

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

DIOGO MAIA MOREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E SECAGEM DE VIDRO BIOATIVO/PVA E VIDRO
BIOATIVO/PVA/GLUTARALDEÍDO

BELO HORIZONTE

2013

DIOGO MAIA MOREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E SECAGEM DE VIDRO BIOATIVO/PVA E VIDRO
BIOATIVO/PVA/GLUTARALDEÍDO

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

Orientador: Hermes de Souza Costa

BELO HORIZONTE

2013

DIOGO MAIA MOREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E SECAGEM DE VIDRO BIOATIVO/PVA E VIDRO
BIOATIVO/PVA/GLUTARALDEÍDO

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

Aprovado em ____ de _____ de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hermes de Souza Costa - Orientador

Prof. Dr. Ezequiel Souza Costa Junior

Profa. Ma. Karina Silva Campos

Prof. Dr. Wanderlei Ferreira de Freitas

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Hermes de Souza Costa pelo constante apoio, paciência nas explicações e boa vontade durante todo o semestre.

A todos os professores que contribuíram de forma direta em minha instrução para a realização de um trabalho que abrange diversas áreas da engenharia de materiais.

Aos companheiros de laboratório que sempre me ajudaram com palavras de estímulo e dividiram experiências boas e ruins.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais pela disponibilidade e prontidão para a realização os ensaios.

RESUMO

O constante avanço na medicina ortopédica, nas últimas décadas, garantiu um avanço na recuperação de fraturas ósseas e, aliados aos novos procedimentos, os materiais utilizados sofreram grande modificação, tanto de forma quanto de constituintes possibilitando melhor recuperação dos pacientes. A utilização de barras de fixação formada a partir de materiais compósitos tem maior desempenho em relação a pinos, uma vez que possibilitam maior vascularização do periósteo, evitando a necrose e crescimento heterogêneo na área de contato, além de evitar reabsorção óssea devido às pressões excessivas produzidas pelos pontos de apoio. Essa reabsorção pode levar a quadros locais de baixa densidade óssea e tornar a região frágil e susceptível à nova fratura, portanto a placa de fixação diminuiria os esforços sobre o tecido e, com suas propriedades biológicas, culminar na formação de osso lamelar totalmente reparado, sem a formação de cicatrizes. A fim de estimular a integração e crescimento ósseo, foi utilizada uma fração cerâmica porosa bioativa (BaG) e uma porção polimérica de poliálcool vinílico (PVA) nas seguintes quantidades p/p 100% BaG, 70%BaG-30%PVA, 30%BaG-70%PVA e 100% PVA de forma que os esforços sejam respondidos pelo polímero e a frágil fração cerâmica tenha função biológica. Além disso, foi analisada uma amostra de Vidro Bioativo/PVA/Glutaraldeído como comparativo para demonstrar o efeito da reticulação no processo de secagem e queima.

Palavras-chave: fratura óssea. materiais compósitos. secagem. vidro bioativo (BaG). poliálcool vinílico (PVA). Glutaraldeído (GA)

ABSTRACT

The constant advancement in orthopedic medicine in the last decades, assured an advance in the recovery of bone fractures, and allied to the new procedures, the materials used have undergone a major change, both in shape and constituents enabling better patient recovery. The use of clamping bars made of composite materials has increased performance relative to pin because they enable greater periosteal vascularity, avoiding necrosis and heterogeneous growth on the contact area and avoids bone reabsorption due to excessive pressure produced the points of support. This reabsorption can lead to local areas of low bone density and make the region brittle and susceptible to a new fracture, so this new shape would reduce stress on the tissue, and to their biological properties, lead to the formation of lamellar bone fully, repaired without scar formation. In order to stimulate bone growth and integration, we used a ceramic porous bioactive fraction (BaG) and a portion of polymer polyvinyl alcohol (PVA) in the following quantities w/w BaG 100%, 70%BaG-30%PVA, 30%BAG-70%PVA and 100% PVA so the stress is endured by the polymer and the fragile ceramic fraction has biological function. A sample of BaG/PVA/GA was analyzed to compare the effect of crosslinking in the drying and firing.

Keywords: bone fracture. composite materials. drying. Bioactive Glass (BaG). polyvinyl alcohol(PVA). Glutaraldehyde (GA)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVO	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Tecido ósseo.....	12
3.2 Modelos de reparação	14
3.3 Biovidros.....	16
3.4 Alcool Polivinílico (PVA).....	19
3.5 Híbridos PVA/BaG.....	21
3.6 Caracterização de materiais	22
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 Preparação PVA.....	26
4.2 Preparação BaG.....	27
4.3 Híbridos	27
4.4 Caracterização.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6 CONCLUSÃO.....	41
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Esquema representativo de matriz, canalículos e lamelas	12
Figura 3.2 - Representação da parede da diáfise de ossos longos	13
Figura 3.3 - Processo de ossificação intramembranoso.....	14
Figura 3.4 - Processo de ossificação endocondral	15
Figura 3.5 - Etapas da reparação óssea.....	16
Figura 3.6 - Rede MOn formada por policondensação	18
Figura 3.7 - Índice de Bioatividade conforme composição em peso de vidros bioativos e biocerâmicas	19
Figura 3.10 - Estrutura básica do MEV	23
Figura 3.11- Resultado da interação feixe/amostra.	23
Figura 3.12 - Canhão de elétrons do MEV Shimadzu.	24
Figura 3.13 - Princípio de funcionamento do FRX	25
Figura 3.14 - Equipamento básico para FRX	25
Figura 4.1 - Apresentação geral do processo e sequencia adotada.....	26
Figura 5.3 - Amostra 30/70% BaG/PVA não sinterizadas (A) e sinterizadas (B).....	32
Figura 5.4 - Amostra 100% PVA	33
Figura 5.6 - Amostra BaG não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B).....	34
Figura 5.7 - Amostra 70/30% BaG/PVA não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)	34
Figura 5.8 - Amostra 70/30% BaG/PVA sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B).....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Porcentagem em peso dos elementos do BaG não sinterizado	38
Tabela 5.2 - Porcentagem em peso dos elementos das amostras 70/30% BaG/PVA.....	38
Tabela 5.3 - Porcentagem em peso dos elementos das amostra 30/70% BaG/PVA.....	39
Tabela 5.4 - Porcentagem em peso dos elementos do PVA não sinterizado.....	39
Tabela 5.5 - Porcentagem em peso dos elementos do BaG/PVA/GA sinterizado	39

1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais primórdios, o homem vem utilizando materiais para substituir, reparar ou potencializar funções, tecidos ou órgãos de forma a aumentar a longevidade ou melhorar a qualidade de vida. Tem-se evidências da utilização de próteses rudimentares desde 600 AC em múmias.

Em uma fase inicial, o uso desses materiais pouco levava em conta características de biocompatibilidade e priorizavam sua função mecânica, dessa forma havia muitos problemas de ordem imunológica. Em seguida houve a procura de materiais de melhor aceitação biológica como enxertos e transplantes, mas devido suas limitações, a procura por melhores substitutos levou ao desenvolvimento de tecnologias sintéticas, mimetizadoras de estruturas orgânicas (GUASTALDI, 2011).

Com o aumento da longevidade, o desempenho da estrutura óssea decaiu com o aumento demasiado da desmineralização e da porosidade. Surgem problemas devido a fraturas sofridas com o impacto que se tornam crônicos com a dificuldade de reparação devido à idade avançada ou região do corpo.

Nos últimos anos, busca-se boa relação entre as respostas adequadas no sistema orgânico do hospedeiro e funções desempenhadas, dessa forma o equilíbrio biocompatibilidade / biofuncionalidade tem sido estudado para novas aplicações de materiais. O grande desafio é conseguir substituir, por meio de dispositivos, os tecidos vivos cujas propriedades são resultado de milhões de anos de otimização evolutiva. Além disso, o controle da interface biomateriais-tecido tem representado um grande problema, uma vez que a diferença de propriedades físicas em um conjunto de elementos que desempenham uma função é grande. Considerando um substituto para um dente natural, tem-se em contato uma estrutura de 100 a 140 MPa de resistência a flexão em contato com o tecido gengival, acarretando uma diferença de 10^3 módulo de elasticidade (ORÉFICE, 2006).

Embora sejam grandes as dificuldades, as funções conseguidas até então são diversas: biomateriais protéticos têm função de substituir porções do corpo ou órgão; funções diagnósticas para a determinação de anomalias; terapêuticas para otimizar a cicatrização e o tratamento e, por último funções de armazenamento com liberação controlada de fármacos.

Dentre essas funções, os protéticos foram os que mais utilizaram uma diferente gama de materiais para sua formulação. Inicialmente esculpido em madeira, esses elementos foram passando por evoluções e possuindo composição metálica, cerâmica e polimérica, cada tipo de material apresenta vantagens e desvantagens que vetam ou não, sua utilização como biomateriais.

As próteses metálicas possuem, em geral, alta resistência mecânica, por isso foram inicialmente utilizadas em substituição ao osso. Mas sua elevada dureza em contato com a interface tecido-material pode gerar esforços prejudiciais além de haver resposta imunológica não muito favorável. O material cerâmico contorna esses problemas de biocompatibilidade, mas possuem resistência à tração inferior aos metálicos, e considerando os sistemas humanos que possuem esforços em diversas direções, sua aplicação fica limitada. Os poliméricos não orientados são ótimos para desempenho de funções mecânicas devido à ampla possibilidade de alterações de propriedades durante o processamento e, assim como os cerâmicos, possuem boa compatibilidade.

Para aliar as características fortes de cada tipo de material, os compósitos surgem como alternativa em aplicações biomédicas. Elementos de reparação óssea formulados através de cerâmicas bioativas e polímeros biodegradáveis garantem boa osteointegração e suficiente resistência mecânica que diminui com a queda dos esforços solicitados.

Pinos metálicos de fixação produzem esforços mecânicos concentrados que acabam diminuindo a capacidade de recuperação do tecido, entretanto a utilização de placas ou blocos promove a distribuição desses esforços e aumenta o conforto dos pacientes. (FOUAD, 2010)

Este trabalho tem como objetivo a síntese, secagem e queima de blocos de vidro bioativo (BaG) como matriz porosa aliada ao poliálcool vinílico (PVA) em diversas composições PVA/BaG.

2 OBJETIVO

Produzir um material compósito de BaG e PVA com características morfológicas, químicas e mecânicas que lhe garantam boa aplicação na reparação óssea. Em detalhes, tem-se como objetivos específicos:

- Fabricar compostos 70/30 PVA/BaG em blocos porosos.
- Analisar a porosidade superficial e sua distribuição nas peças por meio de MEV.
- Analisar quimicamente o material queimado utilizando FRX.
- Analisar os parâmetros do processo de secagem e queima dos blocos em relação à porosidade, o surgimento de trincas e à retração do material.
- Comparação dos resultados com uma amostra de com GA para avaliar a influência da reticulação no material.

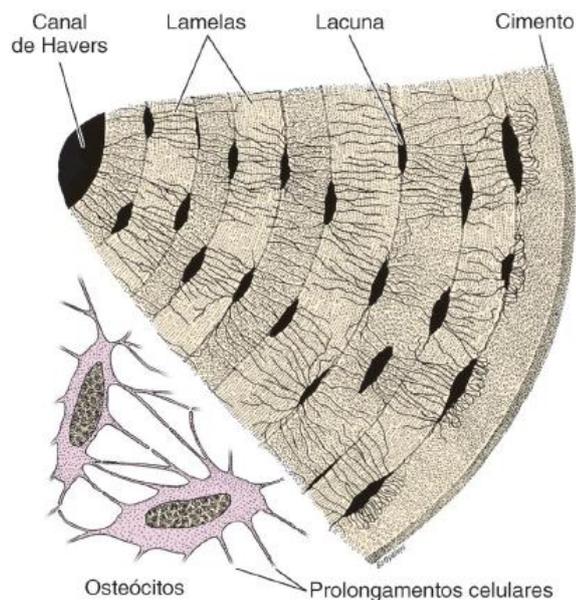
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tecido ósseo

O tecido ósseo é o principal constituinte do esqueleto e tem diversas funções como suporte para tecidos moles, proteção de órgãos vitais, envolve a medula produtora de células do sangue e ainda funciona como sistema de alavancas juntamente com os músculos, garantindo o movimento do corpo. É responsável pelo balanço de cálcio, fosfato e outros íons através da deposição e liberação controlada, mediada pela calcitocina e paratormônio, respectivamente, além de absorver parte de toxinas e metais pesados, diminuindo seus efeitos maléficos ao organismo. (JUNQUEIRA, 2008).

Esse tecido é uma especialização do conjuntivo formado por células e matriz óssea, que ocupa o lugar do material extracelular aquoso encontrado em tecidos menos rígidos. A matriz calcificada do osso não permite a difusão de substâncias como nos outros tecidos, portanto essa função é feita entre os canaliculos que existem nas lamelas, conforme exemplificado na figura 3.1. Essas estruturas são preenchidas por projeções dos osteócitos, células enclausuradas em lacunas, que são nada mais que células osteoblásticas que, depois de secretarem a matriz orgânica, foram presos por mineralização. Existem ainda células gigantes e multinucleadas chamadas osteoclastos que fazem a reabsorção da matriz óssea, participando do processo de remodelação óssea (JUNQUEIRA, 2008).

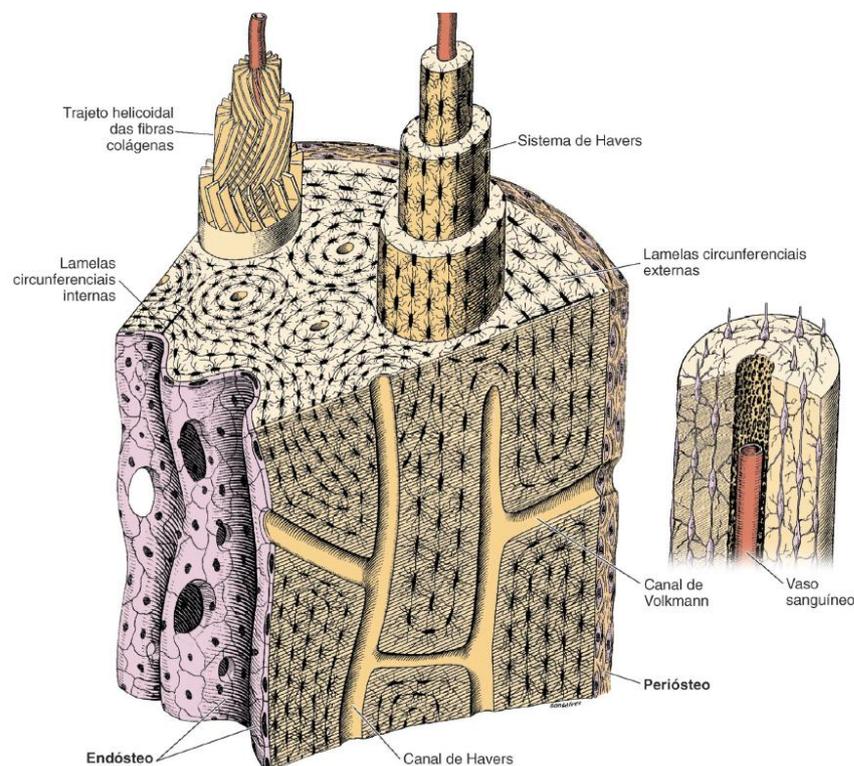
Figura 3.1 - Esquema representativo de matriz, canaliculos e lamelas



A porção inorgânica da matriz possui grande quantidade de íons de fosfato e cálcio que formam cristais que, em estudos de difração de raios X, podem ter a estrutura da hidroxiapatita com a composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esses cristais estão sempre circundados de água na poção superficial, formando a capa de hidratação, que facilita a troca de íons entre o cristal e o líquido intersticial. A parte orgânica é formada, principalmente, por colágeno tipo I, mas possui também uma pequena quantidade de proteoglicanos e glicoproteínas, que têm participação na mineralização da matriz. Essa associação de fibras e hidroxiapatita que garantem a rigidez do tecido e analogamente ao material compósito estudado, as fibras garantem flexibilidade ao osso assim como o PVA e os cristais e glicoproteínas fornecem dureza e sinalização química, assim como o BaG (JUNQUEIRA, 2008).

Histologicamente pode-se dividir os ossos em imaturo ou primário; ou maduro, secundário ou lamelar. Ambos possuem a mesma composição, mas o imaturo é o primeiro a surgir e possui fibras colágenas sem orientação e menos minerais, uma vez que está em desenvolvimento, também possui mais osteócitos. Com a maturação do osso, o primário vai sendo substituído pelo secundário que é organizado em lamelas concêntricas devido à orientação das fibras e maior mineralização conforme a figura 3.2.

Figura 3.2 - Representação da parede da diáfise de ossos longos

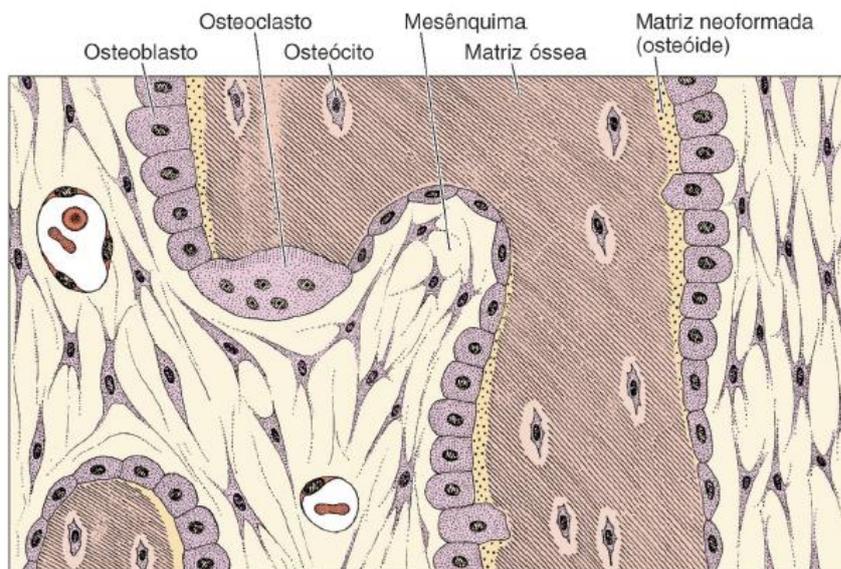


Fonte: JUNQUEIRA, 2008

3.2 Modelos de reparação

Existem dois tipos de formação do tecido ósseo: o intramembranoso e o endocondral. A ossificação intramembranosa inicia nas membranas do conjuntivo, onde células mesenquimais se diferenciam em osteoblastos e secretam a matriz não mineralizada. Em seguida ocorre mineralização e englobamento dos osteócitos em diversos pontos, garantindo um aspecto esponjoso ao osso, todo o processo está demonstrado na figura 3.3. Esses locais de menor densidade são importantes para o crescimento de vasos sanguíneos que darão origem à medula. (JUNQUEIRA, 2008).

Figura 3.3 - Processo de ossificação intramembranosa

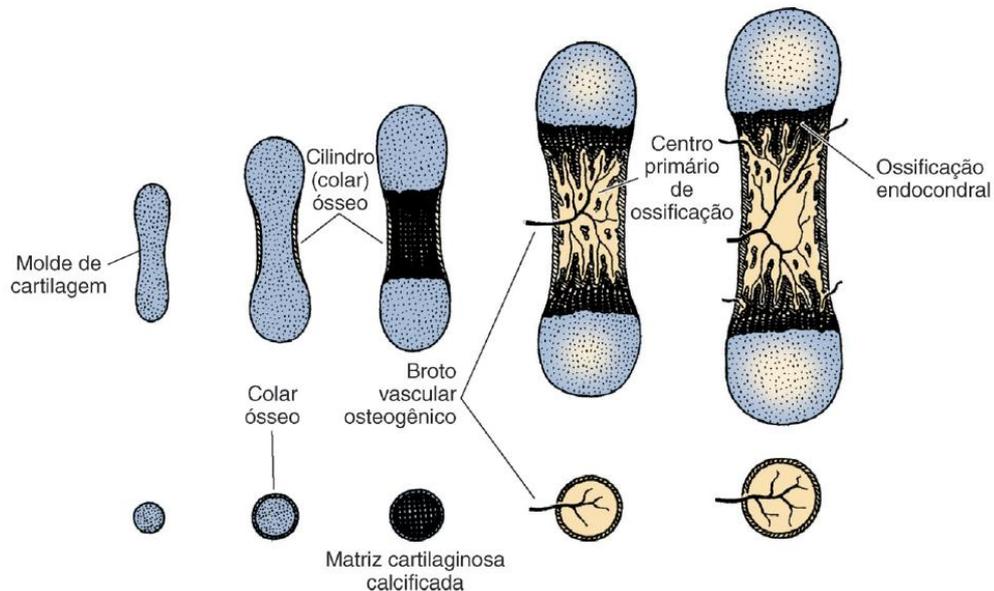


Fonte: JUNQUEIRA, 2008

A ossificação endocondral se dá a partir de um molde de cartilagem hialina, de formato semelhante ao osso final, produzida pelos condrócitos. Essas células vão hipertrofiando e reduzindo a matriz cartilaginosa enquanto ocorre a mineralização, terminando com a morte destas por apoptose. Em seguida, as regiões onde haviam condrócitos são colonizadas por células osteogênicas e capilares sanguíneos que acabam por depositar matriz óssea nos restantes de cartilagem. O processo de ossificação endocondral é demonstrado na figura 3.4.

À medida que o osso amadurece, assim como quando são danificados, vão surgindo centros de ossificação primários e secundários que são regiões sucessivas de depósito de matriz óssea visíveis em exames de raios X devido à mineralização diferenciada entre eles.

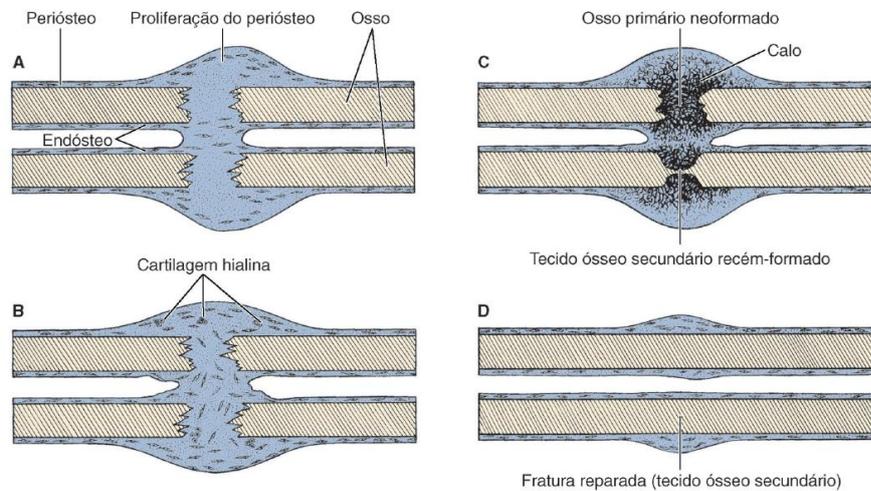
Figura 3.4 - Processo de ossificação endocondral



Fonte: JUNQUEIRA, 2008

O crescimento e reparação do osso se dão por absorção e deposição da matriz em velocidades e regiões diferentes guiadas por fatores químicos e físicos. Esforços de compressão tendem a aumentar a atividade osteoclástica, decompondo a matriz, enquanto os esforços de tração promovem o crescimento por atividade osteoblástica. Como o osso é um órgão dinâmico, que está em constante atividade, esses processos de deposição e absorção nunca param, mas têm suas velocidades alteradas, de forma que muitas doenças podem surgir em decorrência dessa variação natural que pode ser estimulada pelas atividades e modo de vida humanos (RATNER, 2004).

Em casos de lesões com fratura óssea, os tecidos ósseos próximos iniciam intensa proliferação a fim de gerar células osteoprogenitoras que penetram entre as extremidades rompidas. Nessa região ocorre tanto ossificação endocondral quanto intramembranosa de forma que haja reparação do osso e formação do calo ósseo como tecido primário mostrado na figura 3.5. O retorno às atividades normais gera esforços de compressão e tração devido ao movimento e tensões exercidas pelos músculos e acabam por modelar o calo. A deposição de matriz e mineralização formam o osso secundário (JUNQUEIRA, 2008).

Figura 3.5 - Etapas da reparação óssea

Fonte: JUNQUEIRA, 2008

3.3 Biovidros

Materiais cerâmicos são, geralmente, duros e frágeis com altas temperaturas de fusão e boa estabilidade química, mas suas aplicações como biomateriais de implante se deve às propriedades de resposta biológica. Para a aplicação de materiais cerâmicos na área biomédica, há o requisito de alta pureza e controle granulométrico, conseguidos pelo beneficiamento das matérias primas. (ORÉFICE, 2006)

Independente da aplicação, sua fabricação convencional envolve duas vias a preparação da mistura, que deve possuir relativa pureza para evitar perda de propriedades e anisotropia. Desde ponto em diante pode-se seguir a fusão para que se realize uma conformação viscosa ou a modelagem da peça e formação do corpo verde que deve ser secado e culmina em um tratamento térmico de queima ou sinterização para reunião química dos elementos e união dos grãos podendo ou não seguir para uma etapa de tratamento superficial mecânico ou químico.

A secagem é um processo para a retirada da água livre e a fisicamente adsorvida por meio da elevação da temperatura do gás ambiente fazendo com que o líquido evapore. É importante que se tenha uma taxa controlada do aquecimento e da umidade, pois mesmo antes da sinterização a eliminação dessa água pode gerar trincas e distorções na peça.

A queima garante à peça rigidez e resistência à compressão com a sinterização e o consequente aumento da massa específica por três estágios. No estágio inicial, as partículas se

rearranjam por leve movimento ou rotação aumentando os pontos de contato entre elas e iniciam a formação do pescoço nestas regiões onde o transporte de massa pode ocorrer e a energia superficial é mais alta. O segundo estágio se caracteriza pela diminuição da porosidade a aproximação do centro das partículas até quando os poros tornam-se isolados uns dos outros. Por último, a porosidade diminui ainda mais pela difusão de lacunas pelo contorno de grão e, assim como em materiais metálicos, há o crescimento de grão que também auxilia nesse processo. (RICHERSON, 2005)

As cerâmicas mais estudadas para aplicações biomédicas são os vidros ou vitrocerâmicas bioativas, que são capazes de interagir mais fortemente com os tecidos vivos. Eles são projetados para que haja reações controladas em sua superfície e isso garante uma boa propriedade osteoindutora, principalmente devido às composições que contém CaO, P₂O₅ e Na₂O além da sílica.

Desde seu implante, até a consolidação da interface, há a formação de grupos silanol (Si-OH), perda de sílica solúvel (Si(OH)₄) seguida de policondensação dos grupos silanol para a formação de um gel e formação de fosfato de cálcio amorfo, terminando na cristalização da camada de hidroxiapatita carbonatada (HCA). Estes eventos induzem eventos celulares de adsorção de fatores de crescimento e células com diferenciação, ação de macrófagos e geração da matriz óssea cristalizada, esse conjunto leva ao crescimento do osso (ORÉFICE, 2006).

A obtenção destes vidros segue rotas sol-gel nas quais há a transformação da suspensão coloidal em gel por meio da hidrólise e condensação controlada de precursores alcóxidos metálicos. Na segunda via ocorre o processo de formação de uma rede inorgânica obtida por substâncias como o tetraetilortossilicato Si(OC₂H₅)₄, que recebe normalmente a sigla TEOS, seguida de hidrólise, geleificação e tratamento térmico (ANDRADE, 2005).

A primeira reação é de troca de grupos do TEOS por íons de hidrogênio da solução por hidrólise. Essa etapa pode ocorrer com a troca parcial ou total dos grupos O-R como exemplificado respectivamente, dependendo do teor de água disponível (MENEZES, 2007)

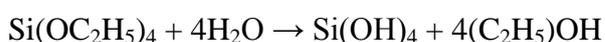
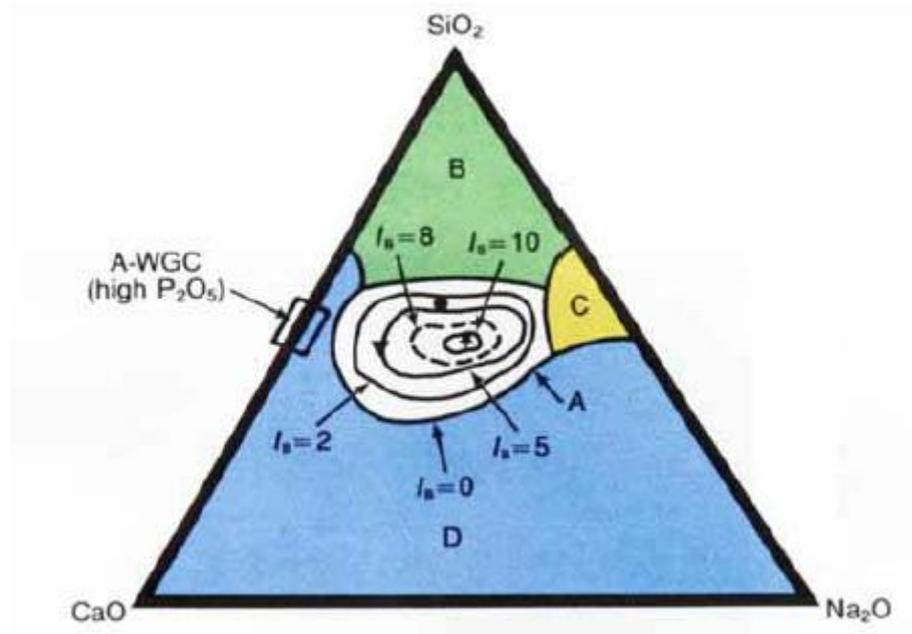


Figura 3.7 - Índice de Bioatividade conforme composição em peso de vidros bioativos e biocerâmicas



Fonte: HENCH, 1991

Nesse processo de gelação ou geleificação, a viscosidade aumenta e, ao tomar forma sólida porções líquidas ficam retidas nas estruturas porosas. A retirada desse líquido por secagem promove a retração do material que pode ocasionar trincas e tornar o monolito inviável mecanicamente.

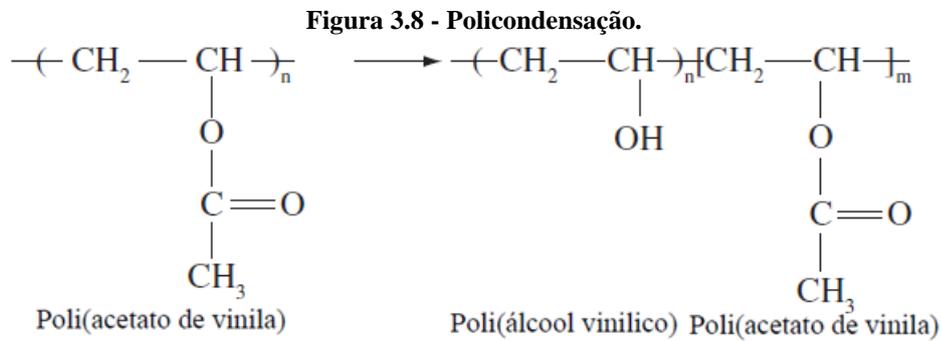
A maior vantagem desse processo é a possibilidade de adicionar espécies químicas na mistura para que esses materiais possuam características importantes na aplicação biomédica que necessitam de bioatividade e compatibilidade. Híbridos como BaG/PVA podem ser obtidos dessa forma gerando materiais com propriedades satisfatórias.

3.4 Alcool Polivinílico (PVA)

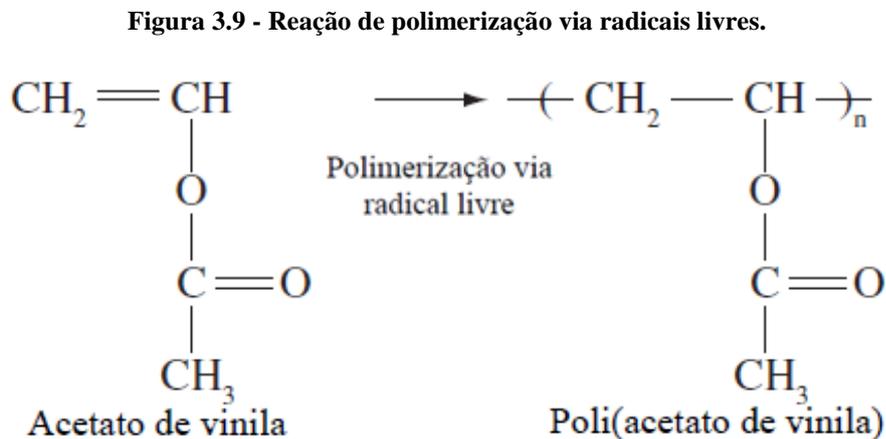
Materiais poliméricos são macromoléculas produzidas através da união de vários meros formando longas cadeias de alta massa molar. Suas propriedades como resistência à tração, plasticidade e tenacidade, dependem do grau de polimerização que afeta diretamente a massa molar. Alguns materiais poliméricos estão sendo cada vez mais empregados em sistemas biológicos devido sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, e a expectativa é que esses

implantes possam ser inseridos e não haja necessidade de outra operação cirúrgica para a retirada após realização de sua função.

O álcool polivinílico, PVA, é um polímero sintético preparado a partir do acetato de vinila formando o poli(acetato de vinila) que sofre hidrólise parcial ou completa em meio alcalino para gerar o co-polímero poli(álcool vinílico-co-acetato de vinila), figura 3.8. O processo de polimerização é por adição via radical livre do monômero acetato de vinila, a hidrólise faz com que os grupos acetatos sejam substituídos pelas hidroxilas formando o copolímero, figura 3.9 (HASSAN, 2000).



Fonte: GUERRINI, 2006



Fonte: MANSUR, 2007

O grau de hidrólise (GH) fornece a quantidade do poli(acetato de vinila) convertido em poli(álcool de vinila), variando de 70% até próximo de 100% e afeta as propriedades físico-químicas do PVA como a solubilidade, sensibilidade ao pH, viscosidade e caráter hidrofílico. (MELLO, 2004).

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma das propriedades mais relevantes na aplicação de polímeros, pois esse ponto determina suas características físico-químicas. Abaixo da T_g o polímero se encontra no seu estado duro e frágil, acima dele e abaixo da temperatura de fusão (T_m), ele é borrachoso e tenaz, acima de T_m o polímero se torna um fluido viscoso. Alguns polímeros apresentam mais de uma T_g , conhecida como $T_{g\beta}$, na qual grupos laterais começam a ter certa mobilidade. Em geral, a faixa de utilização dos polímeros é aquela entre T_g e T_m , pois os polímeros apresentam propriedades ótimas de tenacidade e são indicados para a produção de híbridos. (CANEVAROLO, 2010)

Entretanto, a mistura de polímeros com outros materiais podem afetar a T_g e o grau de cristalinidade, pois esses fatores dependem das interações entre as cadeias do polímero e do material de adição além do empacotamento da estrutura. No caso de co-polímeros ou blendas, uma aproximação realística da T_g se dá pela equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Onde w_1 é o percentual de massa do polímero 1 e T_{g1} o valor da temperatura de transição vítrea do polímero puro. As variáveis w_2 e T_{g2} são relativas ao segundo polímero puro (CANEVAROLO, 2010)

3.5 Híbridos PVA/BaG

O osso apresenta propriedades bem-sucedidas por meio da combinação de uma porção de hidroxiapatita carbonatada com fibras colágenas e assim como este órgão, um material que procura desempenhar parte dessa função deveria possuir a mesma combinação de propriedades. Para tanto se utiliza elementos combinados como o vidro bioativo que desempenha a mesma função mecânica e química da hidroxiapatita e o poli(álcool vinílico) que possui características semelhantes às fibras colágenas. (ORÉFICE, 2006)

Materiais produzidos pela união de dois ou mais componentes que, em conjunto, são responsáveis pelas propriedades da peça, são chamados de compósitos. Geralmente possuem maior porção, matriz, que circunda o material em menor proporção, o reforço, possuindo uma região sensível de interface entre os dois. A distribuição do reforço pode ser orientada ou não, pode se localizar na região central ou superficial, e pode ser concentrada em pequenas áreas ou distribuídas pela matriz, híbridos de PVA/BaG têm seus componentes dispersos de forma a

garantir a homogeneidade da estrutura (BRINKER & SCHERER, 1990; OKI et. al., 2006; XENOPOULOS et. al., 1998;).

A preparação de compósitos necessita da avaliação de várias etapas, iniciando pela escolha dos materiais que os comporão, de forma que o material seja economicamente, biologicamente e mecanicamente satisfatórios. Determinação da afinidade entre as fases, pois quanto maior a molhabilidade entre eles, mais aderidos eles estarão. Cálculo da razão entre as fases, propondo em geral, que as propriedades finais do material estejam diretamente ligadas ao volume de cada fase. Forma do reforço e da matriz, que são determinados a partir da aplicação terminando com o tipo de processamento da peça em questão.

Uma parte importante do processamento de híbridos PVA/BaG é a secagem, que é uma etapa crítica, pois nela ocorre a retração do material de forma a determinar o tamanho e interconectividade dos poros. A osteointegração e osteoindução dependem fortemente desse fator, pois o tamanho de poro ideal é entre 100 e 150 μ m, nessa faixa ocorre a proliferação de capilares para suprir as necessidades metabólicas das células e é também o tamanho ideal para a acomodação celular do tecido ósseo. Além desses fatores, o peso do material aplicado deve ser ponderado, assim como o seu volume. Placas e barras de fixação são muito utilizadas em fraturas de ossos planos, pois a junção lateral desses elementos por meio de pinos pode se tornar inviável em regiões como a face (RATNER, 2004).

3.6 Caracterização de materiais

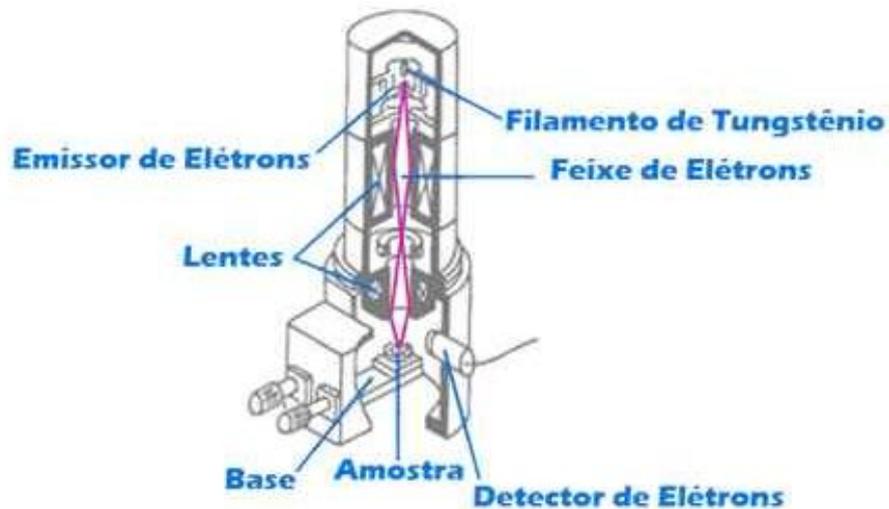
A composição química e a estrutura superficial e interna do material são características importantes a serem determinadas na área de biomateriais. O tamanho dos poros, formação de trincas e irregularidades, rugosidade e quantidade de íons na superfície são cruciais para a implantação de sucesso.

Para analisar esses parâmetros, várias técnicas de caracterização estão disponíveis de forma a gerar dados qualitativos e quantitativos garantindo a qualidade e uniformidade do material. A microscopia de varredura de feixe de elétrons (MEV) é uma das técnicas mais utilizadas para análise da morfologia superficial e interna da amostra, quando aliada à fratura criogênica.

O princípio de funcionamento do MEV se baseia na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da

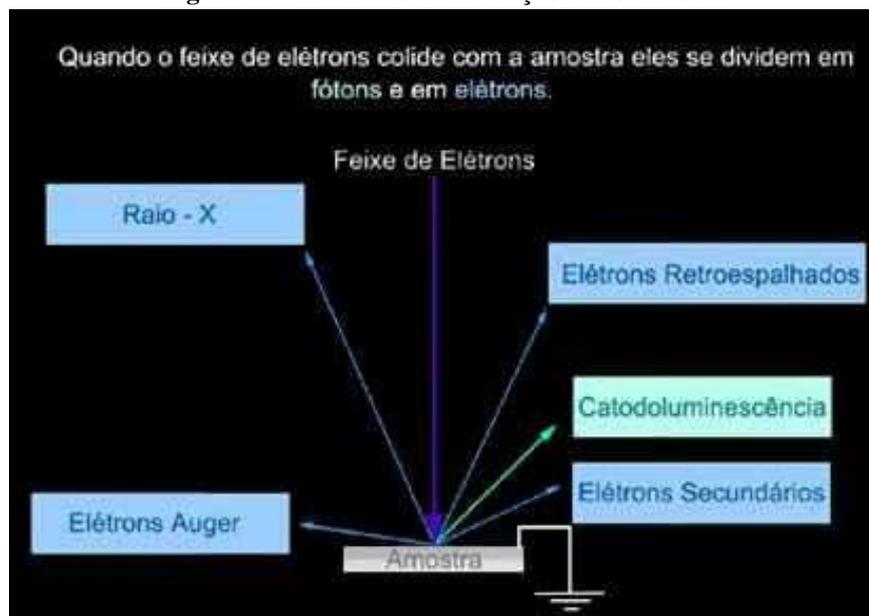
aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. A estrutura básica é mostrada na figura 3.10, a interação do feixe com a mostra na figura 3.11 e o canhão de elétrons do aparelho do ensaio na figura 3.12.

Figura 3.8 - Estrutura básica do MEV



Fonte: Portal São Francisco

Figura 3.9- Resultado da interação feixe/amostra.



Fonte: Portal São Francisco

Figura 3.10 - Canhão de elétrons do MEV Shimadzu.



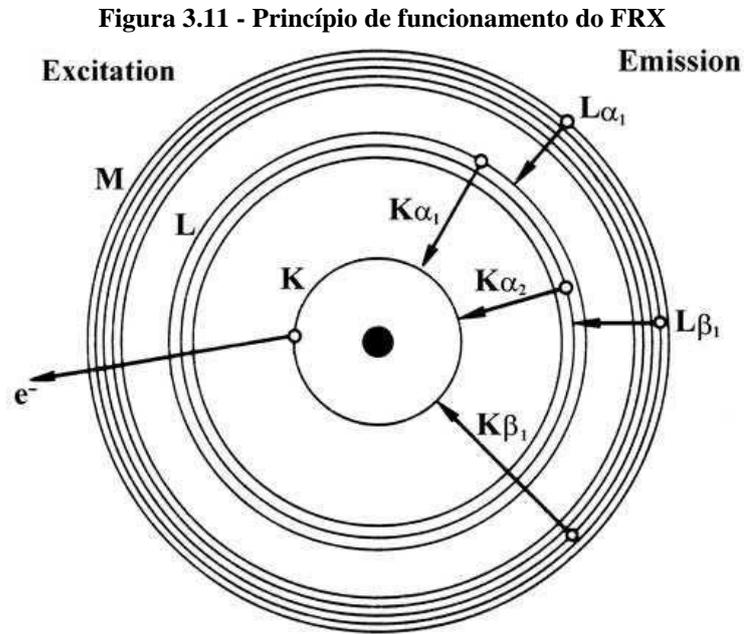
Fonte: Própria

Para realizar a microscopia eletrônica de varredura, ou MEV, é necessário que a amostra esteja em condições ideais para receber o feixe de elétrons e realizar interações desejáveis. Espécimes de metal não exigem nenhuma preparação especial, a não ser cortes para caber na câmara de amostras e algum seccionamento se necessário. Espécimes sólidos não condutores devem ser cobertos com uma camada de material condutor. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutora é depositada tanto por evaporação de alto vácuo quanto por *sputter* de baixo vácuo na amostra. Isto é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. Outra razão para a metalização, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste.

A verificação dos elementos presentes na amostra antes e depois dos procedimentos de secagem é importante para analisarmos a associação dos elementos às propriedades exibidas pelo material. Para tanto, o ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) se mostra eficiente na determinação qualitativa e quantitativa de elementos químicos de número atômico geralmente maior que dez.

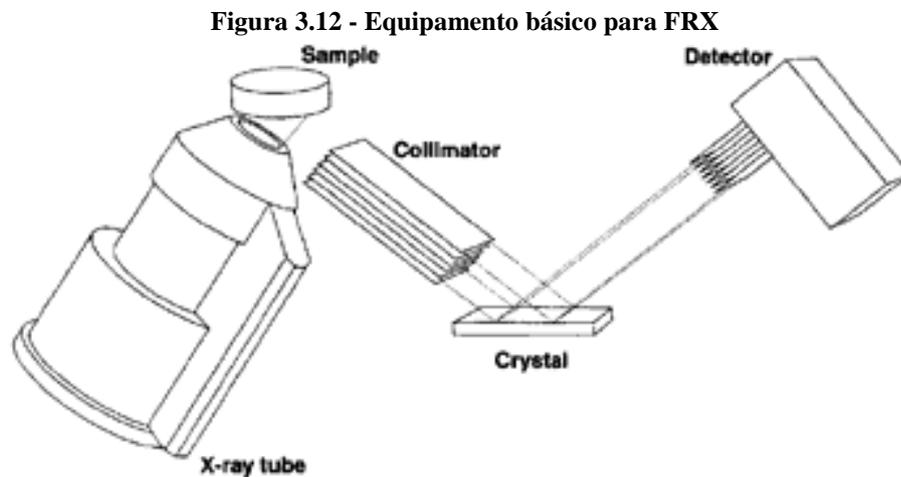
O funcionamento se baseia na interação de raios X (primários) que excitam os átomos da amostra e ejetam elétrons das camadas mais próximas do núcleo K e L. As vacâncias criadas são preenchidas por elétrons das camadas mais externas e há emissão simultânea de raios X (fluorescentes ou secundários) cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos

níveis e sub-níveis das transições eletrônicas envolvidas, como exemplificado na figura 3.13 (POTTS, 1992).



Fonte: POTTS, 1992

Cada elemento tem um espectro de raios X característico e único e, em geral, a energia da transição mais intensa é usada na análise. O espectrômetro de fluorescência de raios X contém a fonte de excitação, em geral um tubo de raios X, o porta amostras com o espécime, e os sistemas de dispersão, detecção e processamento de dados, conforme a figura 3.14 (POTTS, 1992).

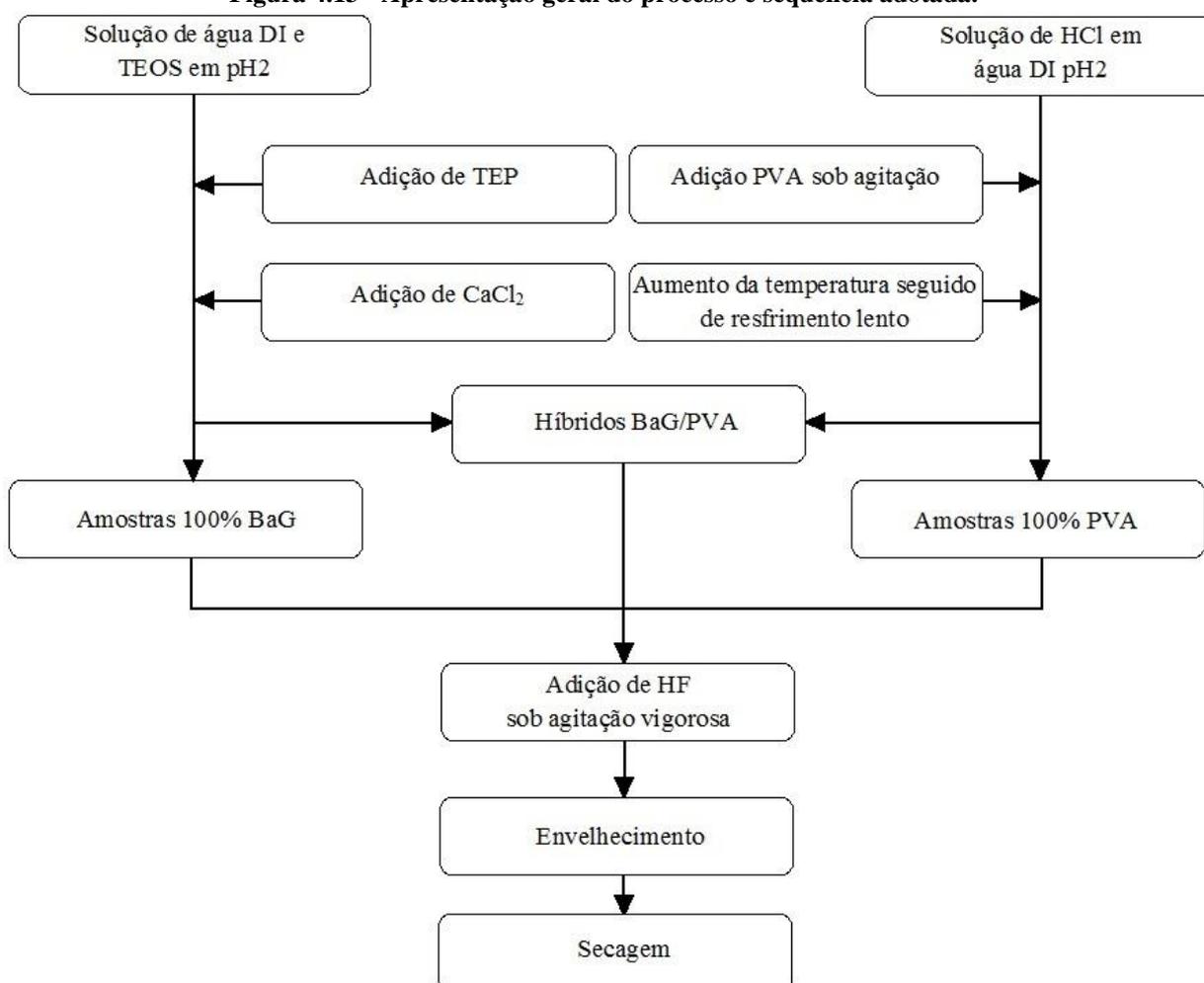


Fonte: POTTS, 1992

4 METODOLOGIA

Foram sintetizadas seis amostras de cada proporção entre BaG/PVA: 100% BaG, 70-30%, 30-70% e 100%PVA, para que pudesse ser realizado todos os ensaios e avaliação do processo de secagem. As mesmas soluções de BaG e PVA foram utilizadas para a formulação de todas as amostras a fim de minimizar possíveis variações decorrentes do preparo. Utilizou-se fôrmas de silicone com o padrão aproximado de 20x20x60mm e a sequência do processo de síntese segue conforme a figura 4.1, abaixo.

Figura 4.13 - Apresentação geral do processo e sequencia adotada.



Fonte: Própria

4.1 Preparação PVA

A preparação do poli (álcool vinílico) envolve a pesagem do PVA (80% hidrolisado da Chemistry, Sigma Aldrich) conforme a fração necessária, 28% p/v, e a medição da quantidade

de água deionizada. A adição do polímero deve ser feita vagarosamente para facilitar a dispersão do material no meio líquido, que deve estar sob agitação magnética branda.

Mantendo a mesma agitação, a temperatura foi elevada até $90 \pm 1^\circ\text{C}$ em banho-maria com a medição regular por um termômetro de mercúrio, e mantida por 30 minutos. Após esse tempo o aquecimento foi desligado para que a solução resfriasse até a temperatura ambiente.

Devido à perda de água por evaporação e para o ajuste de pH, completou-se a solução água e HCl 1N, de forma que o peso inicial fosse novamente alcançado com o $\text{pH} = 2 \pm 0,5$.

4.2 Preparação BaG

O vidro bioativo foi preparado na composição 58% SiO_2 , 33% CaO e 9% P_2O_5 p/p pelo método sol-gel com a mistura de tetraetilortosilicato (TEOS), trietilfosfato (TEP), cloreto de cálcio e solução de ácido clorídrico em água deionizada com $\text{pH} = 2 \pm 0,5$ na razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 12:1.

Primeiramente a água deionizada foi colocada em um béquer com agitação branda e o HCl 1N foi colocado em proporção adequada até que o pH estivesse ajustado em $= 2 \pm 0,5$. Em seguida o TEOS (Chemistry, Sigma Aldrich, 98%) foi adicionado e a agitação mantida por mais 45 minutos. TEP (Chemistry, Sigma Aldrich), foi adicionado sob agitação branda e depois de 30 minutos o cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec – Química Fina) foi adicionado e seguiu-se mais 1 hora de agitação.

4.3 Híbridos

As soluções de PVA e BaG foram misturadas conforme as proporções indicadas sob agitação branda e temperatura ambiente e, em seguida adicionado solução de HF 10% v/v para manter o $\text{pH} = 2 \pm 0,5$, a fim de aumentar a velocidade de hidrólise do alcóxido e desprotonação de grupos silanol.

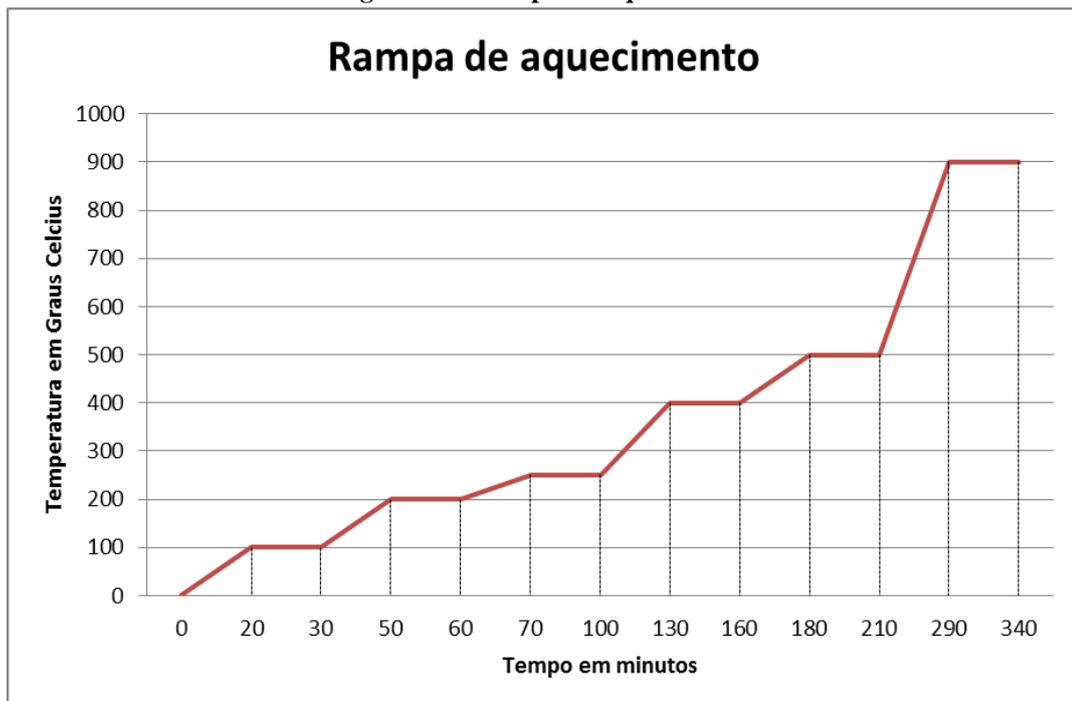
Logo após a adição de ácido fluorídrico, a solução começa a ter um aumento notável de viscosidade, geleificar. Nesse momento ela foi depositada nos moldes de silicone, vedados com papel filme para que as reações dependentes de água acontecessem e envelhecidas por

três dias à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ \text{C}$), dentro de caixas de isopor, de forma a evitar a variação de temperatura.

Após esse período o papel-filme foi retirado e as amostras permaneceram por mais sete dias de secagem em ambiente aberto, só então foram levadas para o dessecador. A diminuição de pressão facilitava a saída de água em forma de vapor que era capturado pela sílica, diminuindo o teor de água da amostra. Sob baixa pressão as amostras ficavam no dessecador com sílica que era frequentemente trocada até o momento em que não se tornasse rósea devido à absorção de umidade.

As amostras foram então divididas em grupos de três e um desses grupos sinterizado para comparação com aqueles que somente passaram pela secagem no dessecador. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante o processo, mas patamares de temperatura foram estipulados e mantidos segundo o gráfico a seguir. Devido às mudanças que ocorrem na amostra, a temperatura foi mantida em patamares de forma que o dano à morfologia fosse mínimo: 100°C para água superficial, 200°C e 250°C devido a temperatura de *melt* (T_m) e temperatura de formação de bolhas (T_b) do PVA, 400°C e 500°C , que situam-se entre a temperatura de degradação do PVA e por fim 900°C para formação de fases cerâmicas, segundo a figura 4.2.

Figura 4.2 - Rampa de Aquecimento



Fonte: Própria

Para comparação com as amostras híbridas de BaG/PVA, uma amostra com 0,5% de glutaraldeído em peso foi analisada por MEV e FRX. O Glutaraldeído (GA) é um di-aldeído saturado líquido e oleoso à temperatura ambiente. Nas amostras produzidas ele foi responsável pela reticulação do material, de forma que as cadeias possuíssem pontos de ligação entre elas, evitando que o material escoa facilmente e garantindo maior resistência mecânica com menos tricas na retração durante o processo de secagem e queima.

4.4 Caracterização

As amostras ensaiadas no MEV que estavam trituradas não necessitaram tratamento algum em relação ao tamanho uma vez que eram adequadas ao porta amostra. Nas amostras com PVA, que não foram possíveis de ser trituradas, realizou-se fratura criogênica, por meio de submersão em nitrogênio líquido por 30 segundos, para análise do interior do material sem que houvesse mudança na morfologia dos poros devido ao corte.

A caracterização por varredura de feixe de elétrons necessita de uma superfície condutora não inicialmente presente nas amostras. Estas foram preparadas utilizando a Quick Coater Sanyu eléctron, figura 4.3, que metaliza a amostras não condutoras para serem analisadas no MEV, utilizando o ouro como material condutor. Por ionização do gás, a amostra é fixada, desidratando e fazendo com que a película de ouro que se localizava na parede superior se depositasse como pó sobre a superfície da amostra por gravidade, metalizando-a sob baixa pressão.

Figura 4.3 - Metalizadora Quick Coater – Sanyu eléctron



Fonte: Própria

A amostra preparada foi colocada em um suporte tipo carretel de 12 posições, figura 4.4, para ser varrida no microscópio eletrônico da marca Shimadzu SSX-550, que é utilizado para a análise microestrutural de materiais sólidos.

Figura 4.4 - Porta amostra



Fonte: Própria

Interações inelásticas entre os elétrons do feixe e a amostra geram a imagem por elétrons secundários (ES) e este foi o procedimento utilizado no ensaio, uma vez que fornecia grande profundidade de campo, impressão tridimensional e maior resolução. Os elétrons retroespalhados ainda existem nesse procedimento e são responsáveis pelo contraste.

Para o ensaio de FRX as amostras não necessitaram de preparação alguma, foram somente identificadas e acondicionadas em recipientes plásticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A secagem do material contendo polímero envolveu uma grande retração nas três dimensões, de forma que algumas amostras ficaram distorcidas.

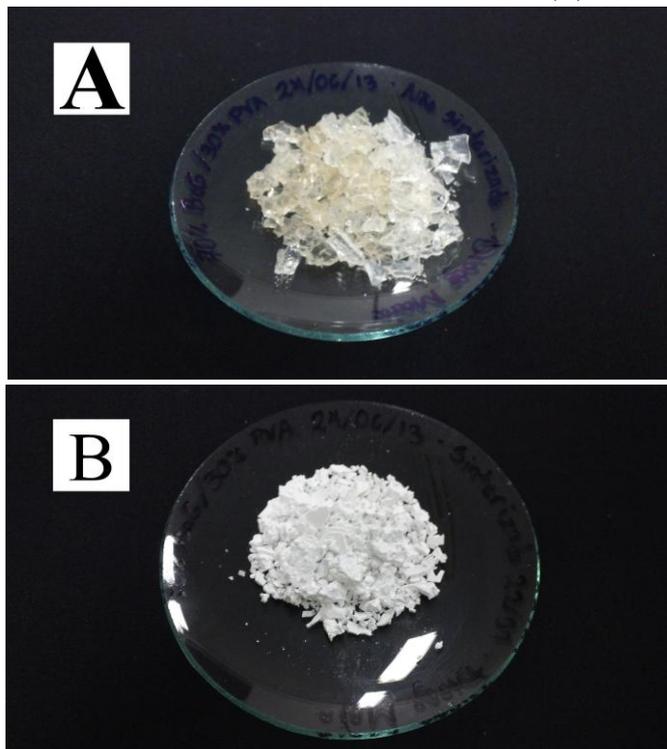
As amostras de BaG e 70/30% p/p BaG/PVA, figura 5.2, se tornaram muito frágeis após o período de envelhecimento e secagem, respectivamente. Fraturaram em diversas regiões de forma que não era mais possível a manutenção do formato em barra e os ensaios de compressão e flexão três pinos foram descartados.

Figura 5.1 - Amostra 100% BaG



Fonte: Própria

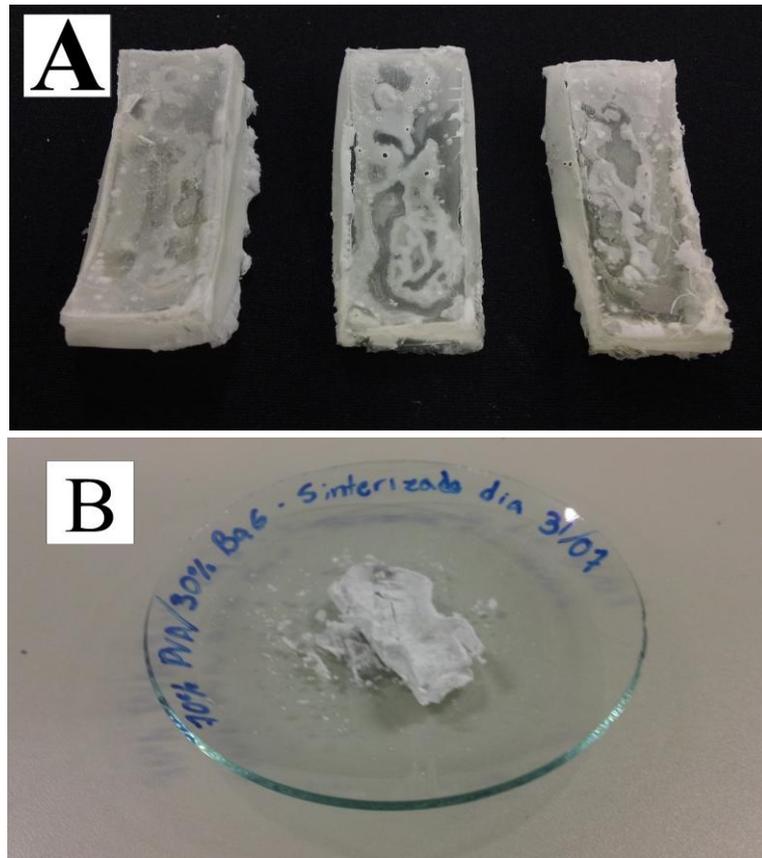
Figura 5.2 - Amostra 70/30% BaG/PVA não sinterizadas (A) e sinterizadas (B)



Fonte: Própria

Amostras com 30/70% p/p BaG/PVA, figura 5.3, mantiveram a forma depois da secagem com pouco ou nenhum empenamento. Após a sinterização as amostras se tornaram frágeis e não foi possível realizar testes mecânicos.

Figura 5.314 - Amostra 30/70% BaG/PVA não sinterizadas (A) e sinterizadas (B)

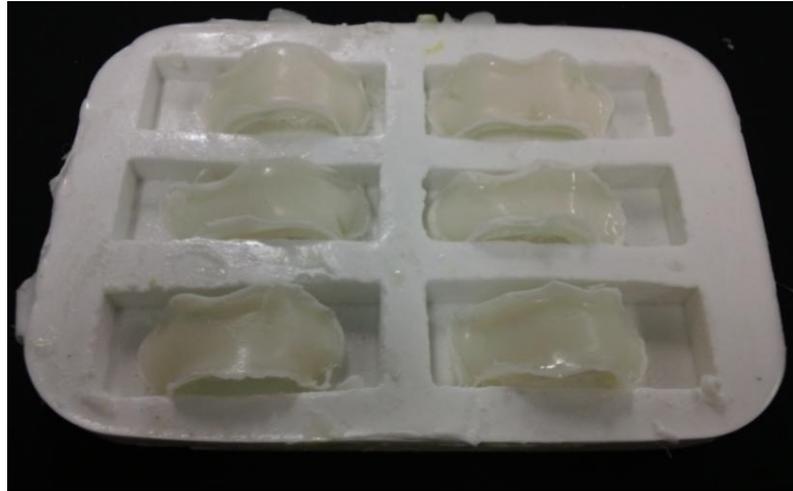


Fonte: Própria

Amostras de 100% PVA, figura 5.4, sofreram distorção e grande retração e resultaram em uma secagem não uniforme. A superfície da amostra que inicialmente estava em contato com a atmosfera eliminava água, enquanto no interior a umidade permanecia elevada, isso resultava em esforços desiguais que deformaram o material à medida que a secagem era realizada.

A heterogeneidade da peça é esperada quando uma região descreve um padrão de eliminação de água e/ou formação de tensão diferente das adjacentes, sendo extremamente prejudicial em aplicações biomédicas que prezam pela pureza e isotropia do material.

Figura 15 - Amostra 100% PVA



Fonte: Própria

A amostra de PVA/BaG/GA, figura 5.5, apresentou somente uma trinca após a sinterização, mas não se desfez durante o processo. Foi analisada por MEV e FRX de forma comparativa com as outras amostras para demonstrar o efeito da reticulação no tamanho dos poros e integridade da amostra.

Figura 5.5 - Amostra PVA/BaG/GA

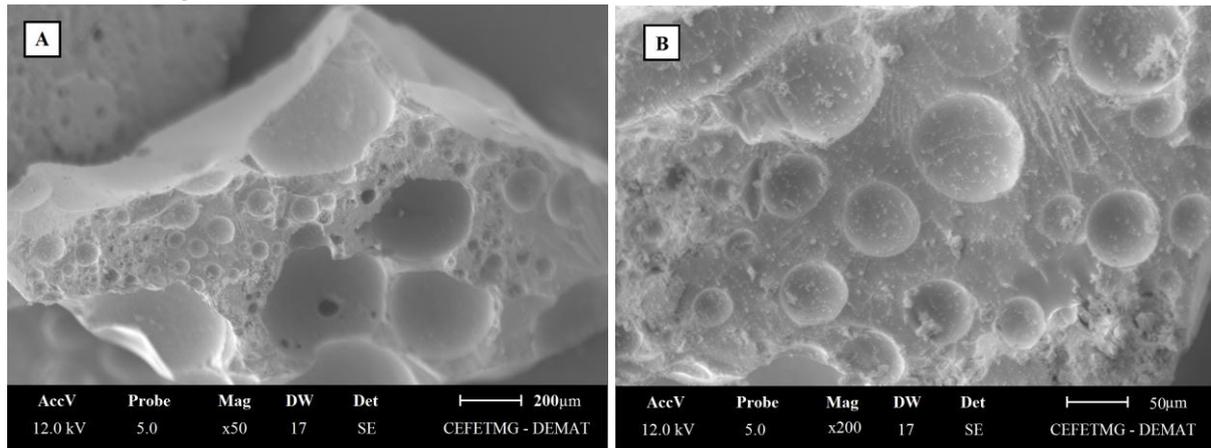


Fonte: Própria

A morfologia das amostras variou muito em relação a tamanho e tipo de poros, rugosidade da superfície e trincas superficiais. A proporção BaG/PVA influencia diretamente as propriedades acima.

Em preparações de 100% BaG os poros superficiais foram de 150 a 200 μm enquanto os internos variaram de 50 à 100 μm em variações que permitem o crescimento celular. Pode-se observar poros fechados e ausência de trincas superficiais na figura 5.6. (IGNJATOVIC et. al., 1999).

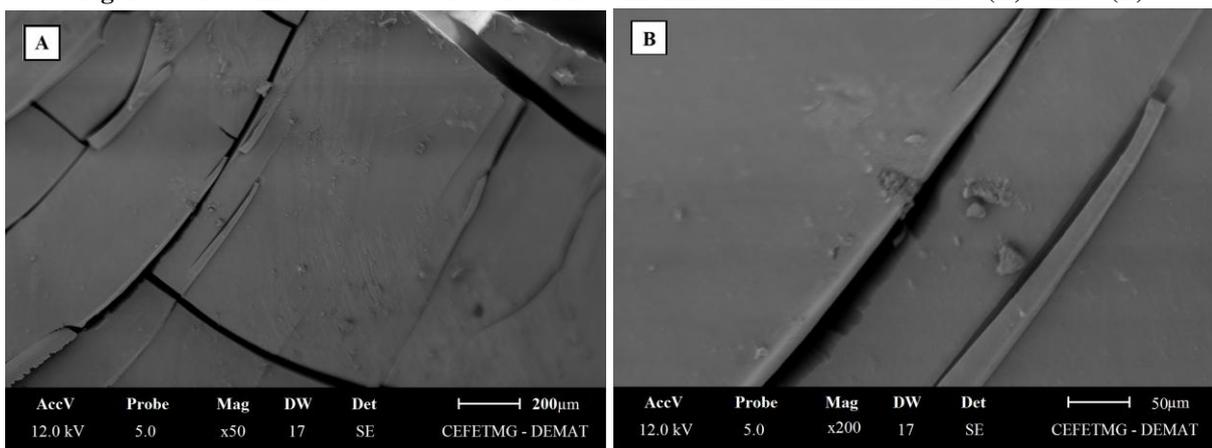
Figura 5.616 - Amostra BaG não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)



Fonte: Própria

A adição de PVA à mistura em proporção de 30% p/p impossibilitou a formação de poros conforme a figura 5.7. O aumento da quantidade de polímero aumentou consideravelmente o tempo necessário para geleificação da solução e permitiu que as bolhas formadoras de poros escoassem pelo material.

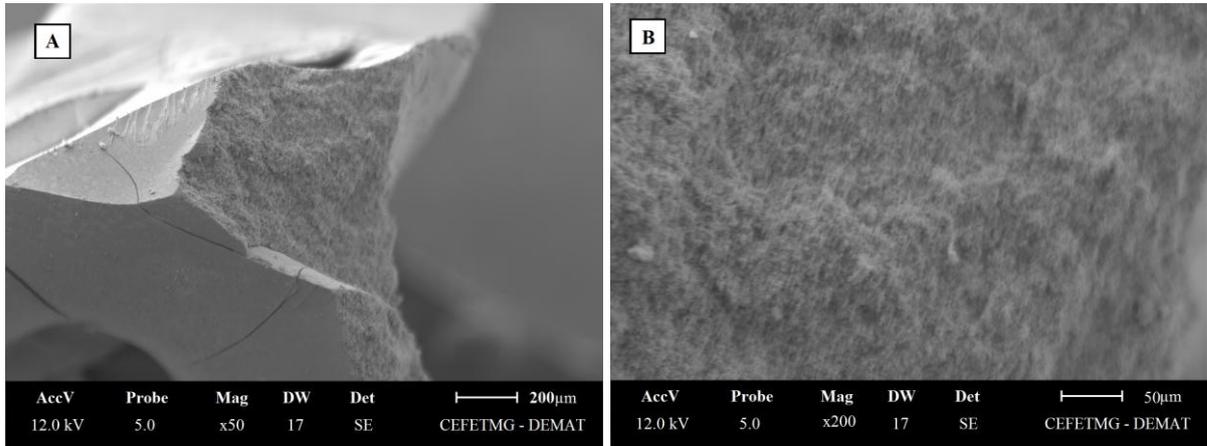
Figura 5.717 - Amostra 70/30% BaG/PVA não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)



Fonte: Própria

A sinterização provocou uma retração moderada da amostra, surgimento de trincas e aumento da rugosidade no interior no material. Esse processo incitou a formação de grãos, que sob fratura criogênica, modificou a textura interna da peça, figura 5.8.

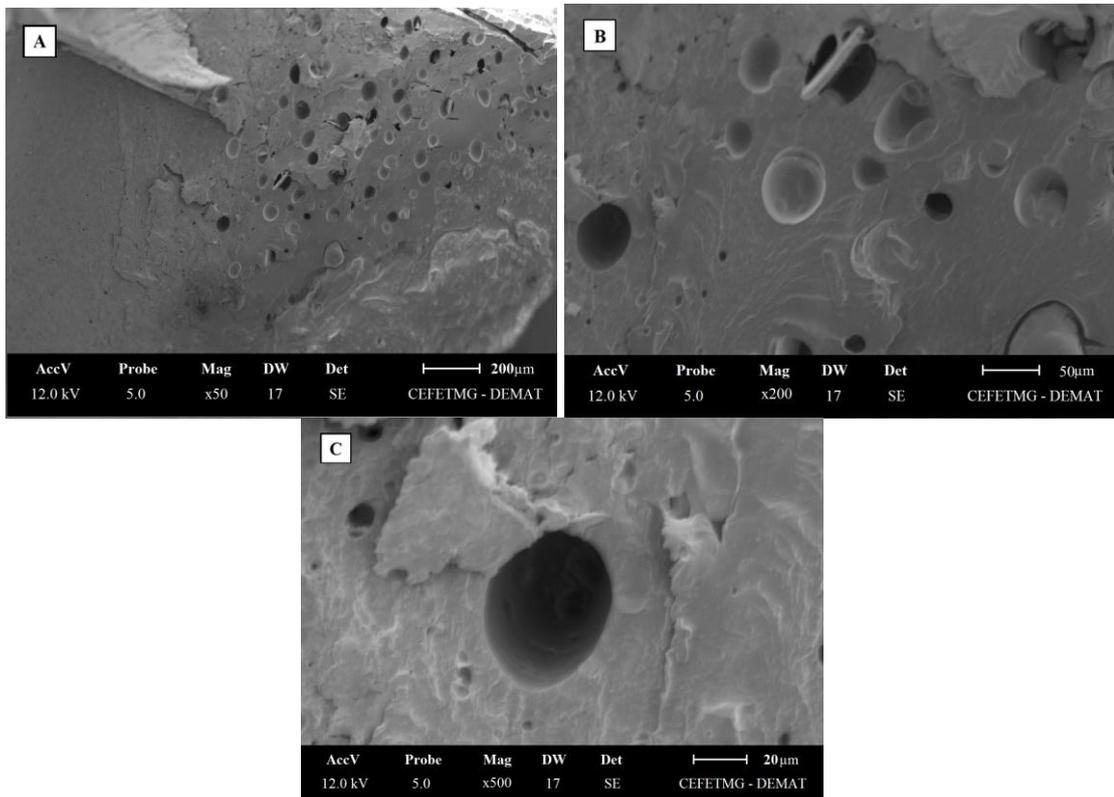
Figura 5.818 - Amostra 70/30% BaG/PVA sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)



Fonte: Própria

O aumento a fase PVA no material aumentou a viscosidade e, portanto, manteve as bolhas da agitação durante a geleificação de forma que o material apresentou maior quantidade de poros de menor diâmetro demonstrado na figura 5.9. Apesar disso o tempo necessário para a transição sol-gel aumentou bastante devido ao impedimento que as cadeias do polímero causaram entre os grupos silanol e os poros variaram entre 25 e 50µm. (PEREIRA, 2005; STUDART et. al.,2006).

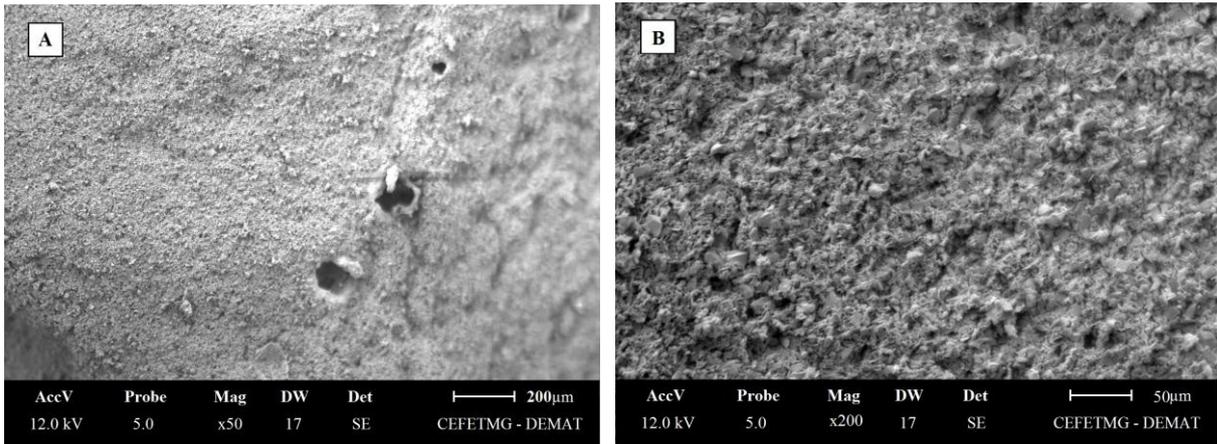
Figura 5.9 - Amostra 30/70% BaG/PVA não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B) e x500 (C)



Fonte: Própria

A sinterização dessa amostra causou redução dos poros pelo crescimento de grão com difusão das lacunas pelos contornos, principalmente no segundo estágio do processo. Houve aumento da rugosidade superficial e na região de fratura, mas as trincas foram menos observadas que no material 70/30% BaG/PVA, figura 5.10.

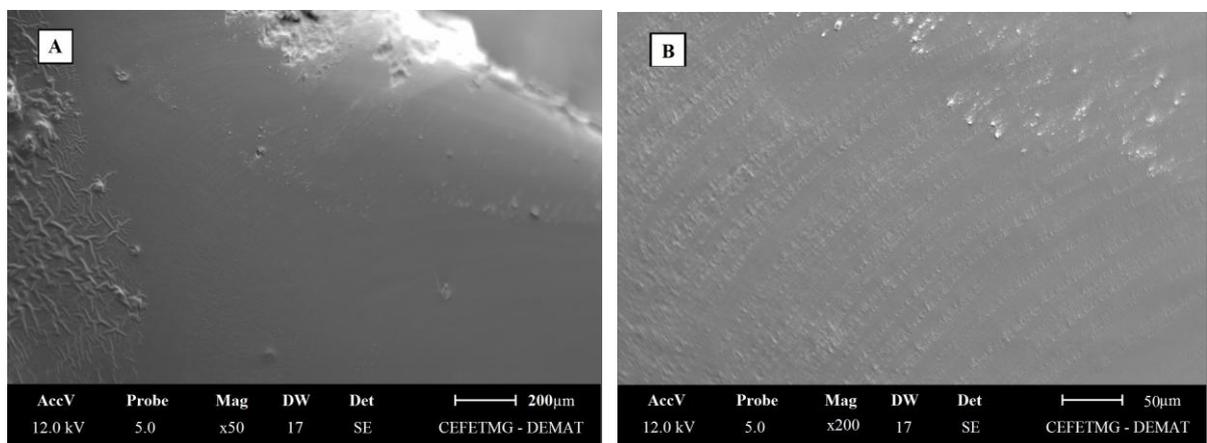
Figura 5.10 - Amostra 30/70% BaG/PVA sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)



Fonte: Própria

Quanto maior a fração de PVA na amostra, maior o impedimento que as cadeias poliméricas causam, maior o tempo de geleificação e mais facilmente as bolhas escapam do material, diminuindo a porosidade. Essas amostras possuíam uma superfície pouco rugosa, e mesmo com a alta viscosidade em estado sol, não foi possível observar poros internos ou na superfície do material, figura 5.11.

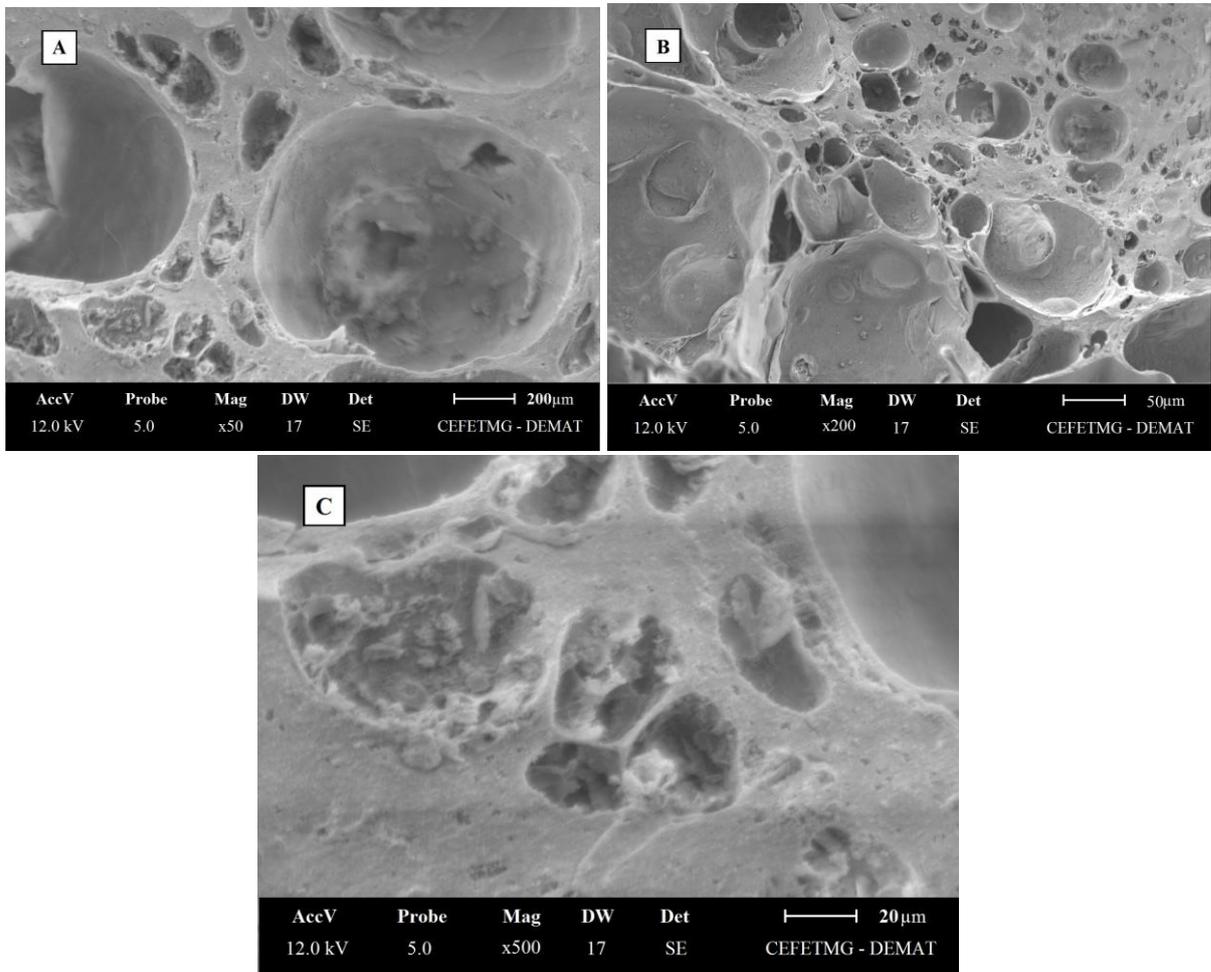
Figura 5.11 - Amostra PVA não sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B)



Fonte: Própria

A amostra com GA apresentou a menor quantidade de trincas e maior quantidade de poros conforme a figura 5.12. O glutaraldeído promove a reticulação do material, responsável por manter a estrutura tridimensional das cadeias ligadas e diminuindo efeitos da retração, enquanto mantém a viscosidade alta e gera grande quantidade de poros. (TESSMAR, 1996; BREITENBACH et. al., 2000).

Figura 5.12 - Amostra BaG/PVA/GA sinterizada em aumentos de x50 (A) e x200 (B) e x500 (C)



Fonte: Própria

Quanto a composição química das amostras, o ensaio FRX detectou a porcentagem em peso dos elementos, mas de forma a verificar a proximidade dessas porções encontradas com aquelas almejadas no BaG esses valores foram recalculados. A soma dos elementos Si, P e Ca foi considerada como 100% de forma que a proporção entre esses elementos ficasse mais clara.

Tabela 5.1 - Porcentagem em peso dos elementos do BaG não sinterizado

Amostra BaG não sinterizada		
Elemento	% em peso	% Recalculada
Si	35,95	49,04
P	15,96	21,77
Ca	21,40	29,19
Cl	12,50	
Sn	14,07	
Fe	0,12	

Fonte: Própria

Verifica-se que na amostra de BaG, a porcentagem entre os elementos está próxima àquela esperada, tabela 5.1, exceto pelo alto teor de fósforo encontrado na amostra. A grande quantidade de cloro presente se deve à utilização de cloreto de cálcio e pela sua utilização para regular o pH para dois.

Tabela 5.2 - Porcentagem em peso dos elementos das amostras 70/30% BaG/PVA

Amostra 70/30% BaG/PVA não sinterizada			Amostra 70/30% BaG/PVA sinterizada		
Elemento	% em peso	% Recalculada	Elemento	% em peso	% Recalculada
Si	12,70	21,71	Si	21,55	21,72
P	2,85	4,87	P	8,40	8,47
Ca	42,94	73,41	Ca	69,28	69,82
Cl	40,43		Fe	0,14	
Sn	0,38		Ag	0,08	
S	0,53		S	0,35	
Sr	0,07		Sr	0,15	
I	0,06		Cu	0,03	

Fonte: Própria

Essas amostras, mesmo após a sinterização, não distinguiram significativamente quanto a porcentagem dos elementos, mas indicam que os valores desviaram do ideal, tabela 5.2. Essas amostras foram feitas com a mesma solução utilizada para a formulação daquelas de 30/70% BaG/PVA, que possuíam a proporção correta. Um dos fatores que justifica essa variação é a má homogeneização da solução ou o ponto de incidência e coleta de raios X no ensaio de FRX. Caso a amostra não esteja homogênea, o ensaio pode captar dados de uma porção do material que não estava em conformidade com o restante da amostra.

Tabela 5.3 - Porcentagem em peso dos elementos das amostra 30/70% BaG/PVA

Amostra 30/70% BaG/PVA não sinterizada			Amostra 30/70% BaG/PVA sinterizada		
Elemento	% em peso	% Recalculada	Elemento	% em peso	% Recalculada
Si	24,42	52,21	Si	32,40	32,85
P	6,14	13,13	P	11,83	11,99
Ca	16,21	34,66	Ca	54,40	55,16
Cl	50,67		K	0,34	
Sn	0,84		S	0,91	
S	1,49		Sr	0,05	
Sr	0,07		Zn	0,03	
Fe	0,20				

Fonte: Própria

Essas amostras foram aquelas mais próximas da proporção ideal de 58% SiO₂, 33% CaO e 9% P₂O₅. A variação da relação entre os elementos após a sinterização se deve à perda do cloro, não identificável no FRX após o processo de queima conforme a tabela 5.3.

Tabela 5.4 - Porcentagem em peso dos elementos do PVA não sinterizado

Amostra PVA não sinterizada		
Elemento	% em peso	% Recalculada
Si	84,13	98,11
P	1,62	1,89
Cl	13,34	
Sn	0,91	

Fonte: Própria

As amostras de PVA não possuíam quase nenhuma contaminação com outros elementos, a alta porção de silício no material garantiu a manutenção da forma antes e depois da secagem sem sinterização, tabela 5.4

Tabela 5.5 - Porcentagem em peso dos elementos do BaG/PVA/GA sinterizado

Amostra BaG/PVA/GA sinterizada		
Elemento	% em peso	% Recalculada
Si	22,09	23,25
P	11,06	11,64
Ca	61,86	65,11
Fe	0,06	
K	0,50	
S	4,30	
Sr	0,18	

Fonte: Própria

A amostra com GA possuía um o alto teor de cálcio, tabela 5.5, que fragilizaria o material, mas foi o que apresentou menos trincas. A reticulação alcançada evitou a retração desorganizada nas três dimensões e promoveu uma interação entre as cadeias evitando a fratura durante a secagem.

6 CONCLUSÃO

Os materiais a base de vidro bioativo apresentam elevada porosidade e, com seu caráter hidrofílico, um volume elevado de água fica retido na sua estrutura. A secagem desses materiais para promover aumento na sua resistência gera contração em várias direções o que fragiliza a estrutura do material.

Para contornar os problemas gerados, foi adicionado um polímero buscando melhor distribuição das forças de contração, mas mesmo assim as áreas expostas durante a secagem distorceram a estrutura, mesmo nas composições contendo polímero. A secagem de blocos no volume e forma trabalhados não favoreceu a secagem homogênea do material, sendo o tempo de secagem outro fator crucial que pode ter efeito sobre o processo.

Maior controle do polímero foi alcançado com a reticulação que estabilizou a contração de secagem e se mostrou uma alternativa interessante para obter materiais à base de vidro bioativo secos, com manutenção da sua forma.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing**, 1.ed. New York: Academic Press, 1990.

BREITENBACH, A.; PISTEL, K. F.; KISSEL, T. **Biodegradable comb polyesters. Part II. Erosion and release properties of poly(vinyl alcohol)-g-poly(lactic-co-glycolic acid)**. Polymer, v. 41, p.4781–4792, 2000.

CALLISTER, W.D.JR. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro : LTC,2002, 612p

COSTA, Hermes de Souza. **Síntese, Caracterização e Avaliação do Comportamento Degradativo de Híbridos Porosos de Poli (Álcool Vinílico)/Vidro Bioativo**. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2010.

CANEVAROLO, Sebastião V.. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

FOUAD, H. et al. **Effects of the bone-plate material and the presence of a gap between the fractured bone and plate on the predicted stresses at the fractured bone**. Riyadh: Elsevier Ltd., 2010. 783-789 p. Disponível em:
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20627657>>. Acesso em: 08 dez. 2012.

GUASTALDI, A. C.; et al. **In vitro analysis with human bone marrow stem cells on Ti-15Mo alloy for dental and orthopedic implants application**. Journal of Osseointegration (Testo Stampato), v. 1, p. 27-33, 2011.

GUERRINI, Lilia M. et al. **Eletrofição do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa**. Florianópolis. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2006. 16 v. P. 286-293. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/po/v16n4/05.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2013.

HASSAN, Christie M.; PEPPAS, Nikolaos A.. **Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing**. New York: Journal Of Applied Polymer Science, 2000. (MELLO, 2004).

HENCH, Larry L.; **Bioceramics: From concept to clinic**. Journal of the American Ceramic Society, vol 74, nº 7, p. 1487 – 1510, julho 1991.

IGNJATOVIC, Nenad; TOMIC, Simonida; DAKIC, Momcilo; MILJKOVIC, Miroslav; PLAVSIC, Milenko; USKOKOVIC, Dragan. **Synthesis and properties of Hydroxyapatite / poly-L-lactide composite biomaterials**. Biomaterials, v.20, p.809-816, 1999.

JUNQUEIRA, Luiz Carlos; CARNEIRO, José. **Histologia Básica**. 11. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. CD-ROM.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**. Belo Horizonte. 2007. Disponível em:

<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/MAPO7RCP68/alexandra_ancelmo_mansur.pdf?sequence=1>. Acesso em: 06 abr. 2013.

MENEZES, Willian Gonçalves; **Síntese, Caracterização e Propriedades de Materiais Híbridos formados entre Polianilina e Óxidos de Vanádio obtidos pelo Processo Sol-Gel**. Curitiba: 2007. Disponível em:

<[http://www.studiox3.com.br/GQM_UFPR/adm/arquivos/Disserta%C3%A7ao%20Willian%20Gon%C3%A7alves%20Menezes\(1\).pdf](http://www.studiox3.com.br/GQM_UFPR/adm/arquivos/Disserta%C3%A7ao%20Willian%20Gon%C3%A7alves%20Menezes(1).pdf)>. Acesso em 09 mar. 2013

Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em :

<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/microscopio/microscopia-eletronica-de-varredura.php>> acesso em 31/07

Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em:

http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm> acesso em 31/07

OKI, Aderemi; QIU, Xiangdong; ALAWODE, Olajide; FOLEY, Bridget. **Synthesis of organic-inorganic hybrid composite and its thermal conversion to porous bioactive glass monolith**. Materials Letters, v.60, 2006.

ORÉFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, Herman Sander. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

PADILHA, A.F.; AMBRÓSIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 190p.

PEREIRA, Marivalda Magalhães; JONES, Julian R.; OREFICE, Rodrigo Lambert; HENCH, Larry L. **Preparation of bioactive glass-polyvinyl alcohol hybrid foams by the sol-gel method.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v.16, p.1045–1050, 2005.

POTTS, Philip J.; WEBB, Peter C. **X-ray Fluorescence Spectrometry.** Journal of Geochemical Exploration, v. 44, p 251-296, 1992

RATNER, Buddy D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.** 2. ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. RICHERSON, David W.. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2005.

STUDART, André R.; GONZENBACH, Urs T.; TERVOORT, Elena; GAUCKLER, Ludwig J. **Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review.** Journal of American Ceramic Society, v.89, p.1771-1789, 2006.

TESSMAR, Joerg K.; GÖPFERICH, Achim M. **Matrices and scaffolds for protein delivery in tissue engineering.** Advanced Drug Delivery Reviews, v.59, p.274–291, 2007.

XENOPOULOS, C.; MASCIA, L; SHAW, S. J. **Variables analysis in the gelation of alkoxysilane solutions for the production of polyimide-silica hybrids.** Materials Science and Engineering C, v.6, 1998.