etanol	432
$\delta(O-Si-O)$	$CO-Si-OC$	TEOS	404
	$HO-Si-OC$	Monômeros hidrolisados	406-436
	$HO-Si-OH$	Monômeros completamente hidrolisados	436
$\nu_s(Si-O)$	$Si-OC$	TEOS	655
		Oligômeros	621
	$Si-OC$ e $Si-OSi$	Anéis com 2 a 4 Si	537
		Anéis com 4 a 6 Si	511
		Anéis com 6 a 8 Si rede	506 487
$\nu_{as}(Si-O)$	$Si-OC$	TEOS	1092
	$Si-OC$ e $Si-OH$	Mômeros parcialmente hidrolisados	1090-1089
$\nu_s(C-C)$	$C-COSi$	TEOS	1033
	$C-COSi$ e	Monômeros hidrolisados e	Etanol
	$C-COH$		
	$C-COH$	Etanol	1052
$\nu_s(C-O)$	$C-OSi$	Monômero	810
	$C-OSi$ e $C-OH$	Monômeros hidrolisados e etanol	882
	$C-OH$	Etanol	884
$\nu(-OH)$	$Si-OH$	Espécies hidrolisadas	2700-3000
	$C-OH$	Etanol	
	$H-OH$	Água	
$\nu_s(O-H)$	$SiO-H$	Espécies hidrolisadas	3100-3700
	$CO-H$	Etanol	
	$HO-H$	Água	

* I_R = Intensidade da banda de referência.

A ampliação da Figura 5.2 na faixa de 1700 a 200 cm⁻¹ facilita a visualização das bandas. Observa-se que o TEOS produz bandas características no espectro Raman em 311, 404, 655, 810, 934, 962 1033 e 1092 cm⁻¹. A banda em 311 cm⁻¹ é associada ao modo de dobramento das ligações $C-C-O$. A banda em 404 cm⁻¹ é relacionada ao dobramento dos grupos $O-Si-O$. A banda em 655 cm⁻¹ é referente ao estiramento simétrico das ligações $Si-O$ do tetraedro SiO_4 e a banda em 810 cm⁻¹, à vibração de estiramento

simétrico das ligações $C-O$. As bandas em 934 e 962 cm^{-1} são associadas às vibrações simétrica e assimétrica, respectivamente, dos tetraedros SiO_4 em espécies não condensadas. As quatro ligações $C-C$ aparecem na banda 1033 cm^{-1} . A banda em 1092 cm^{-1} é relacionada ao estiramento assimétrico das ligações $Si-O$. Todas as bandas citadas são referentes à espécie $Si(OCH_2CH_3)_4$ pura.

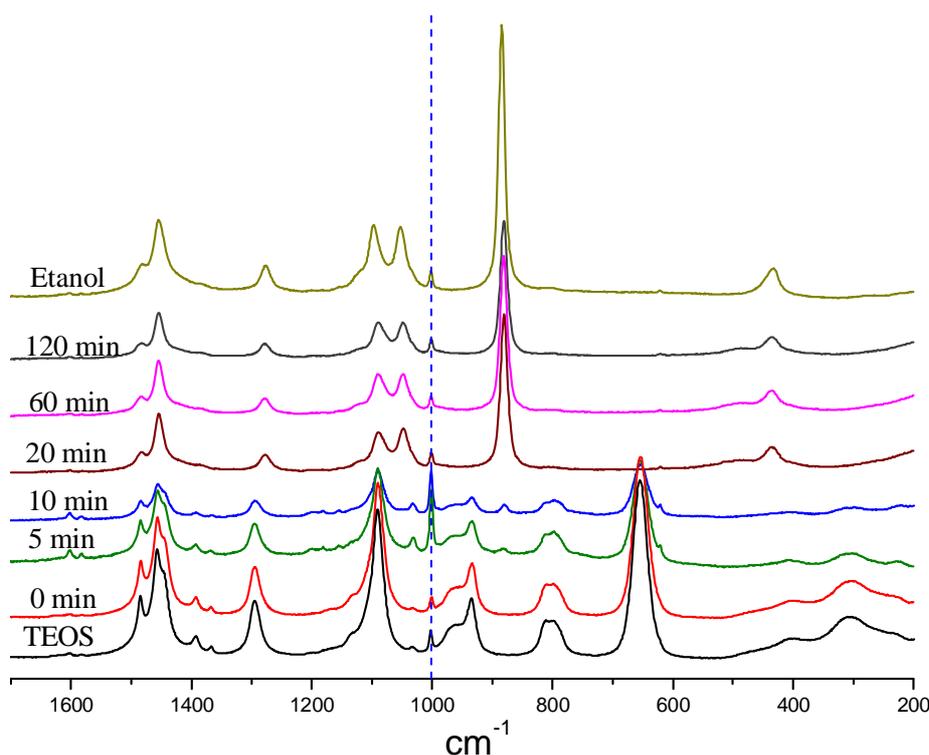
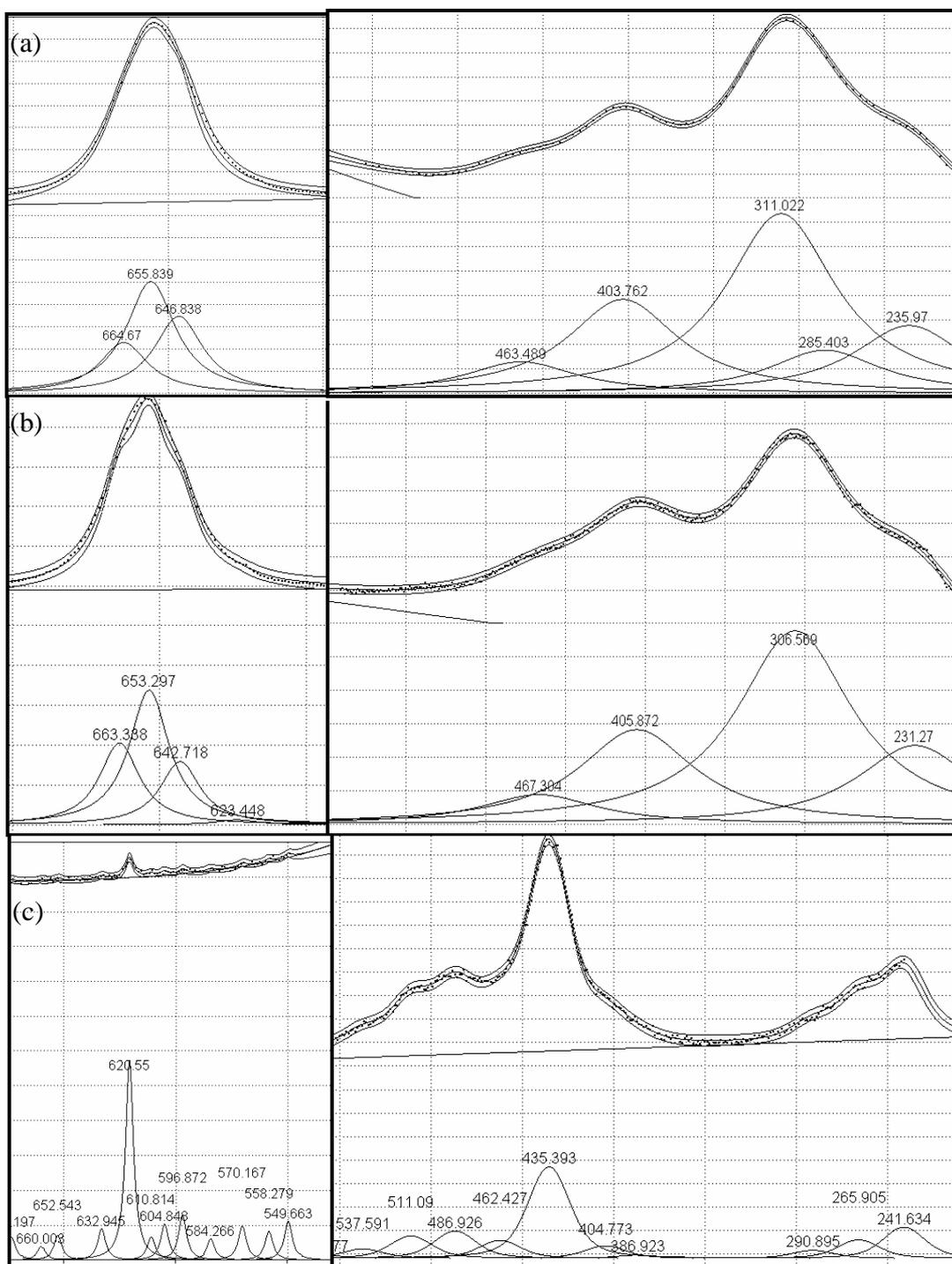


Figura 5.2: Ampliação, na faixa de 1700 a 200 cm^{-1} , dos espectros Raman obtidos em vários tempos durante a reação sol-gel via rota 1.

As espécies intermediárias, produzidas pelas reações de hidrólise e condensação ocorridas na reação sol-gel resultaram em bandas com vibrações em números de onda muito próximos e/ou sobrepostos, que, além disso, se deslocaram à medida que a reação evoluiu. Quando esses deslocamentos ocorrem apenas em bandas características dessas mudanças de estrutura, pode-se considerar que houve deslocamento se os números de onda variarem 2 cm^{-1} . Esses deslocamentos são confirmados pela posição de uma banda de referência, que deve ser a mesma em todos os espectros (Pettinari, 2000). Nesse caso a banda de 1001 cm^{-1} foi usada como referência por ser a banda característica do recipiente em que o material foi ensaiado, por isso não se deslocou ao longo da reação. O método de convolução foi usado para auxiliar a elucidar esses modos de vibração. Os gráficos

apresentados na Figura 5.3 são resultado das convoluções obtidas pelo método de Amplitude Lorenziana (com 100 interações, em intervalos de 95% de confiança e um R^2 mínimo de 0,9996) ajustando-se antes a melhor linha de base para cada curva.



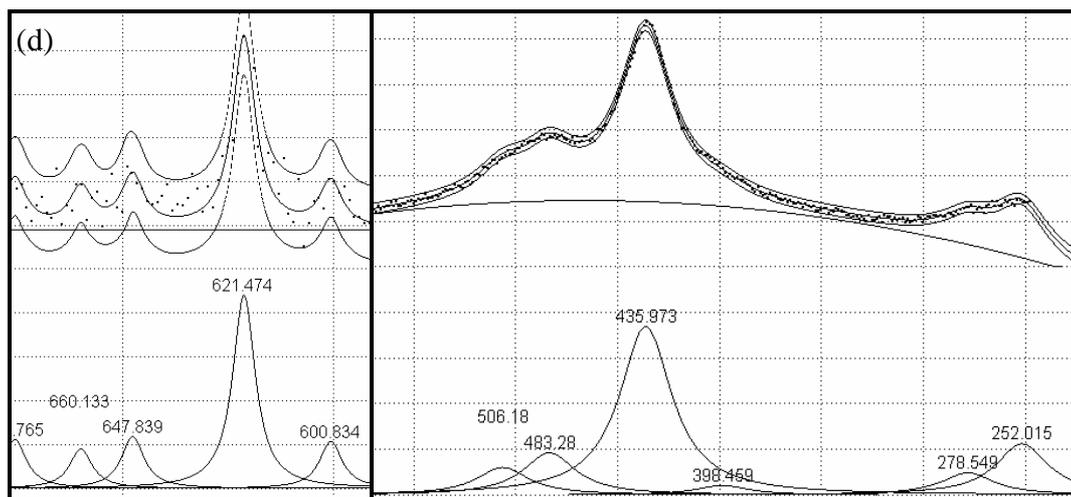


Figura 5.3: Resultado das convoluções obtidas pelo método Lorentziano, na faixa de 750-650 e 600-200 cm^{-1} , (a) TEOS, (b) 10, (c) 20 e (d) 120 minutos.

As moléculas de TEOS são hidrolisadas em várias espécies envolvendo a substituição de grupos etóxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) por hidroxilas ($-\text{OH}$), o que causa o deslocamento das bandas Raman para maiores comprimentos de onda, devido à redução de massa causada por essas substituições. Pode-se observar o deslocamento da banda em 404, referente ao TEOS, para valores entre 406 (tempos entre 0 e 10 minutos) e 436 cm^{-1} , (tempos de 20 a 120 minutos) relacionadas ao dobramento dos grupos $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ em monômeros parcial e completamente hidrolisados, respectivamente.

As espécies intermediárias, parcialmente hidrolisadas, são envolvidas nas reações de condensação. Por causa do aumento de massa que ocorre quando monômeros reagem formando dímeros, trímeros, tetrâmeros e, por fim a rede polimérica, as bandas correspondentes a essas espécies são deslocadas para menores números de onda. Isso pode ser observado no deslocamento da banda referente ao modo de dobramento do monômero, em 311 cm^{-1} (TEOS), para dímeros e trímeros, em 306 ($t = 10 \text{ min}$). Essas reações produzem uma banda de fraca intensidade em 620 cm^{-1} , cuja amplitude aumenta à medida que a intensidade da banda em 655 cm^{-1} (TEOS) diminui. Assim, a banda em 621 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico das ligações $\text{Si}-\text{O}$ em espécies contendo ao menos uma ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, o que indica que o processo de dimerização começa no tempo de 0 minutos. A presença das bandas em 934 e 962 cm^{-1} indica que ainda há espécies não condensadas até o tempo de 10 minutos. Além disso, ocorre um pequeno deslocamento da banda de 1092 cm^{-1} (TEOS) para valores entre 1090-1088 cm^{-1} , devido às vibrações de

estiramento das ligações $Si-O-C$ em diferentes espécies de oligômeros parcialmente hidrolisados.

As bandas em 655 e 306 cm^{-1} não são mais perceptíveis no tempo de 20 minutos, indicando uma acentuada redução de TEOS e de estruturas condensadas simples. A banda em 621 cm^{-1} continua existindo até o tempo de 120 minutos, porém sua intensidade é cada vez menor, à medida que as espécies referentes a essa banda evoluem para espécies cíclicas condensadas. Essas novas espécies são confirmadas pela presença das bandas na faixa de $560-480\text{ cm}^{-1}$, que começam a aparecer no tempo de 10 minutos. As bandas em 537 e 511 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de dobramento das ligações $Si-O-Si$ em anéis com 2 a 4 e 4 a 6 átomos de silício. A banda em 487 cm^{-1} é associada às vibrações das ligações $Si-O$ na rede. As estruturas relacionadas às bandas na faixa de 560 a 480 cm^{-1} tendem a evoluir para a rede tridimensional, o que pode ser observado pela diminuição do número dessas bandas no tempo de 120 minutos, restando apenas as bandas em 506 e 483 cm^{-1} , referentes às vibrações em anéis com mais de 6 membros e à rede, respectivamente.

Além da análise da reação feita a partir das espécies intermediárias da rede inorgânica, pode-se avaliar a formação de etanol e água durante o processo. Quando duas moléculas hidrolisadas, completa ou parcialmente, se ligam em uma reação de condensação envolvendo grupos silanol ($Si-OH$) produzem ligações siloxanas ($Si-O-Si$) mais água ou álcool como subproduto. No tempo de 20 minutos pode-se observar o surgimento das bandas relacionadas ao etanol (432 , 882 e 1052 cm^{-1}). A banda em 432 cm^{-1} é relacionada ao modo de dobramento das ligações $C-C-O$ em $C-C-OH$, resultado do deslocamento da banda em 309 cm^{-1} , devido à substituição de grupos $-OSi(OC_2H_5)_3$ por grupos $-OH$. Essa banda é sobreposta, nos tempos de 20 a 120 minutos, pela banda de 436 cm^{-1} , relacionadas aos monômeros completamente hidrolisados. A banda em 882 cm^{-1} , é associada ao estiramento simétrico das ligações $C-O$ em espécies $C-O-H$, resultado do deslocamento da banda em 810 cm^{-1} , por causa da substituição de grupos $-OCH_2CH_3$ por $-OH$. A banda em 1052 cm^{-1} é atribuída à vibração das ligações $C-C$ no etanol puro. Durante a reação, a banda característica da ligação $C-C$ é deslocada de 1033 em espécies $Si(OCH_2-CH_3)_4$ (TEOS) para 1047 (20 e 60 minutos) e 1049 cm^{-1} (120 minutos), evidenciando a transição das espécies $C-COSi$ para $C-COH$. Pode-se observar que ainda há a presença de grupos não hidrolisados no tempo de 120 minutos,

uma vez que a banda referente à ligação $C-C$ está em 1049 e não em 1052, como era esperado para espécies completamente hidrolisadas. Além disso, a banda em 1096 cm^{-1} (Etanol), referente ao estiramento das ligações $C-O-H$, aparece deslocada para valores entre $1090-1088\text{ cm}^{-1}$ (tempos entre 20 e 120 minutos), devido à sua sobreposição com as bandas referentes ao estiramento das ligações $Si-O-C$ em diferentes espécies.

Em relação aos estiramentos dos grupos CH_2 no etanol, as bandas em 1276, 1455 e 1484 cm^{-1} correspondem às vibrações *wagging*, deformações *scissoring* simétricas e assimétricas dos grupos CH_2 , respectivamente. Pode-se observar que as bandas Raman associadas a essas respectivas vibrações são, ao longo da reação, 1295, 1457 e 1486 (TEOS a $t = 10\text{ min}$) e 1278, 1455 e 1483 ($t = 20$ a 120 min). A diferença mais significativa foi em relação à vibração *wagging*, que foi deslocada para menores números de onda, provavelmente devido à essa vibração em estruturas condensadas.

As intensidades relativas das bandas que variaram sua intensidade em função do tempo de reação são apresentadas na Tabela 5.3 para acompanhar a evolução e diferentes espécies durante a reação. Os cálculos foram feitos dividindo-se as intensidades das bandas desejadas pela intensidade da banda em 1001 cm^{-1} , referente ao recipiente onde as amostras foram ensaiadas, no mesmo espectro (assim, padronizam-se as diferentes intensidades obtidas em casa espectro). As faixas entre $432-436$ e $1088-1092\text{ cm}^{-1}$ não foram utilizadas para pela dificuldade em se medir as intensidades das bandas relacionadas aos silicatos e ao etanol. A formação das espécies condensadas faz com que a banda entre $1088-1092\text{ cm}^{-1}$ se desloque para menores comprimentos de onda, já a formação de etanol faz a banda se deslocar para valores maiores e aumente de intensidade. Entre $432-436\text{ cm}^{-1}$, a formação de espécies hidrolisadas desloca a banda para maiores números de onda e a formação de etanol, para menores valores.

Tabela 5.3: Intensidades relativas das diversas espécies formadas durante as reações de hidrólise e condensação do método sol-gel via rota 1.

Tempo (minutos)	Estrutura	Bandas Raman (cm^{-1})	Intensidade Relativa ($I_i / I_{\text{Ref.}}$)
0	TEOS	655	3,18
5	TEOS e		2,97 e 1,75
10	dímeros e trímeros	655 e 621	1,26 e 1,03
20	Dímeros e trímeros	621	0,71
60			0,33
120			0,14
0	TEOS	810	1,22
5		810 e 882	0,93-0,49
10	Monômeros hidrolisados e etanol		0,64-0,56
20			4,62
60		882	4,70
120			4,91
0	TEOS		1,54
5	TEOS e monômeros hidrolisados		0,73
10		934	0,65
20			
60			0
120			
0	TEOS		1,21
5	TEOS e monômeros hidrolisados		0,40
10		962	0,32
20			
60			0
120			

* $I_R = \text{Intensidade da banda de referência}$

Na Figura 5.4 pode-se acompanhar melhor a mudança da estrutura do TEOS (655 , 810 , 934 e 962 cm^{-1}), para monômeros hidrolisados, dímeros e trímeros (621 cm^{-1}), além da formação de etanol (882 cm^{-1}). Os resultados confirmam que a maior parte da reação se completa no tempo de 20 minutos.

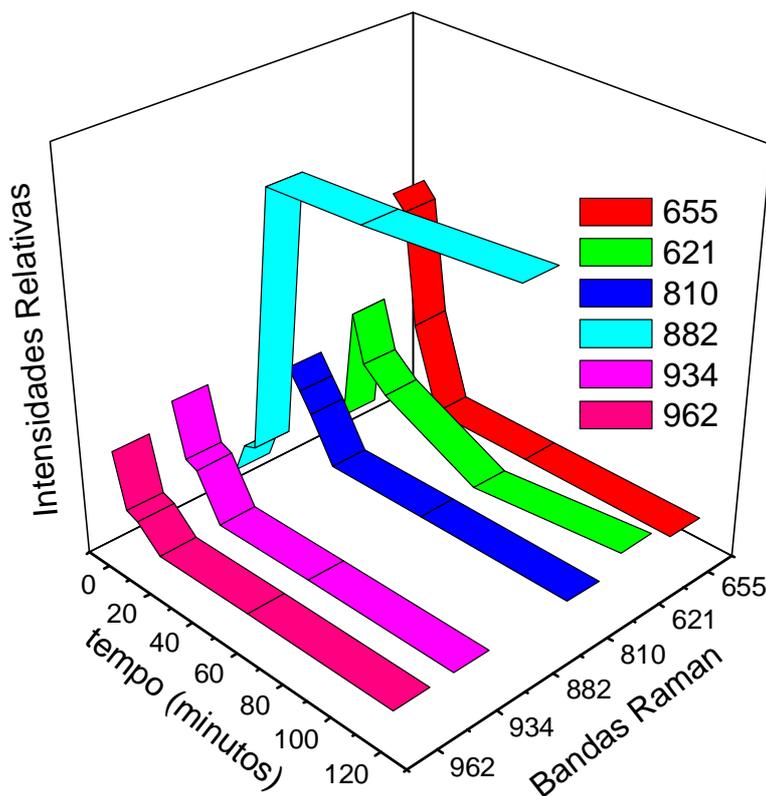


Figura 5.4: Intensidades Relativas das bandas Raman para espécies consumidas e formadas durante a reação sol-gel via rota 1.

A Figura 5.5 apresenta a ampliação dos espectros obtidos, na faixa de 3900 a 2500 cm^{-1} . As bandas na faixa entre 2700 - 3000 são resultado das contribuições das vibrações de várias espécies. Por exemplo, a ressonância entre as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 e CH_3 , além das vibrações dos grupos hidroxila $-\text{OH}$ no etanol ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$), no silanol, $\text{Si}-\text{OH}$, e na água adsorvida em dímeros. Devido ao grande número de espécies que possuem vibração nessa faixa de número de onda, é muito complexo definir as bandas características de cada espécie, mesmo utilizando o método de Convolução, por isso não foi possível fazer uma análise mais detalhada dessas bandas.

A sobreposição das bandas na região entre 3100 e 3700 cm^{-1} é atribuída às contribuições das vibrações de estiramento simétrico das ligações $\text{O}-\text{H}$ na água, $\text{HO}-\text{H}$, no silanol, $\text{SiO}-\text{H}$ e no etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$; além das vibrações das moléculas de água e das ligações de hidrogênio formadas entre diferentes espécies. Pode-se notar que essas bandas começam a surgir no tempo de 10 minutos, evidenciando que já há a formação dos

produtos de reação água e etanol, a análise detalhada dessa região também não é possível devido à sobreposição das bandas de vibração dessas moléculas.

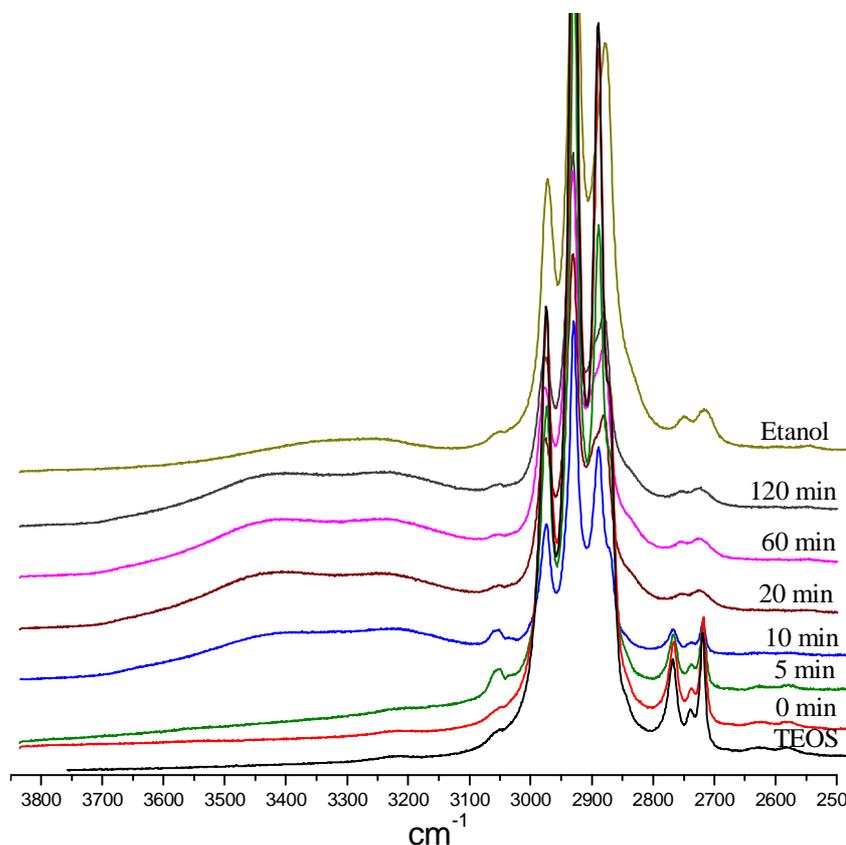


Figura 5.5: Ampliação, na faixa de 3800 a 2600 cm^{-1} , espectros Raman obtidos em vários tempos durante a reação sol-gel via rota 1.

- **Rota 3**

Os espectros Raman referentes a diferentes tempos da reação sol-gel sem catálise preparada a partir do precursor TEOS com razão de água 12, à temperatura ambiente (rota de síntese 3), são apresentados na Figura 5.6, onde são comparados com os espectros do precursor TEOS e do etanol.

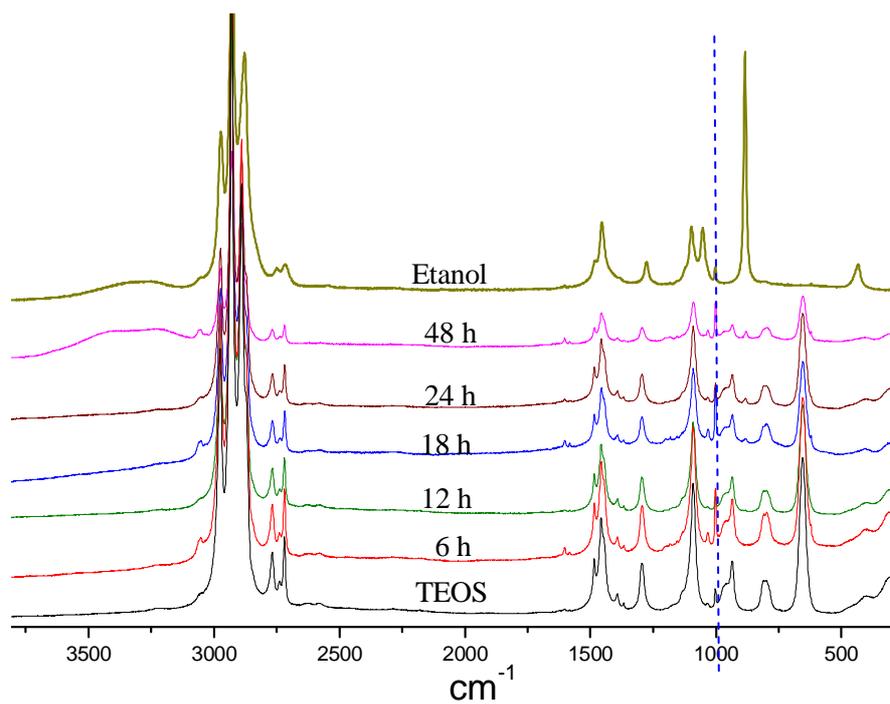


Figura 5.6: Espectros Raman obtidos durante a reação sol-gel via rota 3.

As ampliações nas faixas de 1700 a 200 cm^{-1} , Figura 5.7, e 3850 a 2600 cm^{-1} , Figura 5.8, são apresentadas para facilitar a visualização das bandas.

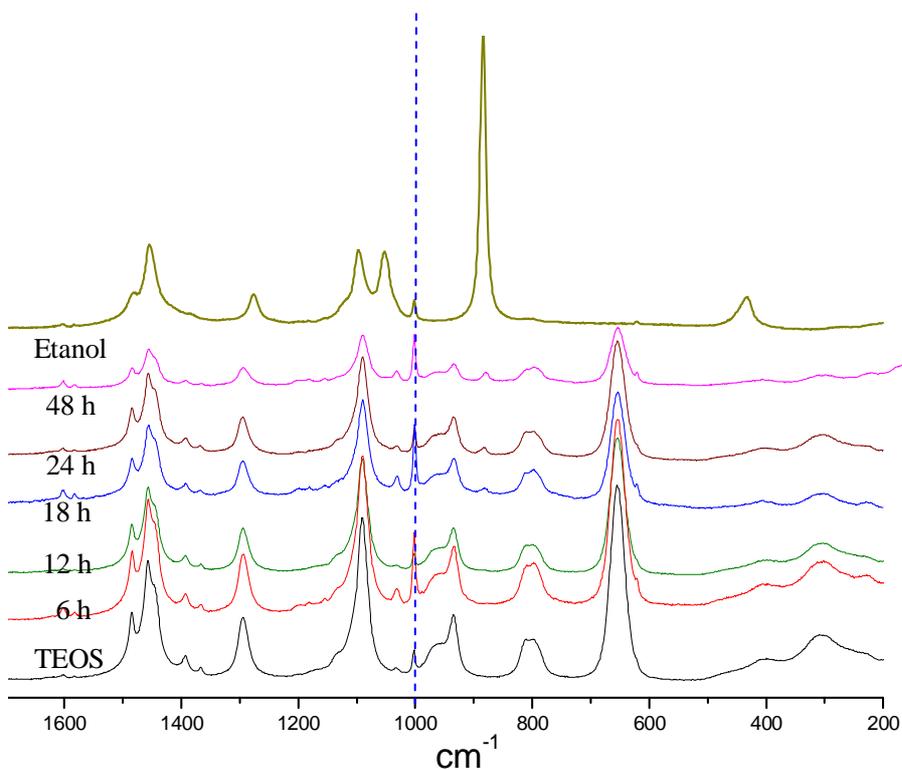


Figura 5.7: Ampliação, na faixa de 1700 a 200 cm^{-1} , dos espectros Raman obtidos durante a reação via rota 3.

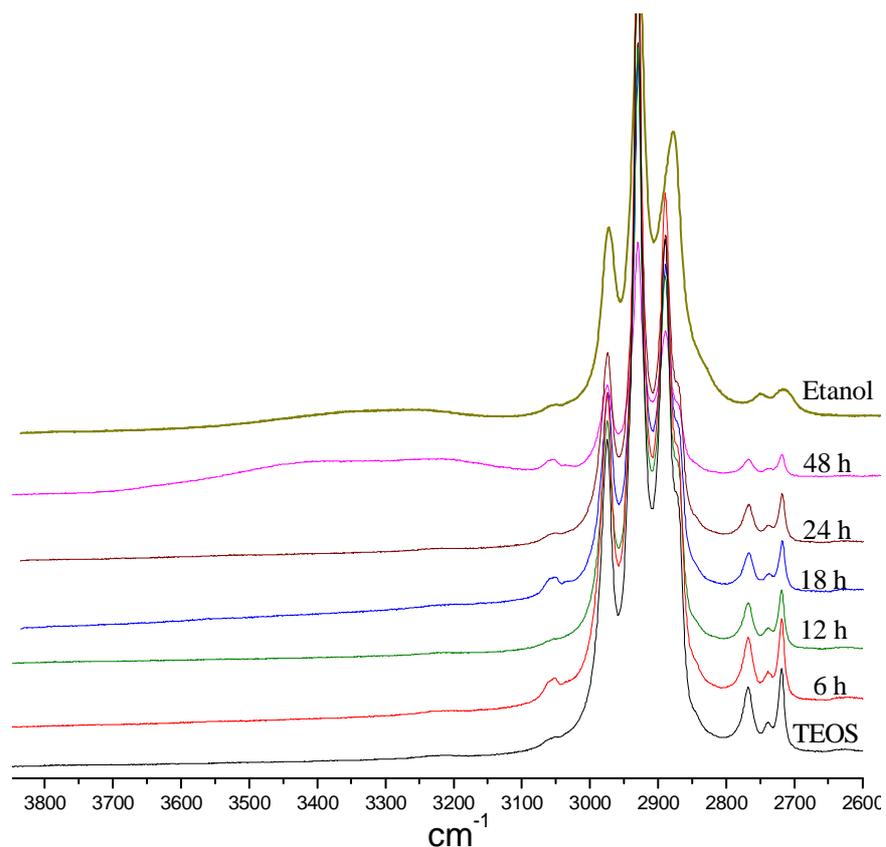


Figura 5.8: Ampliação, na faixa de 3850 a 2600 cm^{-1} , espectros Raman obtidos em vários tempos durante a reação sol-gel via rota 3.

Pode-se notar que os espectros referentes à rota 3 apresentam as mesmas bandas que os espectros da rota 1, a diferença está no tempo e na intensidade dessas bandas. Como já era esperado, uma vez que a síntese pela rota 3 ocorre sem catálise, a velocidade da reação é muito menor quando comparada à velocidade da reação pela rota 1. Na Tabela 5.4 são apresentadas as intensidades relativas das bandas que variaram sua intensidade em função do tempo de reação.

Tabela 5.4: Intensidades relativas das diversas espécies formadas durante as reações de hidrólise e condensação do método sol-gel via rota 3.

Tempo (horas)	Estrutura	Bandas Raman (cm⁻¹)	Intensidade Relativa (I_i/I_{Ref.})
6	TEOS	655	3,20
12	TEOS e		3,05
18	dímeros e trímeros	655-621	2,62
24	Dímeros e		2,21-0,58
48	trímeros	621	1,15-0,50
6	TEOS	810	1,25
12			1,22
18	Monômeros hidrolisados e	810-882	0,97-0,12
24	etanol		0,66-0,20
48		882	0,38-0,29
6	TEOS		1,57
12	TEOS e		1,29
18	monômeros hidrolisados	934	1,02
24			0,88
48			0,57
6	TEOS		1,24
12	TEOS e		0,79
18	monômeros hidrolisados	962	0,55
24			0,40
48			0,23

* I_R = Intensidade da banda de referência

Na Figura 5.4 pode-se acompanhar melhor a mudança da estrutura do TEOS, para monômeros hidrolisados, dímeros e trímeros, além da formação de etanol.

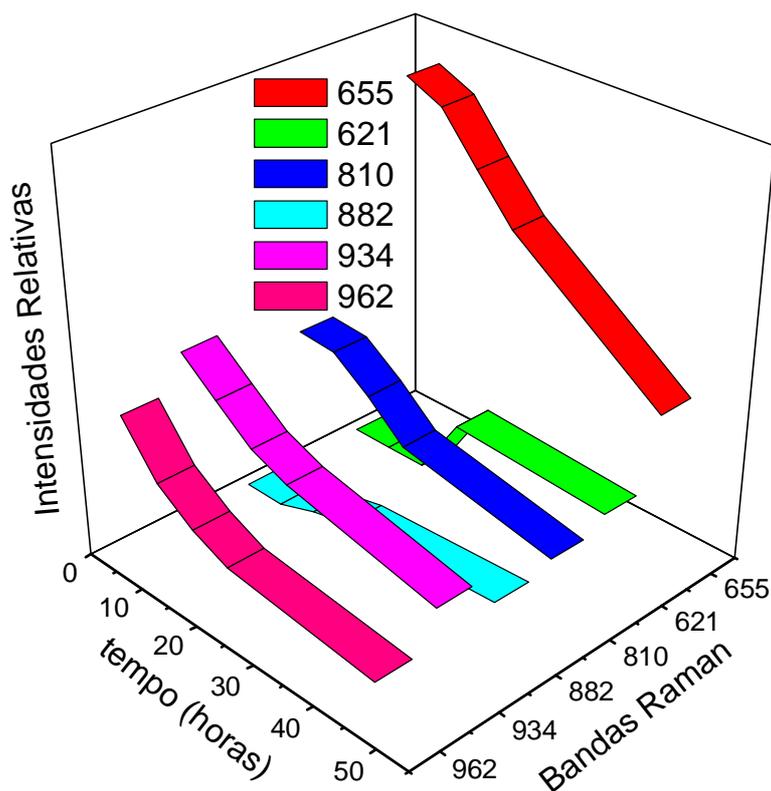


Figura 5.9: Intensidades Relativas das bandas Raman para espécies consumidas e formadas durante a reação sol-gel via rota 3.

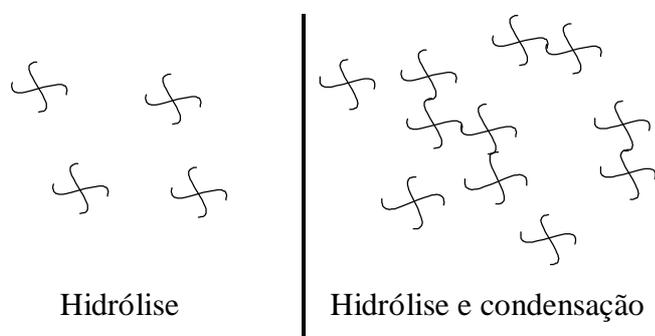
Pode-se notar que o tempo de 48 horas não foi suficiente para se obter a evolução da estrutura para a rede tridimensional. A partir de tais resultados, aumentou-se o tempo de hidrólise para 72 horas, tempo muito próximo da gelificação, que ocorreu em aproximadamente 75 horas. Os espectros gerados nesse tempo não tiveram grandes alterações em relação ao tempo de 48 horas, indicando que a estrutura formada na rota neutra não evolui para a rede tridimensional até o momento da gelificação.

- **Comparação entre as rotas 1 e 3:**

As diferentes estruturas formadas nas reações sol-gel pelas rotas 1 e 3 podem ser explicadas pela diferença de pH. No processo sol-gel, quando a hidrólise é catalisada por ácido, a velocidade reação de condensação é maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo. Essas estruturas são sensíveis à concentração de água, que em grande quantidade favorece a hidrólise e inibe a

condensação (Brinker, 1990). Por essa razão um excesso de água foi usado, para garantir que mesmo sob condições ácidas ocorresse uma elevada densidade de ligações cruzadas. A rota 1 ocorreu em $\text{pH} = 1,2$ aproximadamente. Abaixo do $\text{pH} = 2$ as partículas hidrolisadas colidem entre si, dando origem a cadeias e, posteriormente, a um sólido tridimensional, confirmado pela presença das bandas Raman relacionadas a anéis com mais de 6 Si e à rede. O crescimento das ligações cruzadas ocorre pela incorporação de pequenas partículas primárias à rede do gel. Íons F^- , provenientes da adição de HF , diminuem o tempo de gelificação, Figura 5.10 (a).

A rota 3 ocorreu em valores de pH próximos de 7,0 onde os processos de crescimento e agregação das partículas ocorrem juntos e são indistinguíveis. Uma vez que a solubilidade da sílica é baixa nessa faixa de pH , o crescimento das partículas pára quando alcança tamanhos entre 2 a 4 nm, onde a solubilidade é fortemente reduzida. Assim, a gelificação, também catalisada por íons F^- , ocorre sem que a rede esteja estruturada, havendo apenas uma agregação das partículas, Figura 5.10 (b). Quando o vidro é sinterizado, essas moléculas se ligam, formando a rede tridimensional (Brinker, 1990). Como na produção das espumas híbridas não é possível fazer um tratamento térmico a elevadas temperaturas, uma vez que provocaria a decomposição do PVA, esse pode ser o motivo pelo qual as espumas produzidas pela rota 3 resultaram em amostras mais frágeis, o que é reforçado pela ausência de bandas Raman relacionadas à rede tridimensional. Além disso, no final do tempo de 48 horas ainda há grande quantidade de TEOS e espécies não condensadas, mostrando que a reação possui rendimento menor.



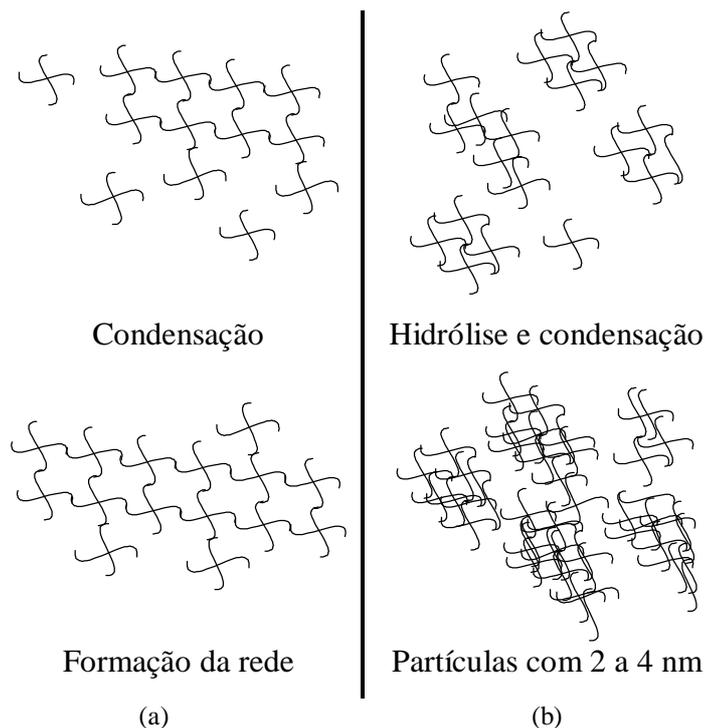


Figura 5.10: Modelos das estruturas formadas pelas rotas de síntese 1 e 3.

5.2 Secagem

A secagem dos híbridos era inicialmente feita pelo método 1 e mostrou-se uma etapa crítica do processo, na qual ocorria grande contração do gel, reduzindo substancialmente o tamanho de poros das amostras e levando à formação de trincas durante o tratamento térmico. Outra dificuldade encontrada foi quando se fez necessária a obtenção de amostras totalmente secas para caracterização. As espumas foram então submetidas ao método 2 de secagem a fim de se resolver tais problemas. Como era previsto as espumas com maiores teores de PVA apresentavam maiores contrações nos dois métodos de secagem, uma vez que continham mais água devido às soluções de PVA adicionadas durante a síntese.

As rotas de secagem 1 e 2 foram avaliadas quanto à contração sofrida pelas amostras e os resultados são apresentados na Tabela 5.5. Pode-se observar que as espumas submetidas à secagem pela rota 1 apresentaram maiores contrações dos seus diâmetros, variando de 39,5, amostras 7S/2PVA, a 43,7%, amostras 7S/6PVA. Por outro lado, as amostras secas pela rota 2 tiveram contrações variando de 30,1 (7S/2PVA) a 35,4% (7S/6PVA). A Figura

5.11 ilustra a diferença na contração das amostras ocorrida durante os dois métodos de secagem adotados.

Tabela 5.5: Porcentagem de contração do diâmetro das amostras após secagem.

%PVA	20	30	40	50	60
Rota 1	39,5	40,8	41,7	42,8	43,7
Rota 2	30,1	32,4	33,5	34,2	35,4

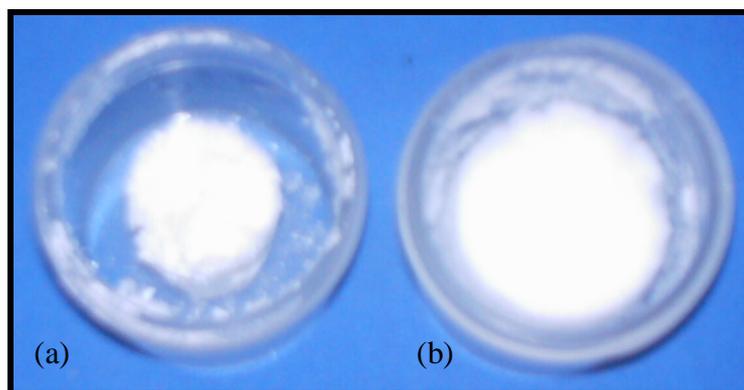


Figura 5.11: Fotografia das amostras após secagem pelos métodos (a) 1 e (b) 2.

Os teores de perda de água em função do tempo de secagem foram avaliados para as rotas 1, Figura 5.12, e 2, Figura 5.13. As espumas submetidas à rota 1 tiveram perda de água de 25 (7S/2PVA) a 70% em massa (7S/6PVA) em 9 dias. Já nas amostras secas pela rota 2, as perdas de água variaram de 68 (7S/2PVA) a 92% (7S/6PVA) no mesmo período. Determinou-se, pelos resultados obtidos das curvas de secagem, que o período necessário para a pré-secagem era de 1 semana e para a secagem de 48 horas.

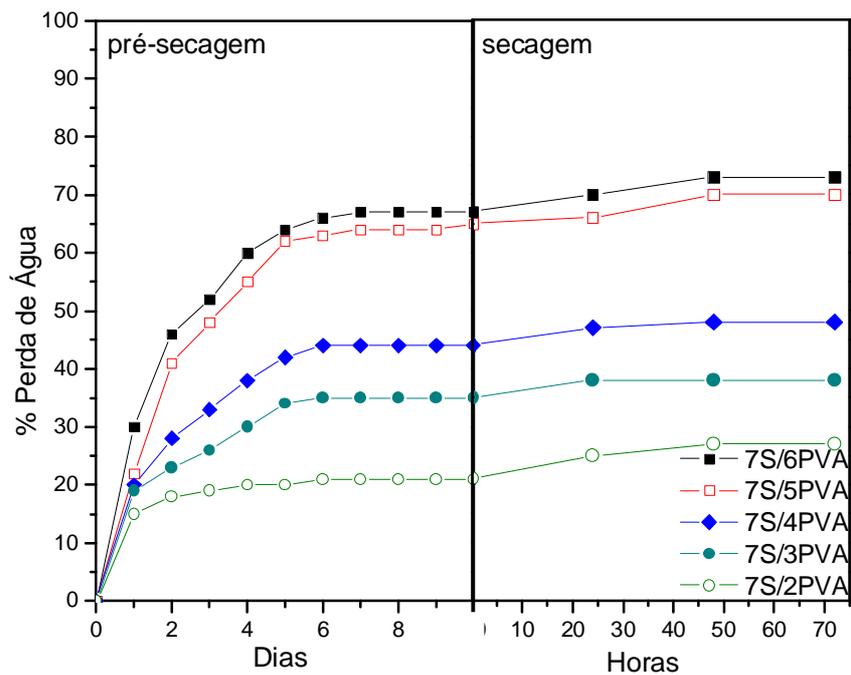


Figura 5.12: Porcentagem de perda de água das espumas híbridas durante os processos de pré-secagem e secagem pelo método 1.

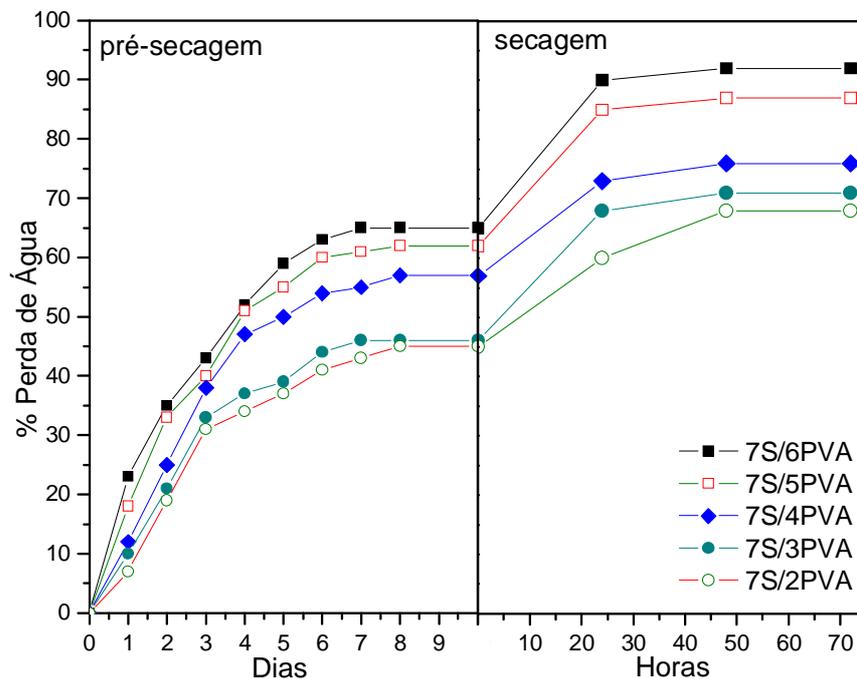


Figura 5.13: Porcentagem de perda de água das espumas híbridas durante os processos de pré-secagem e secagem pelo método 2.

Como conseqüência da menor contração sofrida, as espumas secas pela rota 2 apresentaram maiores diâmetros de poros (na faixa de 100 a 300 μm), além de estrutura de

poros mais interconectados em comparação com as amostras secas pela rota 1, como mostrado na Figura 5.14.

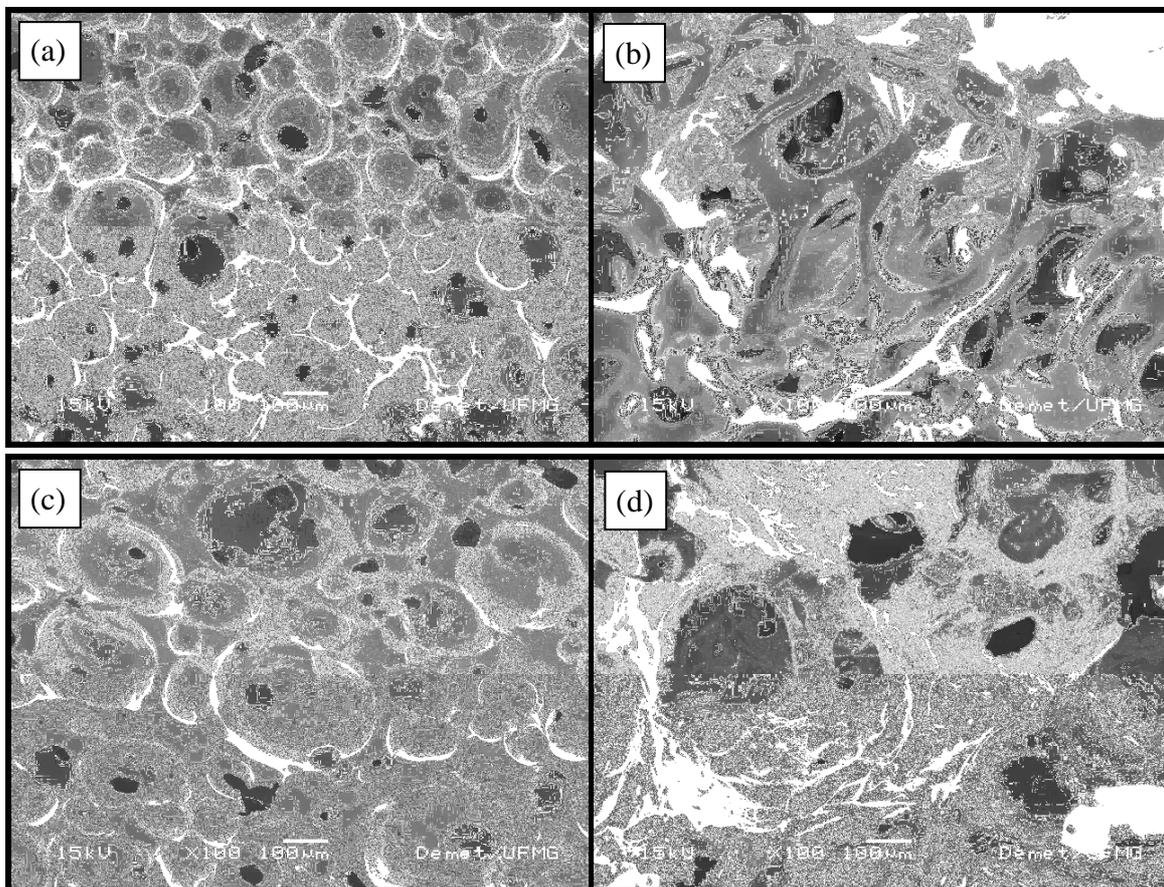


Figura 5.14: Micrografia de MEV, com aumento de 100x, das espumas híbridas com composição 7S/2PVA secas pelas rotas (a) 1 e (b) 2; e com composição 7S/6PVA secas pelas rotas (c) 1 e (d) 2.

Durante a secagem ocorreu remoção do líquido contido nos poros interconectados do gel, a estrutura porosa final é grandemente influenciada pela estrutura inicial da rede sólida e pela interação entre as fases sólida e líquida na secagem (Brinker, 1990). Durante a secagem 1 ocorreu a diminuição do volume do gel, igual ao volume de líquido perdido por evaporação, gerando grande contração do gel, resultando em um xerogel (Brinker, 1990; Rodella, 2002). Na secagem 2, foi possível obter condições próximas às da secagem supercrítica, diminuindo-se a interface líquido-vapor no gel (causador o colapso da textura porosa), reduzindo substancialmente a retração da estrutura, resultando em um aerogel (Rodella, 2002).

Durante a etapa de secagem pôde-se observar que as amostras apresentavam visíveis diferenças de cores e de estruturas, ficando cada vez mais intensas à medida que se aumentava a concentração de PVA nos híbridos (Figura 5.15 e Figura 5.16). As Porcentagens de contração da espumas durante as etapas de pré-secagem e secagem são mostradas na Tabela 2.

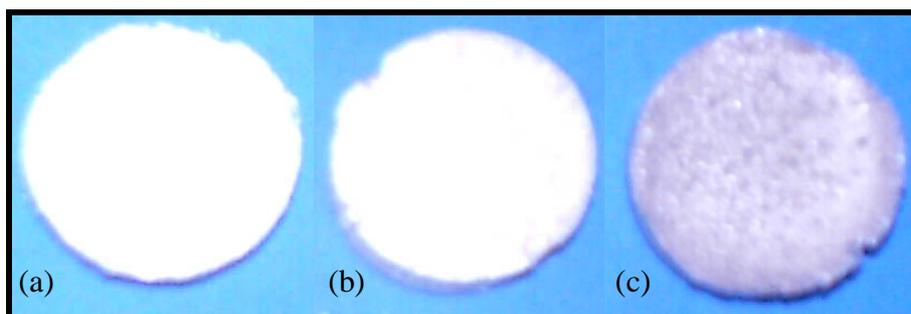


Figura 5.15: Fotografias das espumas híbridas secas pela rota 2 com composições: (a) 7S/2PVA, (b) 7S/4PVA e (c) 7S/6PVA.

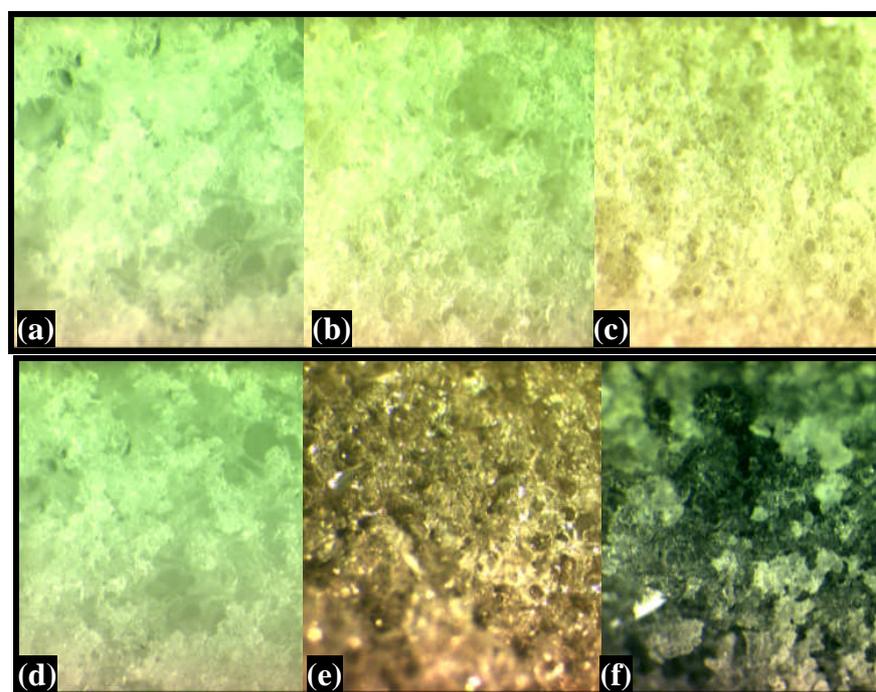


Figura 5.16: Imagens obtidas por Lupa, aumento de 25x, das espumas híbridas em diferentes estágios de secagem pelo método 2: com composição 7S/2PVA (a) logo após a síntese, (b) após pré-secagem e (c) após secagem; com composição 7S/6PVA (d) logo após a síntese, (e) após pré-secagem e (f) após secagem.

A metodologia 2 foi então adotada como procedimento de secagem, sendo a etapa de pré-secagem a etapa final de produção da amostra, realizando-se a secagem completa apenas para caracterização das espumas. As porcentagens de contração sofridas pelas amostras durante as etapas de pré-secagem e secagem são mostradas na Tabela 5.6. As espumas não precisam estar completamente secas para serem usadas como matrizes para engenharia de tecidos, além disso, eliminando-se a etapa de secagem ganha-se tempo e evita-se maiores contrações das amostras (de 1,4 a 2,1% a mais que na pré-secagem), contribuindo para se obter a porosidade final desejada.

Tabela 5.6: Porcentagens de contração da amostras nos estágios de secagem via método 2.

%PVA	20	30	40	50	60
Pré-secagem	28,0	30,5	31,9	32,8	34,0
Secagem	2,1	1,90	1,60	1,40	1,40
Total	30,1	32,4	33,5	34,2	35,4

5.3 Composição Química

Obteve-se a composição dos óxidos de SiO_2 e CaO nas espumas produzidas pela rota 1 por EDS, os resultados são apresentados na Figura 5.17. Pode-se observar que a composição nominal dos híbridos não corresponde às composições estimadas, indicando que as amostras apresentam menor fração de cálcio que o esperado. As concentrações de cálcio nos híbridos variaram de 20,6 (7S/2PVA) a 24,2% (7S/6PVA).

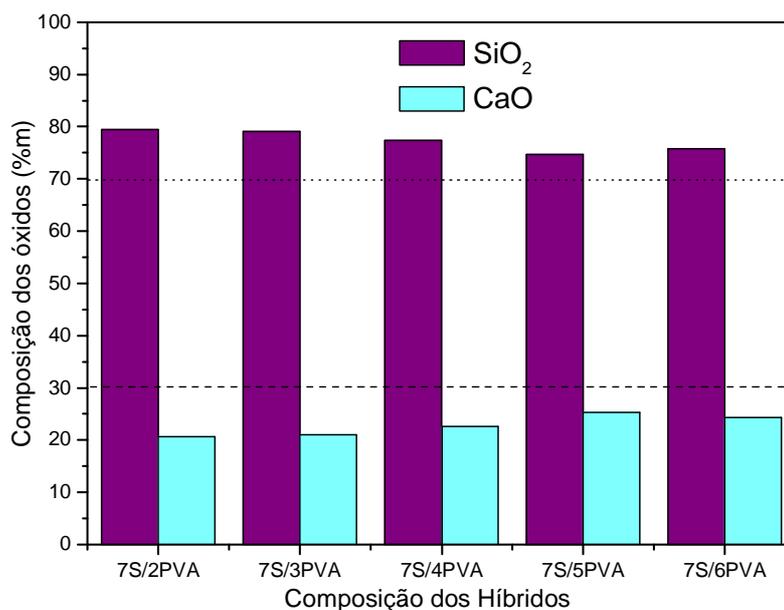


Figura 5.17: Porcentagens em massa dos elementos presentes nas espumas híbridas de vidro bioativo/PVA sintetizadas pela rota 1. As linhas em 30 e 70% representam as composições nominais de SiO_2 e CaO , respectivamente.

As composições dos óxidos das espumas produzidas pela rota 3, obtidas por EDS, são apresentadas Figura 5.18. A rota 3 resultou em amostras mais frágeis e quebradiças que as espumas obtidas via rota 1. Em função das observações feitas em trabalhos anteriores (Pereira, 2005) supôs-se que amostras com menor fração de cálcio possuíam maior fragilidade. Considerando essa suposição, o cloreto de cálcio foi adicionado após 24h de hidrólise, e não após 48h como era feito anteriormente, com essa medida esperava-se que o cálcio se incorporasse à rede inorgânica. Após a mudança no procedimento, as espumas foram analisadas novamente pelo EDS e não houve mudança significativa na fração de cálcio dos híbridos, também não foram observadas mudanças em relação à fragilidade das amostras. Além disso, pelas análises dos espectros Raman, não foi possível identificar estruturas relacionadas à rede tridimensional e sabe-se que essa rota possui menor rendimento, restando grande quantidade de TEOS e espécies não condensadas ao final do processo, o que também explica a fragilidade apresentada pelas espumas produzidas.

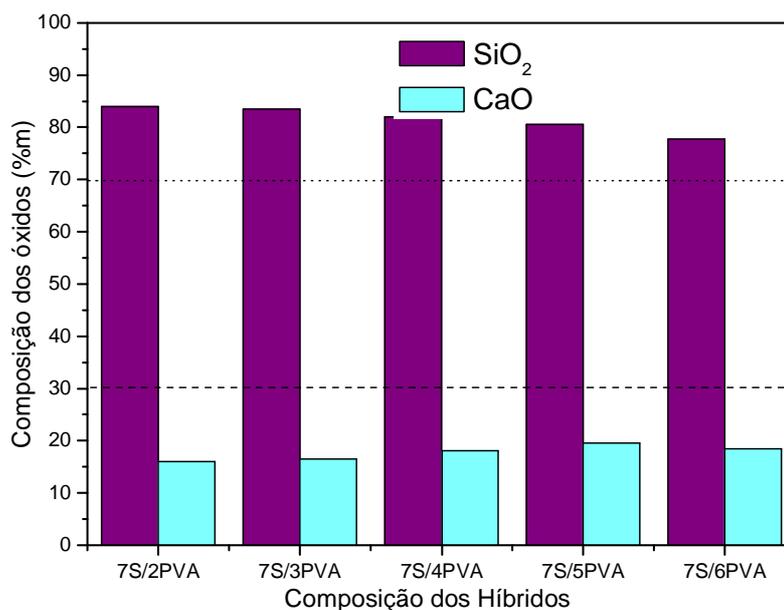


Figura 5.18: Porcentagens em massa dos elementos presentes nas espumas híbridas de vidro bioativo/PVA sintetizadas pela rota 3. As linhas em 30 e 70% representam as composições nominais de SiO_2 e CaO , respectivamente.

A rota 3 não se mostrou uma rota de síntese melhor em relação à rota 1, por resultar em amostras mais frágeis e com menores teores de cálcio, além do maior tempo de síntese. Conseqüentemente, a rota 3 foi descartada como uma rota de síntese alternativa para a produção de espumas híbridas de vidro bioativo/PVA.

As cinéticas de degradação térmica dos híbridos, do PVA e do vidro bioativo são apresentadas na Figura 5.19. A curva de DTA exibida é uma curva representativa para as análises de DTA dos híbridos com composição de 20 a 60% de PVA. As amostras de vidro bioativo 7S foram preparadas com composição 70% SiO_2 – 30% CaO e submetidas à mesma secagem que os híbridos.

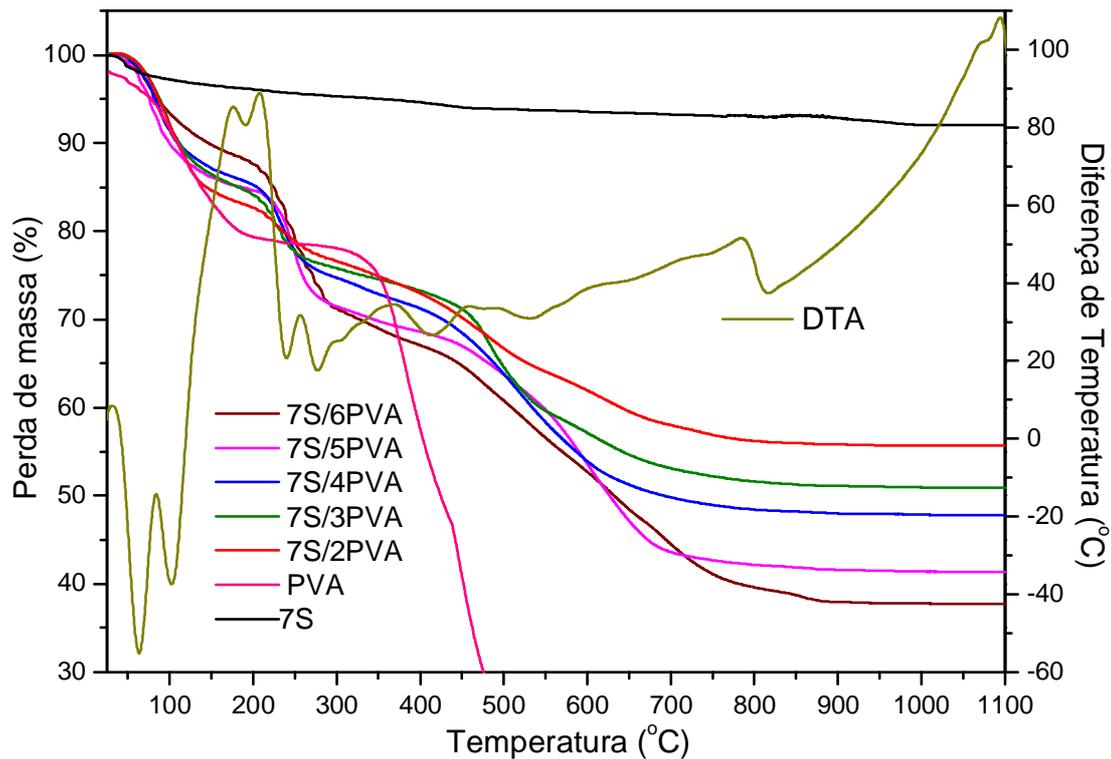


Figura 5.19: Curvas TGA e DTA das espumas híbridas. As curvas TGA do vidro bioativo e do PVA são apresentadas como referência

Na curva DTA, podem-se observar picos endotérmicos em aproximadamente 60, 105 200°C, devido à decomposição de resíduos orgânicos e perda de água molecular e adsorvida (Brinker, 1990). Os picos endotérmicos entre 240 e 670°C são devidos à decomposição do PVA. Os demais picos são devidos às mudanças na estrutura tridimensional da rede, como o rearranjo dos grupos hidroxil (Yuan, 2004), Figura 5.20.

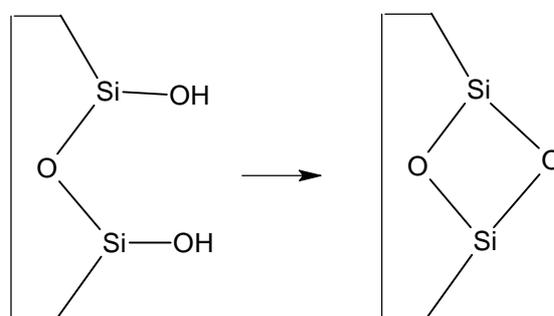


Figura 5.20: Esquema de um possível rearranjo do grupo hidroxil devido ao aumento da temperatura dos híbridos.

Nas curvas TGA, nota-se, para o vidro bioativo, que a perda de massa é pequena. Nos híbridos, a perda de massa começa devido a evaporação de água e decomposição de resíduos orgânicos, entre 50 e 150°C, e cai drasticamente por causa da decomposição do PVA, entre 200 e 800°C.

Tabela 5.7: Porcentagem da perda de massa dos híbridos durante a análise de TGA.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)						
	7S	7S/2PVA	7S/3PVA	7S/4PVA	7S/5PVA	7S/6PVA	PVA
Até 200	3,9	17	16	14	15	12	20
200-400	1,5	10	11	15	17	21	22
400-800	1,6	17	21	23	26	28	58
800-1100	1,0	0,3	1,0	0,2	0,6	1,3	0
Total	8,0	44,3	49,0	52,2	58,6	62,3	100

Considerando-se que a massa restante após a temperatura de 800°C é a massa correspondente à fração de vidro bioativo nos híbridos, pode-se estimar a composição dos mesmos com base nesses valores, Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Composição estimada de vidro bioativo e PVA nos híbridos.

Composição	7S/2PVA	7S/3PVA	7S/4PVA	7S/5PVA	7S/6PVA
% Vidro Bioativo	56	52	48	42	39
% PVA	27	32	38	43	49
% Água/Resíduos	17	16	14	15	12
Composição Vidro/PVA	67/33	62/38	56/44	49/51	44/56

A partir dessa estimativa, presume-se que a composição nominal dos híbridos com até 40% de PVA está superestimada em relação à fração de PVA, e subestimada em relação à fração de vidro. É provável que tal diferença seja devida ao fato da reação sol-gel não ter sido completa, restando nos híbridos resíduos de silicatos não aderidos à rede (subprodutos

de condensação e hidrólise, além de TEOS não reagido) e eliminados a temperatura de até 200°C.

5.3 Estrutura Química

A análise por infravermelho (IR) de estruturas silicatos tem sido reportada por diversos grupos de pesquisa na literatura, que foram usados como referência (Brinker, 1990; Cerruti, 2005; Gallardo, 2002; He, 2006; Hsiue, 200; Innocenzi, 2003; Keller, 2006; Kepinski, 2006; Li, 2006; Mansur, 2004; Mendes, 2003; Mondrágón, 1995; Nayar, 2004; Oki, 2006; Oubaha, 2003; Pinitz, 1997; Peitl, 2004; Pereira, 2003; Pereira, 2005b; Rokita, 2001; Roma, 2006; Ruiz, 2002; Sassi, 2002; Shao, 2002; Shimoda, 2005; Sitarz, 2000; Xu, 2004; Yan, 2001; Yuan, 2004).

A Figura 5.21 mostra os espectros de IR das espumas híbridas produzidas por catálise ácida, rota 1, com composição de 20 a 60% de PVA, além dos espectros do vidro bioativo e do PVA. Os espectros para híbridos contendo 30 e 50% de PVA foram omitidas para melhorar a visualização das bandas nos demais espectros.

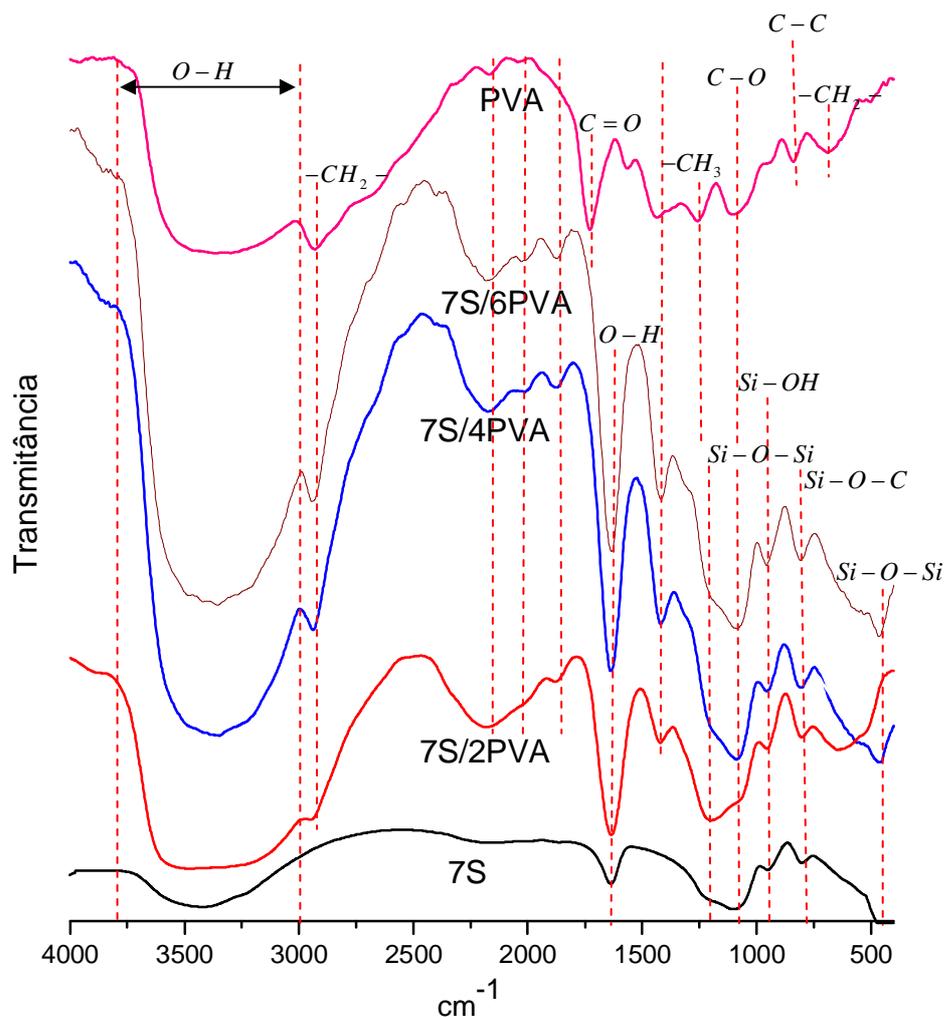


Figura 5.21: Espectros IR obtidos das espumas híbridas com composição de 20 a 60% de PVA. Os espectros do vidro bioativo e do PVA são apresentados como referência..

A banda entre 3800 e 3000 cm^{-1} é observada em todos os espectros e corresponde às vibrações de estiramento de diversos grupos hidroxil. Essa banda é composta pela superposição das vibrações de estiramento das ligações $SiO-H$ em: 3750 cm^{-1} , estiramento isolado de $SiO-H$ vicinal; 3660 cm^{-1} , estiramento do H ligado e/ou estiramento interno das ligações $SiO-H$; 3450 cm^{-1} , estiramento $SiO-H$ dos grupos silanols superficiais que fazem Ligação de Hidrogênio com as moléculas de água; $3430-3420\text{ cm}^{-1}$, estiramento $CO-H$ nas cadeias de PVA e no etanol; $3500-3400\text{ cm}^{-1}$, estiramento $O-H$ nas moléculas de água. Em relação às vibrações que correspondem ao estiramento dos grupos $O-H$, há também a banda em 1630 cm^{-1} , relacionada ao modo de deformação das moléculas de água adsorvidas.

As bandas em 1200 e 1090 cm^{-1} são associadas aos modos vibracionais LO e TO, respectivamente, de estiramento assimétrico das ligações $Si-O-Si$ em várias espécies cíclicas, com 4 a 8 átomos de Si e na rede. Em 964 cm^{-1} , associa-se ao modo vibracional das ligações $Si-OH$, formadas, em sua maioria, pela presença de íons Ca^{2+} . A banda na faixa de 830 a 760 cm^{-1} é resultado da sobreposição das bandas em 806 cm^{-1} , relacionada ao estiramento simétrico $Si-O-Si$ e aos modos vibracionais dos anéis; e da banda em 830 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento simétrico das ligações $Si-O-C$. Essa última ligação proveniente de grupos etóxi não hidrolisados que ainda restam nos híbridos e, com base no aumento da sua intensidade em comparação ao vidro bioativo, pode indicar a formação da ligação $Si-O-PVA-O-Si$. A intensidade relativa dessa banda foi obtida, após a normalização dos espectros IR e subtração da linha de base apropriada, dividindo-se as intensidades de cada híbrido pela intensidade da banda no vidro bioativo, os resultados são apresentados na Figura 5.22. A banda em 470 cm^{-1} é relacionada ao modo de dobramento das ligações $Si-O-Si$.

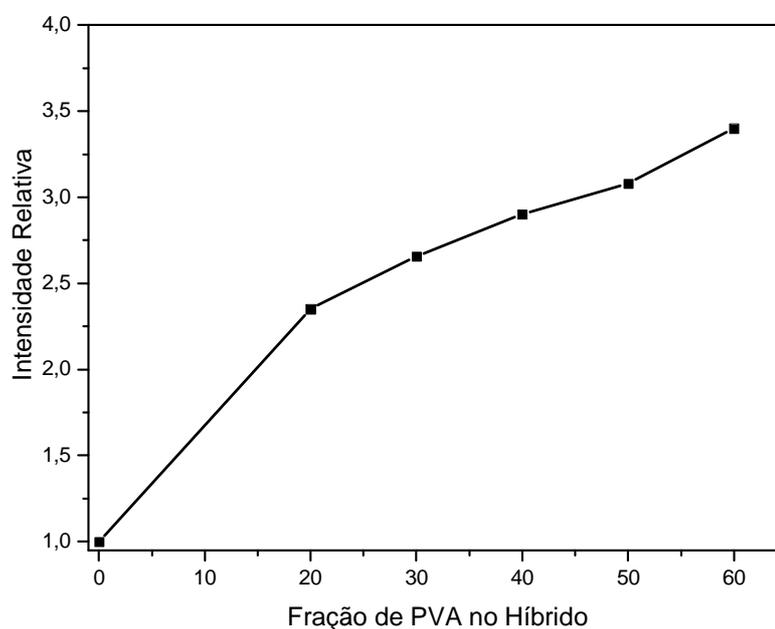


Figura 5.22: Intensidades Relativas das bandas IR que indicam a incorporação de PVA na rede inorgânica.

Vale lembrar que o aumento da intensidade da banda em 830 a 760 cm^{-1} apenas indica a incorporação de PVA na rede, considerando que é resultado do aumento da banda de 830 cm^{-1} e que ocorre por causa do aumento da concentração de PVA. Além disso, considera-

se que a ligação $Si-O-Si$, também associada a essa banda em 806 cm^{-1} , não deveria aumentar uma vez que a fração do vidro na composição do híbrido diminui.

A banda em 2940 cm^{-1} , observada nos híbridos e no PVA, é associadas ao estiramento assimétrico das ligações $C-H$ nos grupos $-CH_2-$. A presença dessa banda nos híbridos é proveniente das cadeias de PVA.

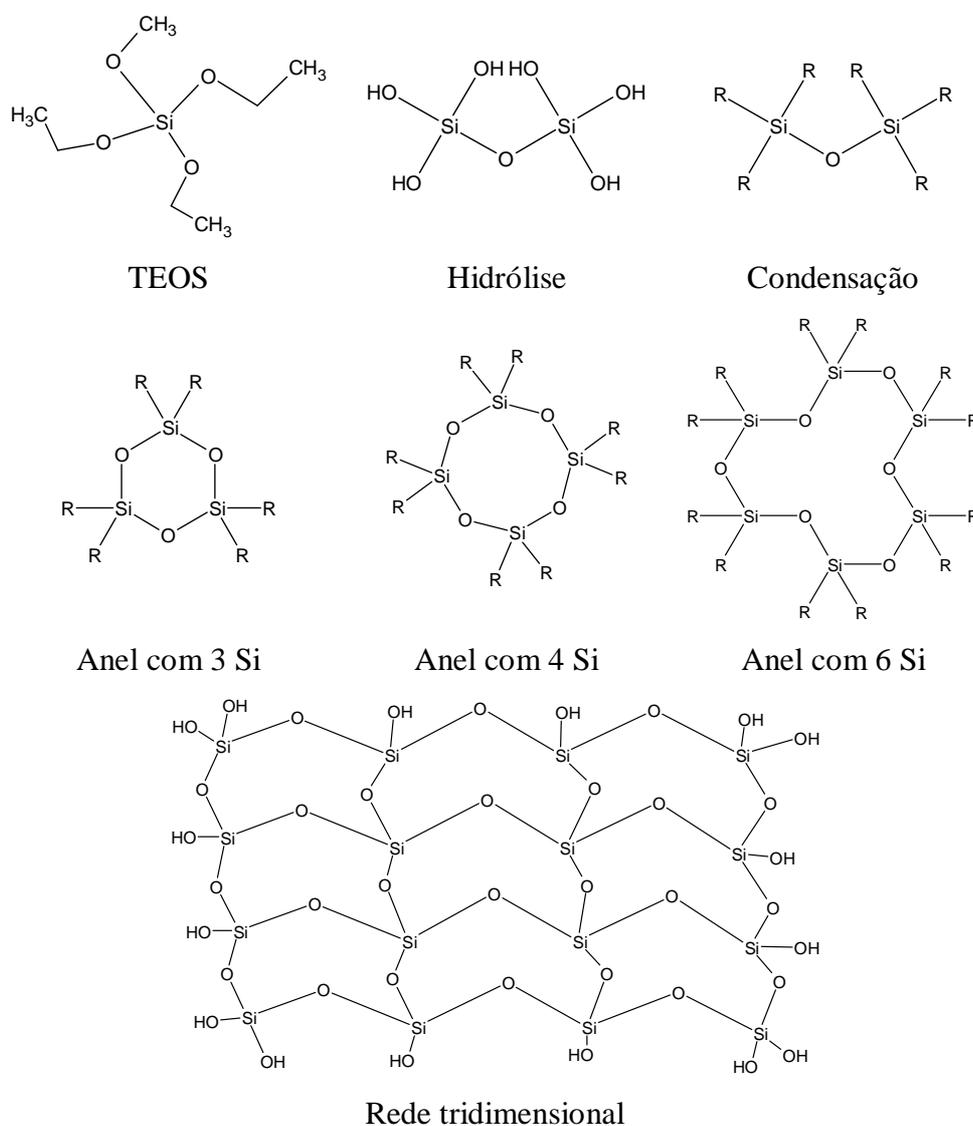
A banda em 1430 cm^{-1} no PVA é associada à deformação *scissor* das ligações $C-H$ nos grupos $-CH_2-$. A banda relacionada a essa mesma vibração no híbrido é deslocada para 1410 cm^{-1} por causa da sobreposição com o modo de dobramento das ligações $Si-O-Si$, em 1400 cm^{-1} .

Para o PVA, as bandas em 1740 e 1094 cm^{-1} são associadas às vibrações de estiramento das ligações $C=O$ e $C-O$ dos grupos não-hidrolisados (acetatos vinílicos). A banda em 846 cm^{-1} é relacionada ao estiramento das ligações $C-C$. A banda em 1270 cm^{-1} está relacionada ao dobramento das ligações $H-C-H$ em espécies $-CH_3$. A banda em 700 cm^{-1} é associada ao dobramento dos grupos $H-C-C$ em $-CH_2-$.

A partir dos resultados obtidos pela análise dos espectros Raman e IR, pode-se propor um modelo para a estrutura da rede tridimensional formada, Figura 5.23, com base em modelos propostos na literatura (Araújo, 1995; Brinker, 1990; Innocenzi, 2003; Rokita, 2001; Ruiz, 2002; Saravanapavan, 2003; Shimoda, 2005). A reação de hidrólise do TEOS sob condições ácidas produz várias espécies envolvendo a substituição de grupos etóxi ($-OCH_2CH_3$) por hidroxilas ($-OH$). Essas espécies podem ter grau de hidrólise entre 0 (TEOS) e 4 (totalmente hidrolisada). As espécies intermediárias, parcialmente hidrolisadas, são envolvidas nas reações de condensação, formando dímeros, trímeros, tetrâmeros, que evoluem para espécies cíclicas condensadas, com 2 a 6 átomos de silício em cada anel. As estruturas tendem a evoluir para anéis com mais de 6 membros e, por fim, para a rede tridimensional.

Após a adição de $CaCl_2$ ao sol, supõe-se que há o aumento do número de $Si-OH$, formadas pela quebra das ligações $Si-O-Si$ e/ou troca iônica pela presença dos cátions Ca^{2+} , resultando em estruturas $Si-O^-Ca^{2+}O-Si$ (Coelho, 2003; Yan, 2001).

A microestrutura do híbrido de vidro bioativo/PVA pode ser suposta através de dois efeitos do PVA nas partículas do sol: (i) as cadeias de PVA ocupando os microporos do sol de SiO_2 ; (ii) a reação de condensação dos grupos $Si-OH$ com os grupos $C-OH$ do PVA pode ocorrer por catálise ácida, formando diversas ligações cruzadas no híbrido, $Si-O-PVA-O-Si$ (Xu, 2004).



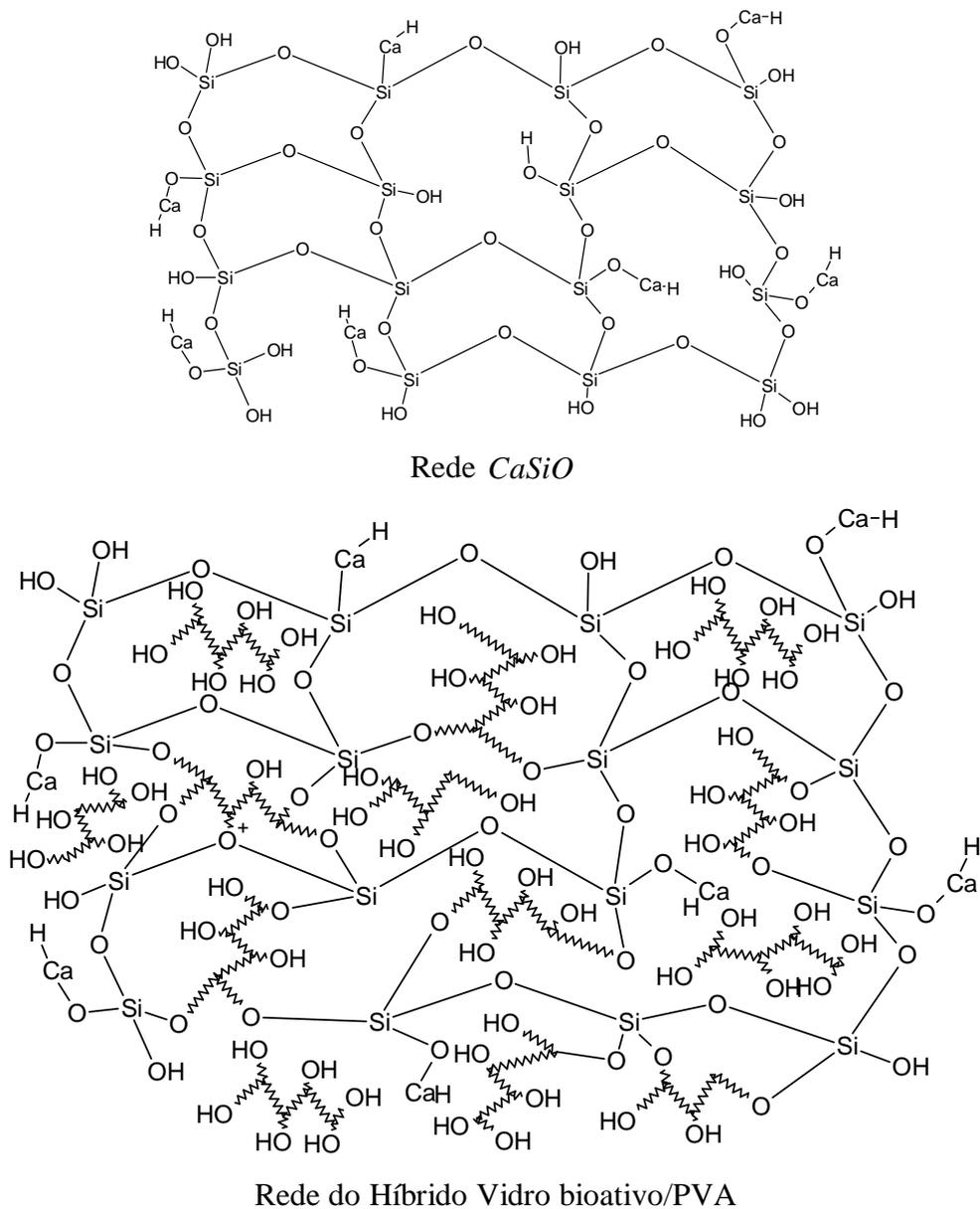


Figura 5.23: Modelos das estruturas formadas durante a produção dos híbridos de vidro bioativo/PVA.

5.5 Avaliação da Porosidade

A porosidade das espumas obtidas foi determinada por meio das técnicas de análise: Balança de Arquimedes, Picnometria de Hélio e através de análise qualitativa de imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As espumas híbridas produzidas possuem tamanho de poros da ordem de 100-500 μm e apresentam estrutura de poros interconectados, Figura 5.24, pode-se observar que a as espumas com maiores teores de PVA apresentavam menores tamanhos de poros. Observa-se também alteração da morfologia dos poros em amostras com diferentes teores de polímeros, Figura 5.25.

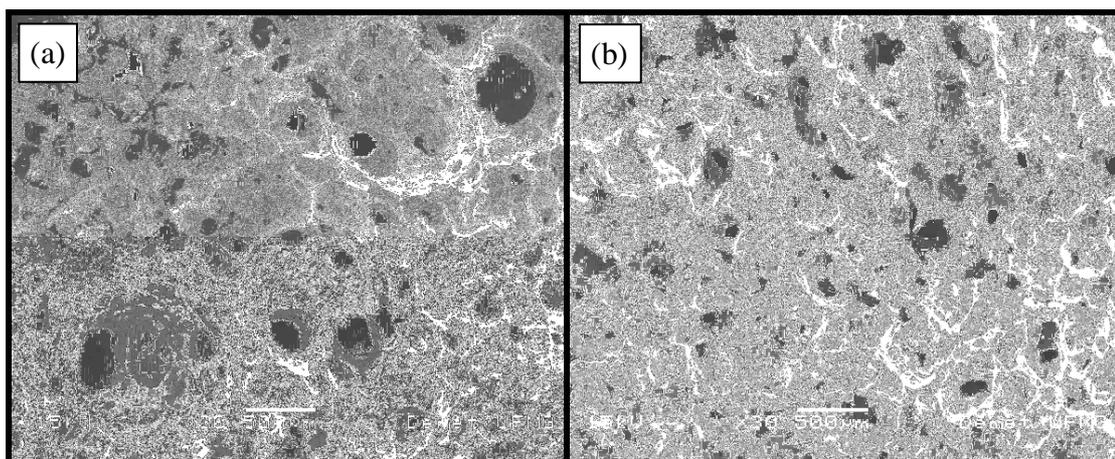


Figura 5.24: Micrografia de MEV, com aumento de 30x, da espuma híbrida com composição (a) 7S/2PVA, e (b) 7S/6PVA.

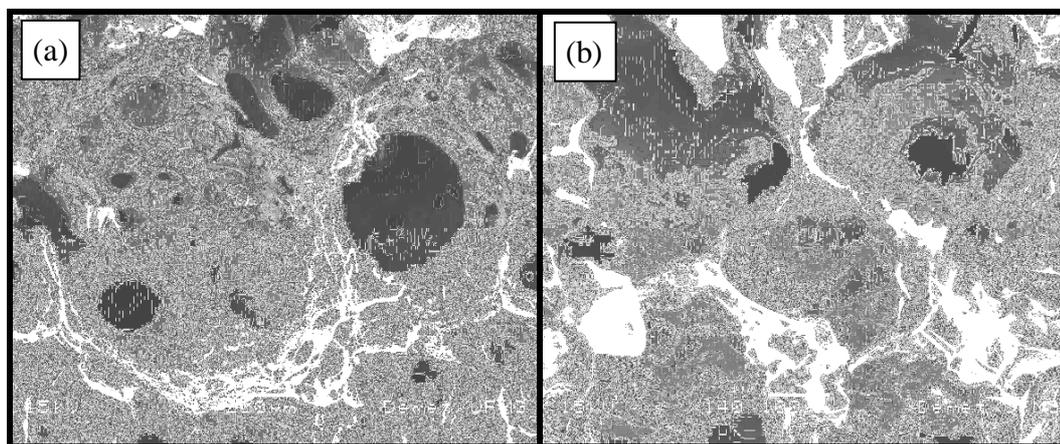


Figura 5.25: MEV da espuma híbrida com composição (a) 7S/2PVA, aumento de 100x; (b) 7S/6PVA, aumento de 140x.

Pela técnica de Balança de Arquimedes calculou-se a densidade volumétrica (ρ_{vol}) e as porosidades aparente ($P_{aparente}$) e total (P_{total}) das espumas. A densidade verdadeira (ρ_{ver})

foi obtida pelo método de Pícnometria de Hélio. Estimou-se também a densidade nominal (ρ_{nom}) dos híbridos, a partir das densidades verdadeiras do vidro bioativo e do PVA, considerando a fração de cada um em diferentes composições das espumas. Na Figura 5.26 são apresentados os resultados de densidade nominal e verdadeira obtidos, os valores experimentais (ρ_{ver}) estão com seus respectivos desvios padrão e foram obtidos com 6 medidas para cada composição do híbrido.

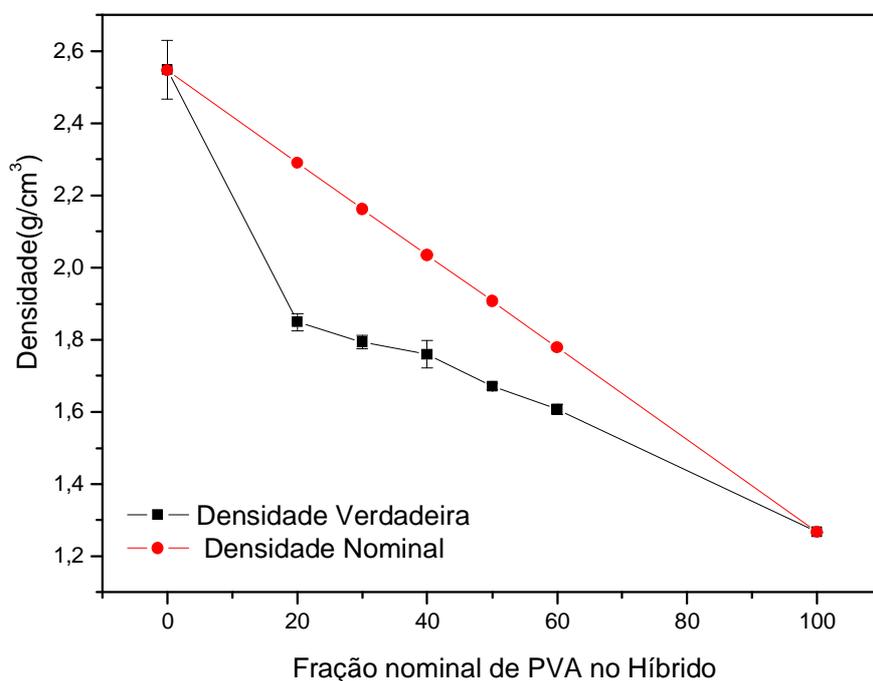


Figura 5.26: Densidade Nominal e Densidade Verdadeira do vidro bioativo, das espumas híbridas com composição de 20 a 60% de PVA e do PVA puro.

Os valores de densidade verdadeira obtidos para o vidro bioativo ($2,55 \text{ g/cm}^3$) e para PVA ($1,27 \text{ g/cm}^3$) correspondem aos valores esperados uma vez que a densidade média do PVA 80% hidrolisado da marca aldrich é de $1,267 \text{ g/cm}^3$ (valor informado no rótulo do produto) e que a densidade calculada para o vidro $70\% \text{SiO}_2 - 30\% \text{CaO}$ é $2,518 \text{ g/cm}^3$ (Varshneya, 1994).

Nota-se que os valores de densidade verdadeira para os híbridos apresentam valores menores que os nominais. Uma explicação possível é que a fração de vidro bioativo seja

menor que os valores nominais, resultando em híbridos com menores densidades, o que está de acordo com os resultados de EDS e TGA obtidos.

Na Tabela 5.9 estão todos os resultados de densidade e porosidade obtidos pelos métodos citados anteriormente. Os valores de densidade estão em g/cm^3 e de porosidade em %, com seus respectivos erros médios associados. As porosidades total e aparente das espumas variam de nas faixas de 89-67% e 66-88%, respectivamente. À medida que se aumenta o teor de PVA nas espumas híbridas sua porosidade diminui.

Tabela 5.9: Resultados de densidade e porosidade obtidos por diferentes métodos.

Amostras	ρ_{nom}	$\rho_{ver} \pm 0,02$	$\rho_{vol} \pm 0,006$	$P_{aparente} \pm 0,01$	$P_{total} \pm 0,01$
7S	2,55	2,55	0,290	87,91	88,62
7S/2PVA	2,16	1,85	0,321	81,83	82,69
7S/3PVA	1,89	1,79	0,383	76,95	78,81
7S/4PVA	1,62	1,76	0,452	73,02	74,43
7S/5PVA	1,35	1,67	0,510	67,98	69,48
7S/6PVA	1,08	1,61	0,522	66,38	67,65
PVA	1,27	1,27	-	-	-

5.6 Controle da Acidez

O melhor processo de neutralização foi avaliado pela perda de cálcio, pH final da amostra, perda de PVA e tempo de secagem das amostras. Para se determinar tais parâmetros, as técnicas de EDS, TGA, Absorção Atômica (AA) e IR foram usadas, além de medidas de pH.

Pela técnica de AA, puderam-se avaliar as concentrações de cálcio das soluções de neutralização antes e após a imersão dos híbridos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Concentração de cálcio nas soluções de neutralização, antes e após a imersão das espumas.

Soluções	Concentração de Cálcio (mg/L)	
	Antes	Depois
NH₄OH (aquosa)	0	187,0
NH₄OH (alcoólica)	0	120,8
Ca²⁺(CH₃COOH)⁻₂ (aquosa)	1500,0	883,1
Ca²⁺(CH₃COOH)⁻₂ (alcoólica)	1500,0	875,2
Água Deionizada	0	233,4

Durante os procedimentos de neutralização com hidróxido de sódio e água deionizada, observa-se que houve perda de cálcio. Os procedimentos com soluções de acetato de cálcio indicam que os híbridos incorporaram cálcio em sua estrutura, o que pode ser observado pelas imagens de MEV obtidas de espumas antes e após esse procedimento, Figura 5.27. Após a neutralização, as espumas apresentaram cristais, que pela análise de EDS, contém cálcio, cloro e oxigênio, provavelmente cloreto e óxido de cálcio.

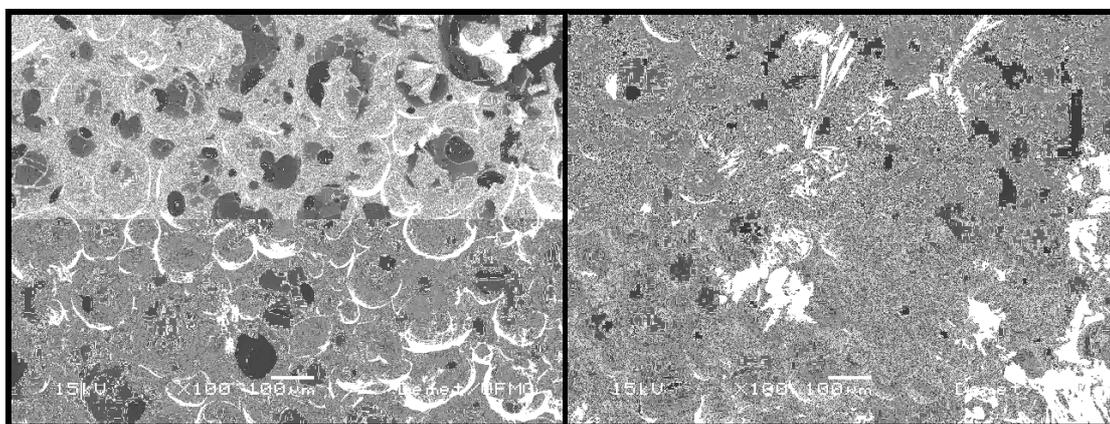


Figura 5.27: MEV, com aumento de 100x, da espuma híbrida 7S/2PVA antes e após neutralização em solução alcoólica de acetato de cálcio.

As composições dos óxidos de SiO_2 e CaO em espumas antes e após diferentes testes de neutralização foram obtidas pelas análises elementares feitas no EDS, os resultados são apresentados na Figura 5.28. Todas as amostras neutralizadas tiveram alteração na composição percentual dos óxidos. As espumas neutralizadas com soluções de acetato de

cálcio apresentaram maiores teores de CaO , atendendo ao requisito de impedir a lixiviação do cálcio. Por outro lado, essa incorporação de cálcio parece ter ocorrido apenas na superfície, não sendo possível avaliar seus efeitos no comportamento mecânico e na biocompatibilidade do material.

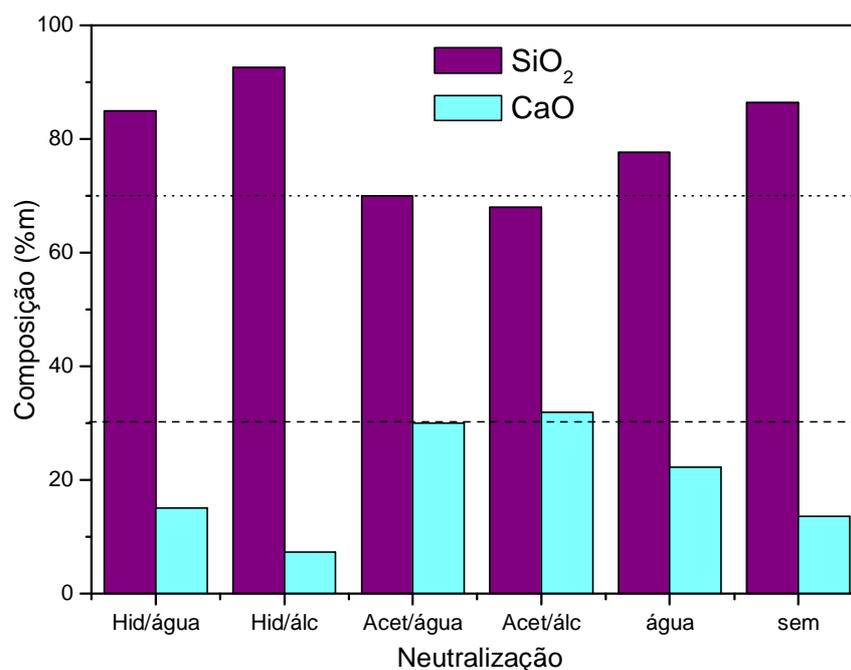


Figura 5.28: Composição dos óxidos SiO_2 e CaO nas espumas híbridas após neutralização em diferentes soluções: hidróxido de amônio/ água, hidróxido de amônio / álcool, acetato de cálcio/ água, acetato de cálcio/ álcool, água deionizada e amostra sem neutralização. As linhas em 30 e 70% representam as composições nominais de SiO_2 e CaO , respectivamente.

O pH das espumas antes e após os testes de neutralização foi medido e os resultados são apresentados na Tabela 5.11. Todas as amostras neutralizadas apresentaram valores de pH próximos de 7, exceto as amostras neutralizadas apenas com água deionizada.

Tabela 5.11: Medidas de pH das diferentes soluções de neutralização, antes e após a imersão das espumas e medida indireta de pH das espumas em água deionizada.

Soluções	Antes	Após	Água
NH_4OH (aquosa)	10,12	8,88	7,64
NH_4OH (alcoólica)	10,08	8,67	7,14
$Ca^{2+}(CH_3COOH)_2$ (aquosa)	7,18	7,04	7,15
$Ca^{2+}(CH_3COOH)_2$ (alcoólica)	7,67	7,60	7,07
Água Deionizada	7,00	2,17	2,61

O IR foi usado para se acompanhar as mudanças ocorridas na estrutura dos híbridos em cada procedimento de neutralização, Figura 5.29.

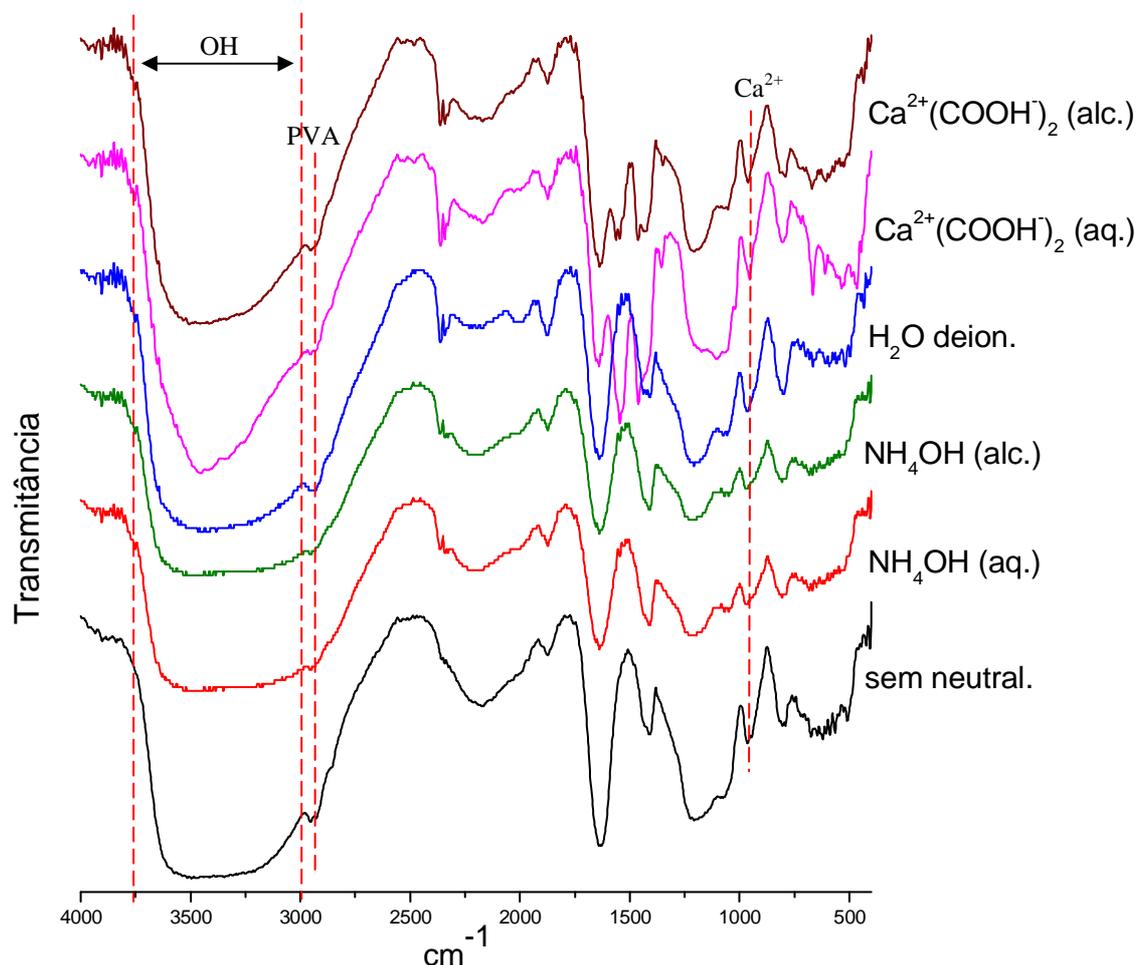


Figura 5.29: Espectros IR obtidos das espumas híbridas com composição de 20% de PVA sem neutralização e após os procedimentos de neutralização adotados.

As intensidades relativas das bandas relacionadas ao processo de neutralização foram calculadas, após a normalização dos espectros IR e subtração da linha de base apropriada, dividindo-se suas intensidades pela intensidade da banda do híbrido sem neutralização.

Os espectros das espumas neutralizadas em soluções aquosa e alcoólica de hidróxido de amônio e água deionizada mostram que a banda entre 3800 e 3000 cm^{-1} sofreu diminuição em sua intensidade, indicando a redução de água e/ou espécies hidrolisadas. Pode-se notar que os procedimentos de neutralização causaram redução na intensidade de da banda em 2940 cm^{-1} , indicando a perda de PVA durante os procedimentos, o que é mais evidente nas

neutralizações em soluções de hidróxido de amônio. Houve também a diminuição da banda relacionada à presença de íons Ca^{2+} , 964 cm^{-1} , nos espectros das amostras neutralizadas em soluções de hidróxido de amônio e água. Essa banda teve sua intensidade aumentada nos espectros das amostras neutralizadas em soluções de acetato de cálcio.

A perda de PVA foi avaliada por análises TGA, para cada composição dos híbridos. A Figura 5.30 mostra as curvas obtidas para espumas 7S/2PVA após secagem em estufa com circulação de ar por 2 dias. O excesso de água observado é devido ao pequeno período de secagem das amostras. A perda de massa começa devido a evaporação de água e decomposição de resíduos orgânicos (TEOS e etanol), entre 50 e 150°C, entre 200 e 800°C a perda de massa ocorre devido à decomposição do PVA.

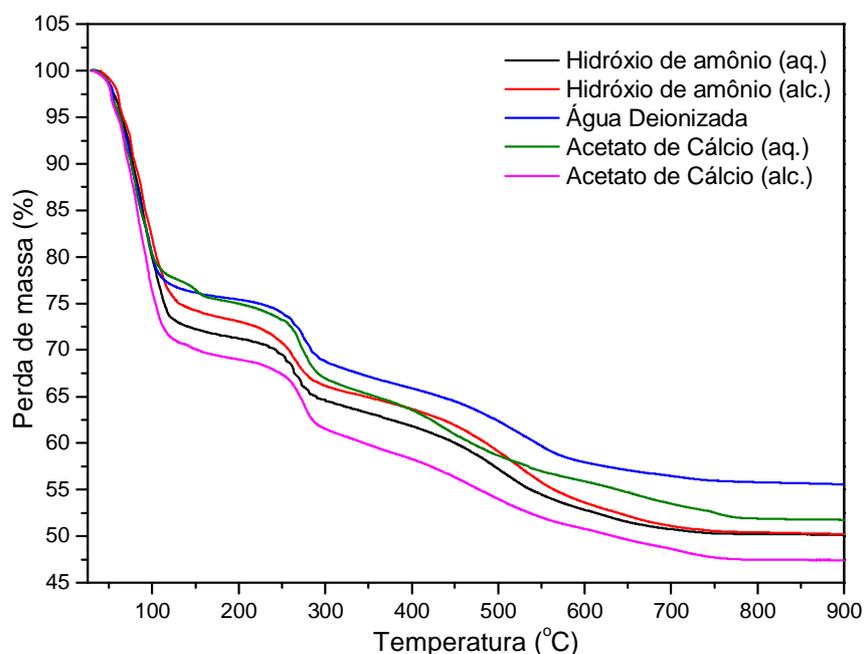


Figura 5.30: Curvas TGA das espumas híbridas submetidas aos testes de neutralização.

Na Tabela 5.12 são apresentados os valores percentuais de perda de PVA em amostras submetidas aos testes de neutralização. A perda de PVA foi considerada como sendo a perda de massa na faixa de temperatura de 200 a 800°C e calculada pela diferença entre as amostras antes de depois de cada procedimento de neutralização, com base nos valores de TGA obtidos para os híbridos não neutralizados (ver Tabela 5.8). A neutralização que teve

maior perda percentual de PVA foi em água deionizada, a que apresentou menor perda foi em solução aquosa de acetato de cálcio.

Tabela 5.12: Porcentagem da perda de PVA das espumas após procedimentos de neutralização.

	%PVA				
	NH ₄ OH (aq.)	NH ₄ OH (aq.)	H ₂ O	Ca ²⁺ (COOH) ₂ (aq.)	Ca ²⁺ (COOH) ₂ (alc.)
7S/2PVA	-5,9	-4,29	-7,11	-3,87	-5,5
7S/3PVA	-7,1	-5,1	-8,4	-4,6	-6,5
7S/4PVA	-8,3	-6,1	-10,0	-5,5	-7,7
7S/5PVA	-9,4	-6,9	-11,3	-6,2	-8,8
7S/6PVA	-10,7	-7,8	-12,9	-7,1	-10,0

O tempo de secagem das amostras após a neutralização também foi um parâmetro avaliado nos testes. As amostras neutralizadas em solução aquosa e água deionizada tiveram o tempo de secagem igual ao procedimento de secagem 2, ou seja, 1 semana para a pré-secagem, em estufa com circulação de ar a 40°C, e 48 horas de secagem, sob alto vácuo. As amostras submetidas às neutralizações em soluções alcoólicas tiveram o seu tempo de secagem reduzido para 2 dias e pré-secagem para 12 horas. Logo, essas soluções são mais eficientes quando se trata do tempo para se obter amostras secas. Não houve diferença significativa em relação à contração sofrida pelas amostras durante os procedimentos de secagem.

Na Tabela 5.13 são apresentados os resultados da porosidade das espumas após a neutralização e secagem. Observa-se que a secagem após a neutralização diminui a porosidade das espumas, mas a redução na porosidade é menor nas espumas que foram neutralizadas em soluções alcoólicas, entre 5 a 2%.

Tabela 5.13: Resultados de porosidade aparente das espumas após procedimentos de neutralização.

Espumas	Porosidade Aparente (%)					
	Soluções aquosas			Soluções alcoólicas		
	Sem	Após	$\Delta\%$	Sem	Após	$\Delta\%$
7S	87,91	79,03	10,10	87,91	83,24	5,31
7S/2PVA	81,83	74,06	9,50	81,83	77,06	5,83
7S/3PVA	76,95	69,77	9,33	76,95	74,32	3,42
7S/4PVA	73,02	66,74	8,60	73,02	70,5	3,45
7S/5PVA	67,98	62,66	7,83	67,98	65,83	3,16
7S/6PVA	66,38	61,43	7,46	66,38	65,00	2,08

A solução alcoólica de acetato de cálcio mostrou ser o processo neutralização mais interessante por evitar a perda de cálcio (ao contrário, ocorre a incorporação do mesmo) e facilitar a secagem sem grandes contrações, resultando em espumas com pH final de aproximadamente 7,0, e perda de PVA de 5 a 10%.

5.7 Propriedades Mecânicas

As curvas tensão x deformação obtidas dos ensaios de compressão das espumas híbridas são apresentadas na Figura 5.31. Cp's contendo apenas fase inorgânica (7S) também foram submetidos à compressão com o objetivo de serem usados como referência, as amostras de foram preparadas com composição $70\%SiO_2 - 30\%CaO$ e submetidas ao tratamento térmico a $700^\circ C$. Com um nível de significância de 0,05, as curvas obtidas de corpos de provas com mesma composição, não são estatisticamente diferentes.

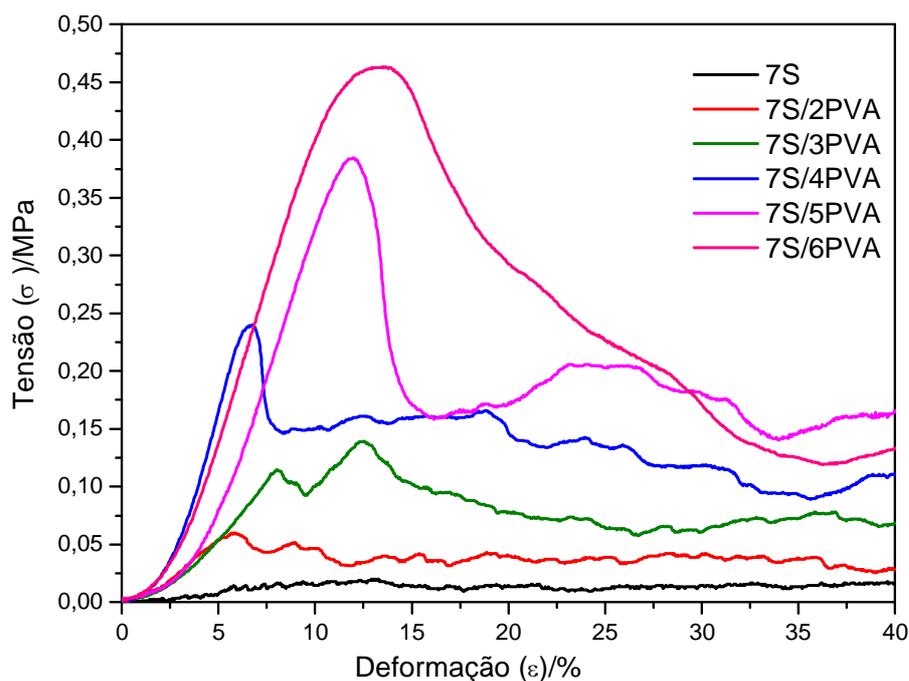


Figura 5.31: Curvas Tensão x Deformação das espumas híbridas de vidro bioativo/PVA com teores de polímero de 20 a 60%.

As curvas obtidas demonstram que o material sofreu alteração de seu comportamento mecânico à medida que foi alterada sua composição. Pode-se observar pela curva correspondente ao vidro bioativo (7S) que este material apresenta um comportamento diferenciado quando comparado com aquele correspondente aos híbridos com teores mais elevados da fase orgânica, ocorrendo sucessivos acréscimos e diminuições nos valores de tensão, após a queda a partir do valor máximo. Uma interpretação dos eventos que ocorrem para a espuma de vidro está ilustrada na Figura 5.32 (a). A partir da tensão máxima de compressão, ocorre a ruptura da primeira linha de poros mais susceptíveis à fratura. Após essa ruptura, observa-se um aumento na tensão dado pelas linhas subsequentes de poros ainda não fraturados. A tensão volta a diminuir novamente quando outras camadas de poros são rompidas. Essas fraturas ocorrem sucessivas vezes até que todo o material é fragmentado, sendo encontrado na forma de pó ao final do ensaio. Esse comportamento continuou sendo observado à medida que foram ensaiadas amostras contendo a fase polimérica, porém ficando cada vez menos intenso. À medida que se aumentava o teor de PVA dos híbridos, as curvas obtidas tinham comportamento mais parecido com o de materiais mais flexíveis. Isso se tornou mais evidente nos híbridos 7S/6PVA, onde a

compressão da estrutura causou a deformação dos poros até o seu colapso, resultando em um material compactado ao final do ensaio, como esquematizado na Figura 5.32 (b).

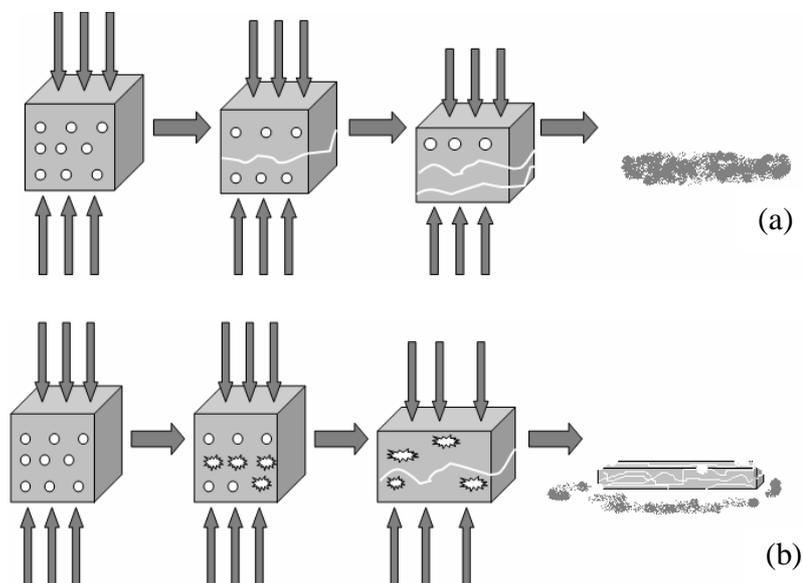


Figura 5.32: Esquema dos possíveis eventos ocorridos durante o ensaio de compressão em cp's de espumas 7S e 7S/6PVA.

Os valores dos cálculos das propriedades mecânicas são apresentados na Figura 5.33. Os resultados obtidos mostram uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas das espumas à medida que era aumentado o seu teor de PVA. A tensão máxima suportada pelo material aumentou de 0,06, amostras 7S/2PVA, a 0,46 MPa, amostras 7S/6PVA. A tenacidade relativa aumentou de 0,32 para 4,59 MPa/($\Delta l/l_0$), para as respectivas composições, esse aumento era esperado e está relacionado com a plasticidade do PVA.

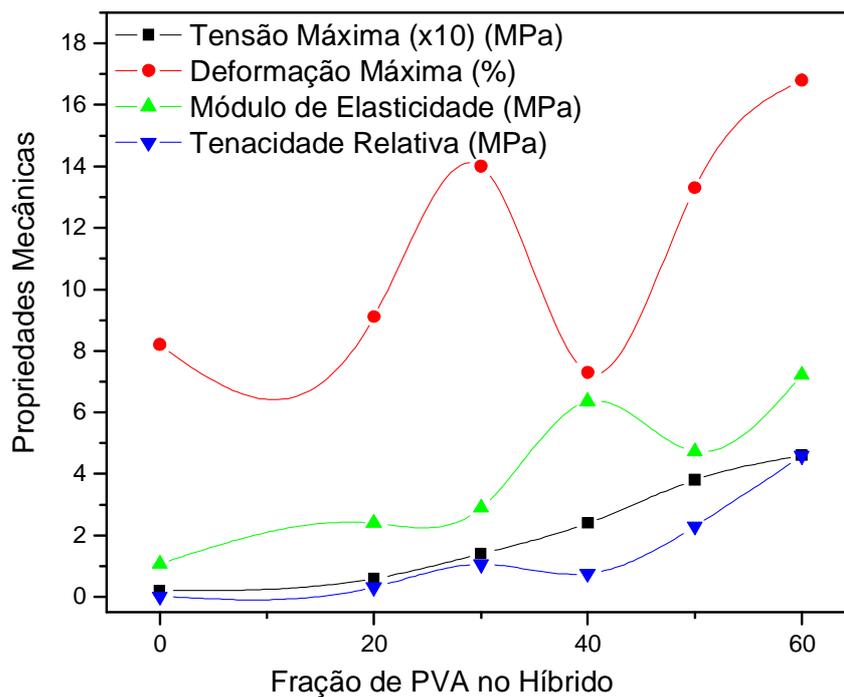


Figura 5.33: Resultados obtidos dos ensaios de compressão.

Os resultados foram testados estatisticamente com a finalidade de se avaliar se há diferença entre as propriedades mecânicas das espumas com composições diferentes (Montgomery, 2003). Para todas as propriedades, com exceção da Deformação Máxima, conclui-se que o aumento do teor de PVA altera significativamente as propriedades mecânicas das espumas híbridas. A Deformação Máxima não é afetada pelo aumento da fração de PVA.

As amostras que foram submetidas à neutralização com solução alcoólica de acetato de cálcio também foram avaliadas por ensaios de compressão, Figura 5.34.

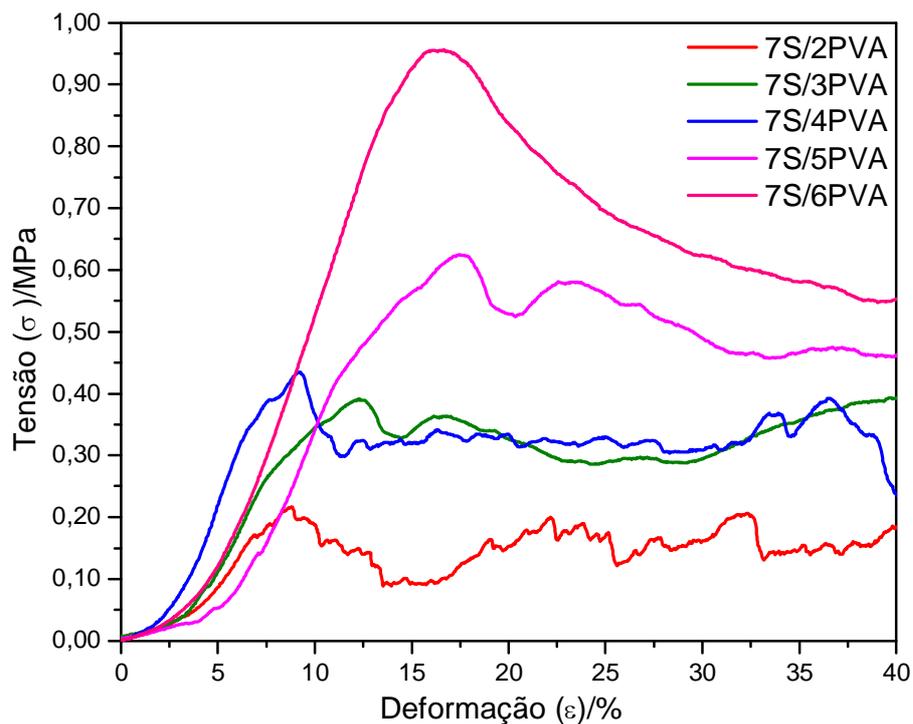


Figura 5.34: Curvas Tensão x Deformação das espumas híbridas de vidro bioativo/PVA com teores de polímero de 20 a 60%, após a neutralização em solução alcoólica de acetato de cálcio.

Os valores calculados para as propriedades mecânicas das espumas neutralizadas são apresentados na Figura 5.35. Pode-se observar que houve uma melhora significativa das propriedades mecânicas quando comparadas às amostras sem neutralização. A tensão máxima aumentou de 0,22, espumas 7S/2PVA, para 0,96 MPa, 7S/6PVA. A tenacidade relativa aumentou de 1,02 para 11,74 MPa/($\Delta l/l_0$), para as respectivas composições.

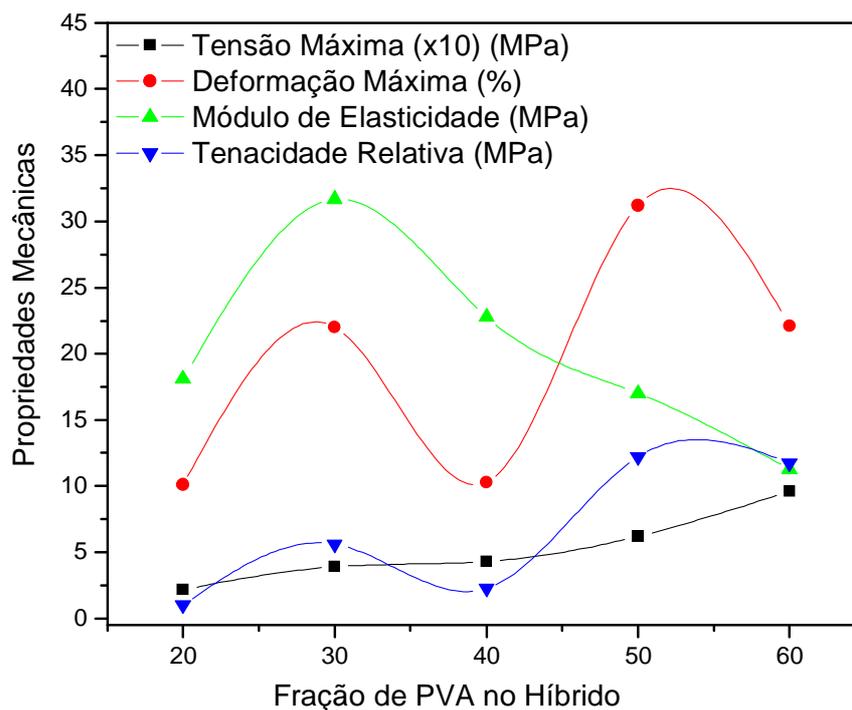


Figura 5.35: Resultados obtidos dos ensaios de compressão em amostras neutralizadas em solução de acetato de cálcio.

Para os valores de Tensão Máxima e Tenacidade Relativa, conclui-se que o aumento do teor de PVA altera significativamente as propriedades mecânicas das espumas. Para Módulo de Elasticidade e Deformação Máxima, conclui-se que essas propriedades não são afetadas pelo aumento da fração de PVA.

A Tabela 5.14 apresenta os resultados dos cálculos das propriedades mecânicas para espumas sem neutralização e após o procedimento, assim como a variação percentual de cada propriedade em função da neutralização em solução alcoólica de acetato de cálcio.

Tabela 5.14: Comparação das propriedades mecânicas das espumas híbridas antes e após o procedimento de neutralização, os valores médios de erro são $\pm 0,01$.

Espumas	Tensão Máxima (MPa)			Deformação Máxima (%)			Módulo de Elasticidade (MPa)			Tenacidade Relativa (MPa)		
	Sem	Após	$\Delta\%$	Sem	Após	$\Delta\%$	Sem	Após	$\Delta\%$	Sem	Após	$\Delta\%$
7S	0,02	-	-	8,20	-	-	1,07	-	-	0,02	-	-
7S/2PVA	0,06	0,22	267	9,10	10,10	11	2,39	18,09	657	0,32	1,02	219
7S/3PVA	0,14	0,39	179	14,00	22,00	57	2,89	31,66	996	1,06	5,62	430
7S/4PVA	0,24	0,43	79	7,29	10,30	41	6,36	22,78	258	0,75	2,27	203
7S/5PVA	0,38	0,62	63	13,30	31,20	135	4,73	17,00	259	2,29	12,21	433
7S/6PVA	0,46	0,96	109	16,80	22,10	32	7,21	11,27	56	4,59	11,74	156

Para se avaliar se o procedimento de neutralização alterou as propriedades mecânicas das espumas, os resultados obtidos para a mesma composição dos híbridos antes e após a neutralização foram testados estatisticamente. Para todas as propriedades conclui-se que o procedimento de neutralização em solução alcoólica de acetato de cálcio altera significativamente as propriedades mecânicas das espumas híbridas.

A análise da alteração das propriedades mecânicas das espumas em função da sua composição e do procedimento de neutralização utilizado não é trivial, uma vez que tais mudanças geram alterações na estrutura dos híbridos. O aumento do teor de PVA altera a porosidade e o tamanho de poros das espumas, assim como o procedimento de neutralização. Por isso, é difícil atribuir as alterações ocorridas a um fator isolado, o mais provável é que as mudanças nas propriedades mecânicas sejam devidas às variações na composição e na estrutura dos híbridos.

A fim de se avaliar o ganho em propriedades mecânicas das espumas híbridas nesse trabalho, os resultados foram comparados com a literatura, (Coelho, 2003; Jones, 2004, Pereira, 2005a e 2005b). Os vidros do sistema $SiO_2 - CaO - P_2O_5$ foram estudados por Coelho, que obteve espumas com porosidade da ordem de 80%, diâmetro médio de poros de 200 μm e resistência à compressão de aproximadamente 0,5 MPa. Jones estudou espumas sistema $SiO_2 - CaO$, obtendo porosidade na faixa de 60%, com diâmetro médio de poros de 110 μm e tensão máxima de 0,9MPa. As espumas híbridas do sistema vidro

(SiO_2 - CaO)/PVA foram estudados por Pereira, com porosidade de 80%, diâmetro médio de poros de 100 μm , tensão máxima de 0,5 MPa e tenacidade relativa de 0,6 MPa. No presente trabalho, as espumas apresentaram porosidade entre 60 e 75%, com diâmetros na faixa de 100-500 μm . Os resultados são promissores, uma vez que a tensão máxima e a tenacidade relativa variaram de 0,2 a 1,0 e 1,0 a 12 MPa, para composições das espumas com teores de 20 a 60% de PVA, respectivamente.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Foi possível obter espumas híbridas de vidro bioativo/PVA com teores de polímero de 20% a 60% m/m pelas rotas 1 e 3. As espumas obtidas pela rota 2 não apresentavam homogeneidade, impossibilitando sua produção. A rota 3 não se mostrou uma rota de síntese melhor em relação à rota 1, por resultar em amostras mais frágeis e com menores teores de cálcio, além do maior tempo de síntese. Conseqüentemente, a rota 3 foi descartada para a produção dos híbridos. A rota 2 foi então adotada como rota padrão para a síntese das espumas híbridas de vidro bioativo/PVA.

A secagem dos híbridos mostrou-se uma etapa crítica do processo, na qual ocorria grande contração do gel, reduzindo substancialmente o tamanho de poros das amostras e levando à formação de trincas durante o tratamento térmico. Outra dificuldade encontrada foi quando se fez necessário obter amostras totalmente secas para sua caracterização. O procedimento de secagem 2 foi adotado como padrão de secagem das espumas híbridas de vidro bioativo/PVA por apresentar teores de perda de água entre 68 e 92%, sem grandes contrações das amostras, entre 30 a 36%, possibilitando a produção de espumas com estrutura de poros pouco variável durante seu processamento.

A composição nominal dos híbridos até 40% de PVA está superestimada em relação à fração de PVA, e subestimada em relação à fração de vidro. É provável que tal diferença seja devida ao fato da reação sol-gel não ter sido completa, restando nos híbridos resíduos de silicatos não aderidos à rede. A composição estimada de vidro bioativo/PVA para as espumas obtidas com fração nominal de polímero de 20 a 60% foi, respectivamente, 67/33, 62/38, 56/44, 49/51 e 44/56.

Os híbridos produzidos apresentaram acidez elevada devido aos catalisadores adicionados durante o processamento. A solução alcoólica de acetato de cálcio se mostrou o processo de neutralização mais indicado por evitar a perda de cálcio (ao contrário, ocorre a incorporação do mesmo) e facilitar a secagem sem grandes contrações das amostras,

resultando em espumas com pH final de aproximadamente 7,0, e perda de PVA de 5 a 10%.

As espumas híbridas produzidas possuem tamanho de poros da ordem de 100-500 μ m com estrutura de poros interconectados, o que atende às condições para aplicação em engenharia de tecidos (diâmetros na faixa de 100 μ m). As espumas com maiores teores de PVA apresentavam menores tamanhos de poros e alteração da sua estrutura.

As porosidades total e aparente das espumas variam de nas faixas de 89-67% e 66-88%, respectivamente. Após a neutralização em solução alcoólica de acetato de cálcio, as espumas sofreram pequenas contrações, de 5 a 2%. Os valores de densidade verdadeira para os híbridos apresentam valores menores que os nominais, provavelmente porque a fração de vidro bioativo nas espumas é menor.

Os resultados obtidos dos ensaios de compressão mostram que o material sofreu alteração de seu comportamento mecânico à medida que foi alterada sua composição. Há uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas das espumas à medida que se aumentado o seu teor de PVA. A tensão máxima suportada pelo material aumentou de 0,06, amostras 7S/2PVA, para 0,46 MPa, amostras 7S/6PVA. A tenacidade relativa aumentou de 0,32 para 4,59 MPa/($\Delta l/l_0$), para as respectivas composições, esse aumento era esperado e está relacionado com a plasticidade do PVA.

As amostras que foram submetidas à neutralização com solução alcoólica de acetato de cálcio também foram avaliadas por ensaios de compressão, houve uma melhora significativa das propriedades mecânicas quando comparadas às amostras sem neutralização. A tensão máxima aumentou de 0,22, espumas 7S/2PVA, para 0,96 MPa, 7S/6PVA. A tenacidade relativa aumentou de 1,02 para 11,74 MPa/($\Delta l/l_0$), para as respectivas composições.

O aumento do teor de PVA e o procedimento de neutralização utilizado geraram mudanças na estrutura e na composição das espumas híbridas, resultando nas propriedades mecânicas observadas.

O grande desafio na produção de matrizes para tecido ósseo é compatibilizar propriedades que muitas vezes se opõem como módulo de elasticidade elevado com elevada porosidade e tenacidade. A resistência mecânica e o módulo de elasticidade de uma matriz ideal deveriam ser os mais próximos possíveis do tecido ósseo a ser substituído. Se o módulo de elasticidade da matriz for muito menor que o do tecido hospedeiro, sob uma solicitação mecânica específica essa matriz poderá sofrer fratura. Por outro lado, se a matriz possuir um módulo de elasticidade muito maior que o do osso, a carga poderá ser transmitida através da matriz, causando uma tensão de cisalhamento e reabsorção óssea ao invés de regeneração. A resistência mecânica do osso esponjoso varia entre 2 e 5 MPa e o módulo de elasticidade de 90 a 400 GPa, apresentando uma porosidade média de 75% (Athanasίου, 2000).

Na literatura, (Coelho, 2003; Jones, 2004, Pereira, 2005a e 2005b), espumas de sistemas bioativos foram obtidos com porosidades entre 60 e 80%, diâmetro médio de poros de 100 μ m, resistência à compressão de 0,5 a 0,9 MPa. e tenacidade de 0,6 MPa. No presente trabalho, as espumas apresentaram porosidade entre 60 e 75%, com diâmetros na faixa de 100-500 μ m. Os resultados são promissores, uma vez que a tensão máxima e a tenacidade relativa variaram de 0,2 a 1,0 e 1,0 a 12 MPa, para composições das espumas com teores de 20 a 60% de PVA, respectivamente.

Capítulo 7

**Referências
Bibliográficas**

7. Referências Bibliográficas

Alfaya, Antonio A. S.; Kubota, Lauro T.: A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, vol.25, nº5, p.835-841, 2002.

Anedda, A.; carbonaro, C.; Clemente, F.; Corda, L.; Corpino, R.; Ricci, P.: Surface hydroxyls in porous sílica: a raman spectroscopy study. *Materials Science and Engineering C*, vol.23, p.1069-1072, 2003.

Aranha, Isabele B.; Lucas, *Elizabete F.*: Chemical modification of poly(vinyl alcohol): evaluation of hydrophilic/lipophilic balance. *Polímeros*, vol.11, nº4, p.174-181, 2001.

Araújo, E.B.: Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol.20, nº3, p.359-362, 1998.

Atamas, N. A.; Yaremko, A. M.; Bulavin, L. A., Pogorelov, V. E.; Berki, S.; Latajka, Z.; Ratajczka, H; Abkowicz-Bienko, A.: Anharmonic interactions and Fermi resonance in the vibrational spectra of alcohols. *Journal of Molecular structure*, vol.605, p.187-198, 2002.

Athanasiou, K.A.; Zhu, P.E.; Lanctot, D.R.; Agrawal, C.M.; Wang, X.: Fundamentals of biomachanics in tissue engineering of bone. *Tissue Engineering*, vol.6, nº4, 2000.

Balamurugan, A.; Sockalingum, G.; Michel, J.; Fauré, J.; Banchet, V.; Wortham, L.; Bouthors, D.; Laurent-Maquin, D.; Balossier, G.: Synthesis and characterization of sol-gel derived bioactive glass for biomedical applications. *Materials Letters*, in press, 2006.

Björnström, J.; Martinelli, A.; Johnson, J.; Matic, A.; Panas, I.: Signature of a drying $\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ gel from Raman spectroscopy and quantum chemistry. *Chemical Physics Letters*, vol. 380, p.165-172, 2003.

Blunk, T.; Göpferich, A.: Biomimetic polymers: special issue. *Biomaterials*, vol.24, p.4335, 2003.

Boury, B.; Corriu R. J. P.: Auto-organisation of hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel process. *Chem. Commun.*, p.795–802, 2002.

Brinker, C. J.; Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., London, p.908, 1990.

Buckley, C.T.; O’Kelly, K.U.: *Topics in Bio-Mechanical Engineering*. Trinity Centre for Bioengineering & National Centre for Biomedical Engineering Science, Dublin, Ireland, p.147-166, 2004.

Cerruti, M.; Greenspan, D.; Powers, K.: Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass 45S5. *Biomaterials*, vol.26, p.1665-1674, 2005.

Chah, K.; Boizot, B.; Reynard, B.; Ghaleb, D.; Petite, G.: Micro-Raman and EPR studies of b-radiation damages in aluminosilicate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol.191, p.337-341, 2002.

Chen, J.; Zhahg, Y.; Du, G.; Hua, Z.; Zhu, Y.: Biodegradation of polyvinyl alcohol by a mixed microbial culture. *Enzyme and Microbial Technology*, article in press, 2006.

Chen, Q.; Miyaji, F.; Kokubo, T.; Nakamura, T.: Apatite formation on PDMS-modified CaO-SiO₂-TiO₂. *Biomaterials*, vol.20, p.1127-1132, 1999.

Solaro, R.; Chiellini, E.; Corti, A.: Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. *Polymers Adv. Technol.*, vol.8, n°873, 1999.

Chiodini, N.; Meirardi, F.; Morazzoni, F.; Paleari, A.; Scotti, R.; Spinolo, G.: Tin doped silica by sol-gel method: doping effects on the SiO₂ Raman spectrum. *Solid State Communications*, vol.109, p.145-150, 1999.

Coelho, M. B.: Desenvolvimento de metodologia para produção de matrizes tridimensionais porosas de vidro bioativo para aplicação em engenharia de tecidos. *Tese de doutorado*. Orientadora: M. M. Pereira, Universidade Federal de Minas Gerais, p.146, 2003.

Daniels, A. C.: *Polymers: Structure and Properties*. Technomic Publishing Company, Inc., p.107, 1989.

Dee, K.C.; Rueger, D.C.; Andersen, T.T.; Bizios, R.: Conditions which promote mineralization at the bone-implant interface: a model in vitro study. *Biomaterials*, vol.17, nº2, p.209-215, 1995.

Duverger, C.; Newdelec, J.; Benatsou, M.; Bouazaoui, M.; Capoen, B.; Ferrari, M.; Turrell, S.: Waveguide Raman spectroscopy: a non-destructive tool for the characterization of amorphous thin films. *Journal of Molecular Structure*, vol.480-481, p.169-178, 1999.

Gallardo, J.; Durán, A.; Martino, D.; Almeida, R. M.: Structure of inorganic and hybrid SiO₂ sol-gel coatings studied by variable incidence infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.298, p.219-225, 2002.

Gnado, J.; Dhamelincourt, P.; Pélégri, C.; Traisnel, M.; Mayot, A., M.: Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.208, p.247-258, 1996.

González, P.; Serra, J.; Liste, S.; Chiussi, B.; León, M.; Pérez-Amor.: Raman spectroscopic study of bioactive silica based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.320, p.92-99, 2003.

Handke, M.; Sitarz, M.; Rokita, M.; Galuskin, E.: Vibrational spectra of phosphate-silicate biomaterials. *Journal of Molecular Structure*, vol.651-653, p.39-54, 2003.

Harris, D. C.: *Análise Química Quantitativa*. LTC, 5ª edição, p.862, 2001.

He, Z. W.; Liu, X., Q.; Xu, D. Y.; Wang, Y. Y.: Characterization of an ultra-low k SiO₂ thin film prepared by molecular template. *Physica Scripta*, vol.73, p.384-388, 2006.

Hench, L. L.; Wilson, J.: An Introduction to Bioceramics. *Advanced Series in Ceramic*, vol.1, World Science, Singapore, p.386, 1993.

Hench, L. L.: Bioceramics. *Journal of American Ceramic Societ*, vol.81, n°7, p.1705-1728, 1998.

Hench, L. L.; Polak, J. M.: Third-generation biomedical materials. *Science*, vol.295, p.1014, 2002.

Hsiue, G. H.; Kuo, W. J.; Huang, Y. P.; Jeng, R. J.: Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO₂ nanocomposites. *Polymers*, vol.41, p.2813-2825, 2000.

Innocenzi, P.: Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.316, p.309-319, 2003.

Jones, J. R.; Ehrenfried, L. M.; Hench, L. L.: Optimising the strength of macroporous bioactive glass scaffolds. *Key Engineering Materials*, vol.254-256, p.981-984, 2004.

José, N. M.; Prado, L. A. S. A.: Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, vol.28, n°2, 2005.

Junqueira, L. C.; Carneiro, J.: *Histologia Básica*, 3ªed., Guanabara Koogan, p. 482, 1974

Kawachi, E. Y.; Bertran, C. A.; Reis, R. R.; et al.: Bioceramics: tendencies and perspectives of an interdisciplinary area. *Química Nova*, vol.23, n°4, p.518-522, 2000.

Kamitsos, E.; Patsis, A.; Kordas, G.: Infrared-reflectance spectra of heat treated, sol-gel derived silica. *Physical Review B*, vol.48, n°17, p.12499-12505, 1993.

Keller, D. E.; Visser, T.; Soulimani, F.; Koningsberger, D. C.; Weckhuysen, B., M.: Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: a combine IR, Raman, UV-vis and EXAFS study. *Vibrational Spectroscopy*, article in press, 2006.

Kepinski, L.; Maczka, M.; Drozd, M.: Formation and characterization of Lu silicate nanoparticles in amorphous SiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, article in press, 2006.

Kestenbach, H. J.; Filho, V. J. B.: *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 1994.

Kinowski, C.; Bouazaoui, M.; Bechara, R.; Hench, L.; Nedelec, J.; Turrell, S.: Kinetics of densification of porous silica gels: a structural and textural study. *Journal of Non-crystalline Solids*, vol.291, p.143-152, 2001.

Lama, E. A. D.; Kihara, Y.: *Biocerâmicas. Fundamentos de Mineralogia Aplicada*, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, p.6, 2003.

Langer, R.; Tirrell, D. A.: Designing materials for biology and medicine. *Nature*, vol.248, 2004.

Lanza, P.R.; Langer, R. L.; Chick, W.: *Principles of Tissue Engineering*. Texas: R.G. Landes and Academic Press, p. 810, 1997.

LeBlanc, R. J.; Chu, W.; Williams, C. T.: Surface Raman characterization of cinchonidine-modified platinum in ethanol: effects of liquid-phase concentration and co-adsorbed hydrogen. *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, vol.212, p.277-289, 2004.

Lenza, R. F. S.; Jones, J. R.; Vasconcelos, W. L.; Hench, L. L.: Surface-modified 3d scaffolds for tissue engineering. *Journal Mat. S-M. M.*, vol.13, p.837-842, 2002.

Li, Y. S.; Vecchio, N. E.; Wang, Y.; McNutt, C.: Vibrational spectra of metals treated with allyltrimethoxysilane sol-gel and self-assembled monolayer of allyltrimethoxysilane. *Spectrochimica Acta Part A*, article in press, 2006.

Liao, S. S.; Cui, F. Z.; Y. Zhu: *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. vol. 19, p. 117, 2004.

Lima, P. T.; Bertran, C. A.; Thim, G. P.: Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, vol.21, nº5, p.608-613, 1998.

Lowell, S.; Shields, J. E.: *Power surface area and porosity*. 3rd edition, Delft University of Technology, The Netherlands, 1998.

Lukito, D.; Xue, J.M.; Wang, J.: In Vitro Bioactive Assessment of 70 (wt)% SiO₂-30(wt)% CaO Bioactive glasses in simulated body fluid. *Materials Letters*, vol.59, p.3267-3271, 2005.

Makreski, P.; Jovanovski, G.; Gajovic, A.: Minerals from Macedonia XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles. *Vibrational Spectroscopy*, vol.40, p.98-109, 2006.

Mansur, H. S.; Oréfice, R. L.; Mansur, A. A. P.: Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, vol.45, p.7193-7202, 2004.

Marino, I.; Lottici, P.; Bersani, D.; Raschellà, R.; Lorenzi, A.; Montenero, A.: Micro-Raman monitoring of solvent-free TEOS hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, p. 495-498, 2005.

McKeown, D.; Muller, I.; Gan, H.; Pegg, I.; Kendziora, C.: Raman studies of sulfur in borosilicate waste glasses: sulfate environments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.288, p.191-199, 2001.

Mendes, L. S.; Oliveira, F. C.; Suarez, P. A.; Ribim, J. C.: Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries. *Analytical Chimica Acta*, vol.493, p.219-231, 2003.

Mikos, A. G.; Temenoff, J. S.: Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering. *EJB Electronic Journal of Biotechnology*, vol.3, nº.2, 2000.

Mondrágón, M. A.; Castaño, V. M.; Garcia, M.; Téllez, S.: Vibrational analysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and spectroscopic studies on the formation of glasses via sílica gels. *Vibrational spectroscopy*, vol.9, p.293-304, 1995.

Montgomery, D. C.; Runger, G. C.: *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2ª edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2003.

Nayar, S.; Sinhá, A.: System evolution of porous hydroxiapatite-poly(vinyl alcohol)-gelatin composite. *Colloids and Surface*, vol. 35, p.29-32, 2004.

Nedelec, J.; Hench, L.: Ab initio molecular orbital calculations on silica rings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.255, p.163-170, 1999.

Nedelec, J.; Hench, L.: Effect of basis set and of electronic correlation on ab ignition calculations on silica rings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.277, p.106-113, 2000.

Neuville, D.: Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. *Chemical Geology*, vol.229, p.28-41, 2006.

Notingher, I.; Boccaccini, A.; Jones, J.; Maquet, V.; Hench, L.: Applications of Raman microspectroscopy to the characterization of bioactive materials. *Materials Characterization*, vol.49, p.255-260, 2003.

Oki, A.; Qiu, X.; Alawode, O.; Foly, B.: Synthesis of organic-inorganic hybrid composite and its thermal conversion to porous bioative glass monolith. *Materials Letters*, article in press, 2006.

Oubaha, M.; Smaïhi, M.; Etienne, P.; Coudray, P.; Moreau, Y.: Spectroscopic characterization of intrinsic losses in an organic-inorganic hybrid waveguide synthesized by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.318, p. 305-313, 2003.

Panitz, J.; Wokaun, A.: Characterization of the sol-gel process using Raman spectroscopy organically modified silica gels prepared via the formic acid-alkoxide route. *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 9, p. 251-263, 1997.

Peitl, O.; Oréface, R. L.; Hench, L. L.; Brennan, A. B.: Effect of the crystallization of bioactive glass reinforcing agents on the mechanical properties of polymer composites. *Materials Science and Engineering A*, vol.372, p.245-251, 2004.

Pereira, M. M.; Hench, L. L.: Mechanism of hydroxyapatite formation on porous gel-silica substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol.7, p. 59-68, 1996.

Pereira, M. M.; Oréface, R. L.; Mansur, H. S.; *et al.*: Preparation and biocompatibility of poly (methyl methacrylate) reinforced with bioactive particles. *Mat. Res.*, vol.6, nº3, p.311-315, 2003.

Pereira, M. M.; Nazhat, N. N.; Jones, J. R.; Hench, L. L.: Cytotoxicity evaluation of bioactive glass-polyvinyl alcohol hybrid foams prepared by the sol-gel method. *Key Engineering Materials*, vols. 589-592, p. 284-286, 2005 a.

Pereira, M. M.; Jones, J. R.; Hench, L. L.: Bioactive glass and hybrid scaffolds prepared by sol-gel method for bone tissue engineering. *Advances in applied ceramics*, vol.35, p.104, 2005 b.

Pettinari, C.; Santini, C.: IR and Raman spectroscopy of inorganic, coordination and organometallic compounds. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Ed. London, J.vol.1, parte.2, Academic Press, London, p.1021-1034, 2000.

Poe, B.; Romano, C.; Henderson, G.: Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.341, p.162-169, 2004.

Ramakrishna, S.; Mayer, J.; Wintermantel, E.; Leong, K. W.: Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science Technology*, vol.61, p.1189-1224, 2000.

Ratner, B.D.; Hoffman, A.S.; Schoen F. J.; Lemons, J. E.: *An introduction to materials in medicine*. Academic Press, San Diego, p.483, 1996.

Regí, M. V.; Salinas, A. J.; Castellanos, J. R.: Nanostructure of bioactive sol-gel glasses and organic-inorganic hybrids. *Chem. Mater.*, vol.17, nº7, p.1875-1879, 2005.

Robbe, O.; Woznica, K.; Berrier, E.; Ehrhart, G.; Capon, B.; Bouazaoui, M.; Turrell, S.: Raman spectroscopy investigations on the kinetics of gelation and desiccation of Cd²⁺ and Pb²⁺ doped silica glasses under basic conditions. *Thin Solid Films*, vol. 515, p.73-79, 2006.

Robinet, L.; Coupry, C.; eremin, K.; Hall, C.: Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.37, p.1278-1286, 2006.

Rodella, Cristiane B.; Nunes, Luis A. O.; Saeki, Margarida J. et al.: Caracterização textural e estrutural de V₂O₅/TiO₂ obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. *Quím. Nova*, vol.25, nº2, p.209-213, abr./maio 2002.

Rogero, S. O.; Lugao, A. B.; Ikeda, Tamiko, I. et al.: Teste in vitro de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. *Mat. Res.*, vol.6, nº3, p.317-320, 2003.

Rokita, M.; Mozgawa, W.; Handke, M.: The influence of Na⁺ and Ca²⁺ ions on the SiO₂-AlPO₄ materials structure – IR and Raman studies. *Journal of Molecular Structure*, vol.596, p.171-178, 2001.

Roma, G.; Limoge, Y.; Martin-Samos, L.: Aspects of point defects energetics and diffusion in SiO₂ from first principles simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol.250, p.54-56, 2006.

Ruiz, F.; Martínez, J.; Hernández, G.: A simple model to analyze vibrationally decoupled modes on SiO₂ glasses. *Journal of Molecular Structure*, vol.641, p.243-250, 2002.

Sassi, Z.; Bureau, J.: Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). *Vibrational Spectroscopy*, vol.28, p.251-262, 2002.

Schmedlen, R. H.; Masters, K. S.; West, J. L.: Photocrosslinkable polyvinyl alcohol hydrogels that can be modified with cell adhesion peptides for use in tissue engineering. *Biomaterials*, vol.23, p.4325-4332, 2002.

Shao, C.; Kim, H.; Gong, J.; Lee, D.: A novel method for making silica nanofibres by using electrospun fiber of poly(vinyl alcohol)/silica composite as precursor. *Nanotechnology*, vol.13, p.635-637, 2002.

Shimoda, K.; Miyamoto, H.; Kikuchi, M.; Kusaba, K.; Okuno, M.: Structural evolutions of CaSiO₃ and CaMgSi₂O₆ metasilicate glasses by static compression. *Chemical Geology*, vol.222, p.83-93, 2005.

Sitarz, M.; Handke, M.; Mozgawa, W.: Identification of silicoxygen rings in SiO₂ based on IR spectra. *Spectrochimica Acta Part A*, vol.56, p.1819-1823, 2000.

Sitarz, M.; Handke, M.; Mozgawa, W.: FTIR studies of the cyclosilicate-like structures. *Journal of Molecular Structure*, vol.596, p.185-189, 2001.

-

Skoog, D. A.; Leary, J. J.: *Principles of Instrumental Analysis*. New York, Saunders Brace College Publish, p.252-295, 1992.

Smallwood, A.; Thomas, P.; Ray, A.: Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, vol.53, p.2341-2345, 1997.

Soares, G. A.: Biomateriais. *Fórum de Biotecnologia Biomateriais*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Souza, S. A.: *Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos*. Edgar Blücher, 5ªEdição, p. 304, 1982.

Stopar, J.; Lucey, P.; sharma, S.; Misra, A.; Taylor, G.; Hubble, H.: Raman efficiencies of natural rocks and minerals: performance of a remote Raman system for planetary exploration at a distance of 10 metres. *Spectrochimica Acta Part A*, vol.61, p.2315-2323, 2005.

Takemoto, K. T.; Inaki, Y.; Ottenbrite, R. M.: *Funcional Monomers and Polymers*. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, p. 555, 1987.

Vandenabeele, P.; Wehling, B.; Moens, L.; Edwards, H.; Reu, M.; Hooydonk, G.: Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analysis Chimica Acta*, vol.407, p.261-274, 2000.

Varshneya, A. K.; *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, Inc., London, p.570, 1994 .

Vasconcelos, V. L.; Pereira, A. P. V.; Oréface, R. L.: Novos Biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. *Polímeros*, vol.9, nº4, p.104-109, 1999.

Woodfield, T.: Research Fellow. *Center for Bioengineering*, <http://www.bioengineering.canterbury.ac.nz/seminar_info/seminars.shtml>, em 2 de novembro, 2005.

Xu, Y.; Li, Z.; Fan, W.; Wu, D.; Sun, Y.; Rong, L.; Dong, B.: Density fluctuation in silica-PVA hybrid gels determined by small-angle X-ray scattering. *Applied Surface Science*, vol.225, p.116-123, 2004.

Xynos, D.; Edgar, A. J.; Buttery, L. D. K.; Hench, L. L.; Polak, J. M.: *J. Biomed. Mater.*2001.

Yan, H.; Zhang, K.; Blanford, C. F.; Francis, L. F.; Stein, A.: In vitro hydroxycarbonate apatite mineralization of CaO-SiO₂ sol-gel glasses with 3-D ordered macroporous structure. *Chem. Mater.*, vol.13, p.1374-1382, 2001.

Yang, Y.; Li, W.; Yu, L.; Sun, X.; Xu, L.; Hou, L.: Novel infrared detector. *Infrared Physics and Technology*, n°38, p.9-12, 1997.

Yuan, P.; Wu, D.; He, H.; Lin, Z.: The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combine IR and Raman study. *Applied surface Science*, vol.227, p.30-39, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)