

**UNIVERSIDADE FEEVALE**

**CARINA MAIARA DA SILVA**

**APLICAÇÃO DE *SCAFFOLDS* DE POLIURETANO BIODEGRADÁVEL PARA  
POSSÍVEL USO ODONTOLÓGICO**

Novo Hamburgo  
2012

**CARINA MAIARA DA SILVA**

**APLICAÇÃO DE SCAFFOLDS DE POLIURETANO BIODEGRADÁVEL PARA  
POSSÍVEL USO ODONTOLÓGICO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Industrial Química pela  
Universidade Feevale.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanusca Dalosto Jahno

Novo Hamburgo  
2012.

## CARINA MAIARA DA SILVA

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química com título: **Aplicação de Scaffolds de Poliuretano Biodegradável para possível uso odontológico**, submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias Primas.

Avaliado por:

---

Professora Orientadora Dr<sup>a</sup> Vanusca Dalosto Jahno  
Universidade Feevale

---

Professora Dr<sup>a</sup> Viviane de Lima  
Banca Examinadora - Universidade Feevale

---

Professora Dr<sup>a</sup> Patrice Monteiro de Aquim  
Banca Examinadora – Universidade Feevale

---

Química Industrial – Me Emanuelli Lourenço Cabral Gracioli  
Banca Examinadora – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Novo Hamburgo, outubro de 2012.

Dedico este trabalho ao meu marido Rogério, que está sempre me apoiando em todos os momentos da minha vida... Meu companheiro de todas as horas.

## AGRADECIMENTOS

Neste momento começo a refletir sobre todo o tempo em que estive na graduação. Lembro-me de muitas pessoas que marcaram de alguma forma essa trajetória. É interessante como as pessoas entram e saem de nossas vidas. Em um curto espaço de tempo nos aproximamos e mais rapidamente nos afastamos. De qualquer maneira, quero agradecer a todos os amigos que passaram na minha vida, mas que por um motivo ou outro, não permaneceram.

Também tem aqueles que permanecem e da mesma forma contribuíram com o meu crescimento. Porém estes ainda continuam contribuindo... Agradeço a estes também.

Aos meus colegas de trabalho, agradeço em especial Luciana, Ângelo e Sheila e Jocasta.

Agradeço a minha família, minha mãe, meu pai, minha avó, minha irmã e meus sobrinhos... Sim! Está no fim! Mas é apenas uma etapa que está sendo concluída.

Ao meu marido, Rogério eu agradeço muito e muito. Sempre junto comigo, me apoiando, me ouvindo, às vezes dizendo coisas que não queria ouvir, mas me ajudando de alguma forma.

Agradeço a todos os professores que com certeza contribuíram muito para que este dia chegasse.

Para minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanusca Dalosto Jahno eu agradeço infinitamente. Por tudo que aprendi com ela, pelo tempo em que passamos juntas, e principalmente por ter me aceitado como orientanda antes de me conhecer. Esse estudo me trouxe além do conhecimento adquirido, a convivência com uma pessoa maravilhosa.

Claro, não poderia esquecer-me de agradecer a Emanuelli e a Márcia, por terem me auxiliando durante todo o trabalho. Obrigada, Gurias!

Agradeço a todos os colegas da PUC e da Feevale que foram bastante importantes nesse momento.

Mesmo que não tenha citado o nome de alguém, agradeço a todos que colaboraram de alguma maneira, para que esse dia chegasse.

*“Há três métodos para ganhar sabedoria: primeiro, por reflexão, que é o mais nobre; segundo, por imitação, que é o mais fácil; e terceiro, por experiência, que é o mais amargo”.*

**(Confúcio)**

## RESUMO

O desenvolvimento de novos biomateriais poliméricos têm estimulado muitos estudos atualmente. A substituição de tecidos e órgãos, ou a regeneração de tecidos tem impulsionado o uso de *scaffolds* de polímeros biodegradáveis para utilização em diversos campos da Medicina e Odontologia. Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de *scaffolds* de poliuretano biodegradável para possível uso odontológico. Dois polímeros com diferentes massas molares foram utilizados para confecção de *scaffolds* de poliuretano biodegradável. Os *scaffolds* de poliuretanos chamados respectivamente de PU-1 e PU-9, foram imersos em dois meios simulados distintos, sendo um deles PBS e outro meio foi saliva artificial. Os tempos estabelecidos para a realização das avaliações foram de 7, 14, 30, 60, 90 e 120 dias. Foram avaliados seus comportamentos físico-químicos, morfológicos e térmicos antes e após cada retirada. As amostras foram avaliadas em relação a sua perda de massa, pH, análise de espectrometria por infravermelho (IV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados foram avaliados e apresentaram principalmente variação da massa molar, declínio do pH (em algumas situações), declínio da temperatura de transição vítrea, leve aumento na temperatura de fusão e redução no valor da massa molar ponderal média (Mw). Sendo assim, foi possível identificar o potencial uso dos materiais para odontologia, porém há necessidade que o estudo seja avaliado em relação às pesquisas *in vitro* com células e *in vivo*.

**Palavras-chave:** Polímeros. Biomateriais. *Scaffolds*. Odontologia.

## ABSTRACT

Polymers made from biomaterials have stimulated many studies these days. The replacement of tissues and organs or tissue regeneration has driven the use of scaffolds of biodegradable polymers in various fields of medicine. One of these fields is dentistry. This paper had as objective to evaluate the application of biodegradable polyurethane scaffolds for possible use in dentistry. Two polymers with different molecular weights were used to make polyurethane biodegradable scaffolds. The polymers are respectively called PU-1 and PU-9. The scaffolds had their physico-chemical, morphological and thermal behaviors evaluated immersed in two distinct ways simulated, one being phosphate buffer solution (PBS) and other artificial saliva. The time set for performing the evaluations were 7, 14, 30, 60, 90 and 120 days. After each withdrawal, the samples were evaluated in relation to its mass loss, pH, Infra Red (IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results were evaluated and the main points obtained were the variation of molar mass, decrease in pH (in some cases), decrease in glass transition temperature, a light increase in melting temperature and decrease in the value of the molar mass weight average ( $M_w$ ). Although, it was possible to identify the possible use of materials for dentistry, nevertheless the study must be valued related to research *in vitro* with cells and *in vivo*.

**Key-words:** Polymers. Biomaterials. Scaffolds. Dentistry.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação genérica de formação do poliuretano.....	18
Figura 2: Principais diisocianatos utilizados nas sínteses de poliuretanos.....	19
Figura 3: Principais polióis utilizados nas sínteses de poliuretanos. ....	21
Figura 4: Representação esquemática de Pu's segmentados. ....	22
Figura 5: Polímeros usados como biomateriais.....	27
Figura 6: Etapas de degradação dos poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos). (a) Amostra inicial não degradada. (b) Absorção de água e início da hidrólise com diminuição do peso molecular. (c) Diferenciação de degradação entre a superfície e o centro da amostra. (d) Difusão de oligômeros solúveis através da camada superficial da amostra. (e) Estágio final de degradação com presença de uma carcaça de amostra. ....	34
Figura 7: Poliuretanos nas formas utilizadas para confecção dos <i>scaffolds</i> . ....	38
Figura 8: <i>Scaffold</i> em PU-1 após secagem.....	38
Figura 9: <i>Scaffold</i> em PU-9 após secagem.....	39
Figura 10: <i>Scaffolds</i> de PU-1 e PU-9 em água destilada. ....	39
Figura 11: Amostras em banho termostatizado.....	41
Figura 12: Amostras de <i>scaffolds</i> imersas em meios simulados.....	41
Figura 13: IV dos <i>scaffolds</i> de PU-1 imersos em saliva artificial. ....	48
Figura 14: IV dos <i>Scaffolds</i> de PU-9 imersos em Saliva Artificial.....	49
Figura 15: IV dos <i>Scaffolds</i> de PU-1 imersos em PBS.....	49
Figura 16: IV dos <i>Scaffolds</i> de PU-9 imersos PBS.....	50
Figura 17: <i>Scaffolds</i> de PU imersos em Saliva artificial, com aumento de 1000X. ...	51
Figura 18: <i>Scaffolds</i> de PU imersos em PBS, com aumento de 1000X. ....	52
Figura 19: Variação de Tg e Tm do PU-1 em saliva artificial.....	55
Figura 20: Variação da Tc no PU-1 em saliva artificial.....	56
Figura 21: Variação de Tg e Tm no PU-9 em saliva artificial.....	57
Figura 22: Variação da Tc no PU-9 em saliva artificial.....	58
Figura 23: Variação de Tg e Tm no PU-1 em PBS.....	59
Figura 24: Variação da Tc no PU-1 em PBS.....	60
Figura 25: Variação de Tg e Tm no PU-9 em PBS.....	60
Figura 26: Variação da Tc no PU-9 em PBS.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses dos poliuretanos.....	36
Tabela 2: Relação entre diisocianatos utilizados nas sínteses dos poliuretanos .....	36
Tabela 3: Materiais usados na confecção dos <i>scaffolds</i> . .....	37
Tabela 4: Relação utilizada entre polímero, solvente e sal. ....	37
Tabela 5: Origem dos meios simulados .....	40

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: pH dos <i>scaffolds</i> de PU-1 e PU-9 em Saliva Artificial.....	45
Gráfico 2: pH dos <i>scaffolds</i> de PU-1 e PU-9 em PBS.....	46
Gráfico 3: Variação de massa em relação ao tempo de análise. ....	46
Gráfico 4: Variação de Mw de acordo com a análise de GPC. ....	53
Gráfico 5: Variação percentual de Mw entre <i>scaffolds</i> de PU biodegradável.....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
C	Carbono
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HDI	1,6-Hexametileno diisocianato
H <sub>12</sub> MDI	4,4-Diciclohexilmetileno diisocianato
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
IP	Índice de polidispersidade
IV	Espectroscopia de infravermelho
LDI	Lisina diisocianato
LOR	Laboratório de organometálicos e resinas
MDI	4,4-difenilmetano diisocianato
MEK	Metiletilcetona
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
NCO	Grupo isocianato
NHCOO	Grupo poliuretano
O	Oxigênio
OH	Grupo hidroxila
PBS	Solução tampão fosfato salino
PDO	Poli (dioxanona)
PEG	Poli (etilenoglicol)
PGA	Poli (ácido glicólico)
pH	Potencial hidrogeniônico
PHB	Poli (ácido hidroxibutirato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PCL	Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
PU	Poliuretano
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
TDI	2,6-tolueno diisocianato
Tg	Temperatura de transição vítrea

THF	Tetrahidrofurano
Tm	Temperatura de fusão
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>16</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>16</b>
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
1.1 POLÍMEROS.....	17
1.2 POLIURETANOS .....	18
<b>1.2.1 Diisocianatos</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2.2 Polióis</b> .....	<b>20</b>
<b>1.2.3 Cadeia do Poliuretano</b> .....	<b>22</b>
<b>1.2.4 Síntese de Poliuretanos</b> .....	<b>22</b>
1.3 BIOMATERIAIS.....	23
1.4 <i>SCAFOLDS</i> .....	28
<b>1.4.1 Hidrogéis</b> .....	<b>30</b>
<b>1.4.2 Construções Fibrosas</b> .....	<b>30</b>
<b>1.4.3 Scaffolds Porosos</b> .....	<b>31</b>
1.5 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE <i>SCAFFOLDS</i> .....	31
<b>1.5.1 Evaporação de solvente</b> .....	<b>31</b>
<b>1.5.2 Lixiviação de partículas</b> .....	<b>32</b>
<b>1.5.3 Espuma Gasosa</b> .....	<b>32</b>
<b>1.5.4 Separação de Fases</b> .....	<b>32</b>
1.6. DEGRADAÇÃO <i>IN VITRO</i> DE MATERIAIS .....	33
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
2.1 SÍNTESE DOS POLIURETANOS .....	35
2.2 CONFECÇÃO DOS <i>SCAFFOLDS</i> .....	37
2.3 DEGRADAÇÃO DOS <i>SCAFFOLDS</i> .....	40
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	42
<b>2.4.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)</b> .....	<b>42</b>
<b>2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>42</b>
<b>2.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</b> .....	<b>43</b>
<b>2.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>43</b>

<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
3.1 DEGRADAÇÃO <i>IN VITRO</i> DOS SCAFFOLDS EM POLIURETANOS.....	45
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	48
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	48
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	53
3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	55
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>

## INTRODUÇÃO

Os polímeros vêm sendo estudados por muitos anos devido a sua boa *performance* em diferentes campos da Química. Na Biomedicina tem apresentado um importante papel por apresentarem fácil controle durante a polimerização e se adequarem em diversos meios, o que facilita seu uso para aplicação em biomateriais.

Os biomateriais podem ser utilizados em contato com sistema biológico ou ainda, substituindo algum tecido ou órgão do corpo e estimulando a formação óssea. A aplicabilidade do biomaterial vai depender de alguns fatores, entre esses, a forma de implantação no organismo e a saúde do tecido, o qual estará sendo substituído. A aceitação do biomaterial no sistema biológico dependerá de importantes pontos, como a biocompatibilidade, que significa a ausência de toxicidade, quando são avaliados os efeitos do biomaterial no organismo e vice-versa; e a biodegradabilidade está inclusa entre os requisitos por se tratar da velocidade com que o material é absorvido pelo organismo ou degradado pelo mesmo.

A degradação do biomaterial pode variar de semanas a meses, o que irá depender das matérias primas utilizadas na sua polimerização e nas propriedades que estas matérias primas apresentam. Dessa forma, fica evidente que pH, condições favoráveis de temperatura, umidade e oxigênio são fatores que influenciam a degradação do biomaterial (CABRAL, 2012; JAHNO, 2005).

O poliól policaprolactona, utilizado nas sínteses dos polímeros biodegradáveis tem sido alvo de estudos nos últimos anos. Esse poliól também está incluso entre os mais utilizados na síntese de polímeros que serão empregados na substituição ou regeneração de tecidos ósseos.

O foco do estudo está baseado na confecção de *scaffolds* feitos através de polímeros biodegradáveis. Estes *scaffolds* são materiais com camada porosa que apresentam um crescimento tridimensional, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Ao passo que o *scaffold* estará sendo absorvido ou degradado pelo organismo, este material estimula o desenvolvimento de um novo tecido.

Tanto *scaffolds* de material sintéticos como de materiais naturais são utilizados nos implantes. A decisão do tipo de *scaffold* utilizado está voltada para o período de degradação que é desejado no procedimento. Isso pode ser explicado



pelo fato dos polímeros naturais sofrerem a degradação mais rapidamente que polímeros sintéticos. Sendo assim, *scaffolds* de polímeros biodegradáveis sintéticos levariam mais tempo para serem degradados do que os de polímeros naturais.

A taxa de degradação de um biomaterial pode ser observada de acordo com a sua variação física e química. Dessa forma, algumas propriedades contribuem para biocompatibilidade, incluindo entre essas, massa molar, solubilidade, forma e estrutura do implante e degradação.

No Brasil, os biomateriais ainda apresentam pouco interesse. Isso pode ser justificado pela comparação entre os preços destes e de polímeros convencionais. O que reforça o interesse da pesquisa realizada neste trabalho.

Assim, este estudo apresenta a possibilidade da utilização de *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis para uso em odontologia, levando em conta as características do material após avaliação de suas propriedades térmicas, morfológicas e físico-químicas.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação de *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis para possível utilização em odontologia.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento dos *scaffolds* imersos em saliva artificial e PBS;
- Avaliar o comportamento morfológico dos *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis;
- Avaliar a propensão dos *scaffolds* à porosidade através de perda ou ganho de massa;
- Avaliar o comportamento térmico dos *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis;
- Avaliar o comportamento físico-químico dos *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego e significa muitas partes. Assim, um material polimérico pode ser considerado como uma macromolécula constituída de muitas partes, ou unidades de repetição, denominadas meros, ligadas quimicamente entre si, por ligação covalente de modo a formar um sólido (CALLISTER, 2000; CANEVAROLO, 2002; SMITH, 1998).

As propriedades dos polímeros são dependentes do tamanho da sua molécula, que normalmente são grandes. Isso faz com que ocorram grandes variações nas suas propriedades. Quanto maior o tamanho da cadeia, menor serão as variações. Isso pode ser usado para atender a cada técnica de processamento ou aplicação (CALLISTER, 2000; CANEVAROLO, 2002).

Os polímeros são classificados em relação ao tipo de polimerização em dois grupos: de adição ou condensação.

Polímeros de adição são formados a partir de um único monômero, através de uma reação de adição, onde não há formação de subprodutos durante a reação. Este tipo de reação apresenta o mecanismo de iniciação, propagação e terminação, quando há necessidade do uso de um iniciador. As substâncias usadas na geração de polímeros apresentam ligação dupla entre carbonos. Quando ocorre a polimerização, ocorre a quebra da ligação  $\pi$  e geração de duas novas ligações simples (CANEVAROLO, 2002; PEREIRA, 2009).

Polímeros de condensação são gerados pela reação entre dois ou mais monômeros diferentes através de uma reação de condensação. Nessa reação ocorre a eliminação de outra molécula, geralmente a água, devido à formação de subprodutos de baixa massa molar. Nessa modalidade de polimerização, os monômeros não necessitam demonstrar ligações duplas por meio dos carbonos, no entanto, é extremamente necessária a presença de dois tipos de grupos funcionais distintos. Não é necessário um iniciador e há formação de cadeia polimérica de

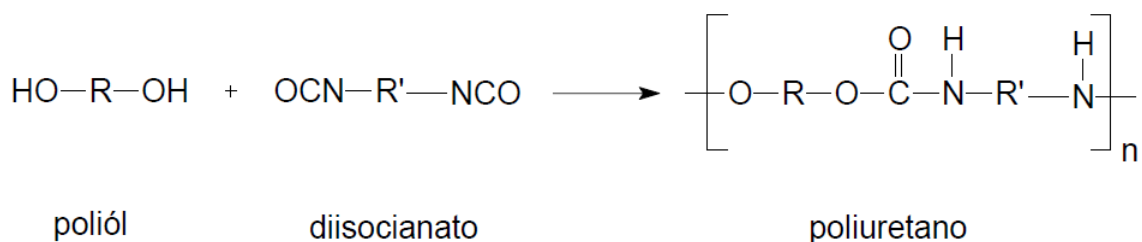
baixa massa molar já no início da reação, com o consumo de todos os materiais (CALLISTER, 2000; CANEVAROLLO, 2002; PEREIRA, 2009).

Cada monômero deve ser capaz de se ligar covalentemente com outros dois monômeros, no mínimo, para que ocorra a reação de polimerização. O número de pontos reativos na molécula é chamado de funcionalidade. Desta forma, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade dois, ou seja, ser bifuncional (CALLISTER, 2000; CANEVAROLO, 2002; SMITH, 1998).

## 1.2 POLIURETANOS

Poliuretanos são resinas que se formam pela reação de um isocianato (materiais que apresentam o grupo  $-N=C=O$ ), com outra espécie de produto que contenha um hidrogênio ativo, normalmente um poliól (este material contém mais de um grupo  $-OH$ ). Após a reação dos dois materiais, há a formação do grupo poliuretano ( $-NH-CO-O$ ) e podem ser apresentados na forma de termoplásticos, termofixos, elastômero ou fibras (CANEVAROLO, 2002; RKT. e N., 2001).

A Figura 1 exemplifica a reação que ocorre entre poliól e diisocianato para formação de poliuretano.



**Figura 1: Reação genérica de formação do poliuretano.**  
**Fonte: CABRAL, 2012.**

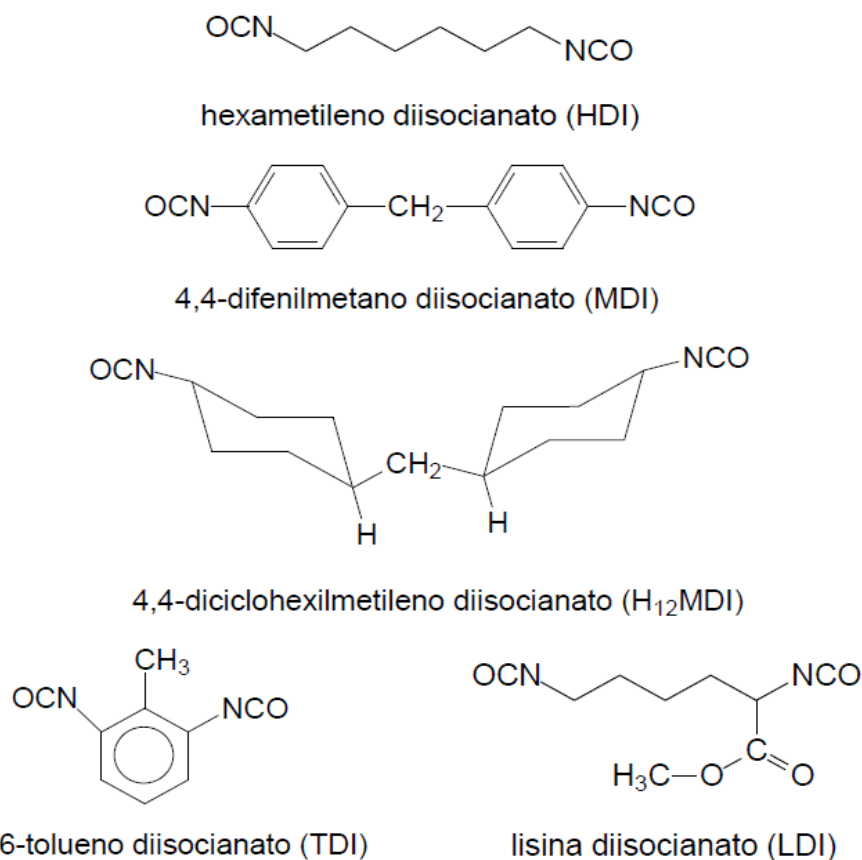
O poliuretano tem grande aplicação na vida moderna, devido as suas características. Tem ótimas propriedades físicas e químicas, podendo ser usado amplamente em campos como espumas, adesivos, revestimentos e elastômeros. Além disso, apresentam excelente tenacidade, flexibilidade e resistência à abrasão (OLIVEIRA, 2008; SMITH, 1998).

### 1.2.1 Diisocianatos

Os diisocianatos podem ser classificados como aromático ou alifático. Com base na escolha do isocianato, é possível obter propriedades diversas do produto final, devido a significantes diferenças que ocorrem entre estes compostos, como por exemplo, a retenção de cor, quando os alifáticos são superiores pela ausência do anel aromático. Por outro lado, os aromáticos são mais reativos, podendo auxiliar mais do que os alifáticos em algumas situações (CAMPANI, 2009; RKT. e N., 2001).

A ordem de reatividade dos diferentes compostos que reagem com os isocianatos é: aminas alifáticas primárias > aminas aromáticas primárias > alcoóis primários > água > alcoóis secundários > alcoóis terciários > alcoóis aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida (CAMPANI, 2009; OLIVEIRA, 2008).

Os diisocianatos são divididos em alifáticos e aromáticos. Alguns dos principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos estão representados na Figura 2.



**Figura 2: Principais diisocianatos utilizados nas sínteses de poliuretanos.**  
**Fonte: CABRAL, 2012; CAMPANI, 2009.**

Os diisocianatos utilizados nas sínteses dos poliuretanos biodegradáveis do presente estudo foram o hexametileno diisocianato (HDI) que é um diisocianato alifático linear e o diciclohexametileno diisocianato (H<sub>12</sub>MDI) que também é um diisocianato alifático, porém cíclico.

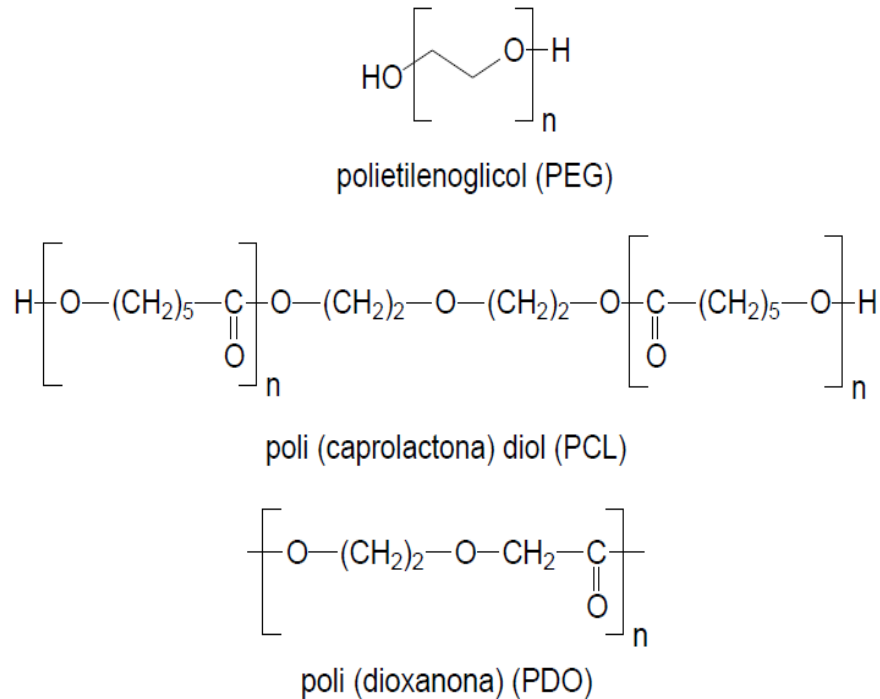
Os diisocianatos aromáticos, por serem mais reativos, geram polímeros com viscosidade maior que os alifáticos. Isso poderia interferir na preparação de poliuretanos isentos de solvente, segundo Silva, 2009. Para o presente trabalho se visualiza a dificuldade de solubilização do polímero no meio orgânico e consequente dificuldade de biocompatibilidade e biodegradabilidade.

### **1.2.2 Polióis**

Além dos isocianatos, as propriedades dos poliuretanos também são definidas pelo tipo de poliól utilizado na reação. Polióis com alta funcionalidade promovem ligações cruzadas, o que melhora dureza e resistência química. Os polióis alifáticos conferem boa resistência à luz e os aromáticos promovem uma boa resistência química (CAMPANI, 2009; OLIVEIRA, 2008).

Os polióis mais usados são basicamente de duas classes, derivados de poliéster e de poliéter. Os poliéteres são usados em maior abrangência devido à disponibilidade de ampla faixa de massa molar e características como viscosidade, composição e funcionalidade. Os poliésteres apresentam baixa estabilidade hidrofílica e degradação frente a álcalis (CABRAL, 2012, p.30).

A Figura 3 representa os principais polióis utilizados nas sínteses de poliuretanos e suas estruturas químicas.



**Figura 3: Principais polióis utilizados nas sínteses de poliuretanos.**  
**Fonte: CABRAL, 2012.**

Campani (2009), explica que polióis policaprolactona são fabricados através da polimerização por abertura do anel da  $\epsilon$ -caprolactona com álcool e que este tipo de poliól pode ser usado também para peças ortopédicas.

A policaprolactona foi o poliól poliéster utilizado nas sínteses dos poliuretanos biodegradáveis do presente estudo.

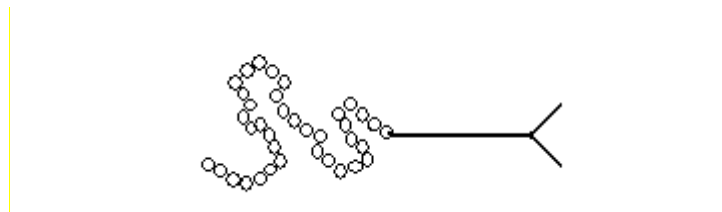
Segundo Brito (2011) a policaprolactona (PCL) é um polímero biodegradável originário do petróleo e para Oliveira e colaboradores (2010) está incluído entre os principais polímeros utilizados para reparo do tecido ósseo.

Entre as principais vantagens deste polímero pode-se citar a facilidade de controle da síntese, sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Como desvantagem cita-se sua baixa resistência mecânica (ocasionada pela diminuição de massa molar no decorrer da degradação) e a possibilidade de toxicidade local, pela reação de produtos ácidos de degradação (OLIVEIRA et al, 2010).

### 1.2.3 Cadeia do Poliuretano

As propriedades mecânicas de PUs, quando comparadas com as de outros elastômeros, são atribuídas predominantemente como um resultado de uma morfologia de duas fases: os segmentos rígidos e segmentos flexíveis (OLIVEIRA, 2008; FREITAG, 2009).

A estrutura de PUs segmentados pode ser representada esquematicamente, como mostra a Figura 4.



**Figura 4: Representação esquemática de PU's segmentados.**  
**Fonte: OLIVEIRA, 2008.**

As regiões rígidas são constituídas por reação de um diisocianato com um diól de cadeia curta (podem ser caracterizados pelos extensores de cadeia). As regiões flexíveis são constituídas, geralmente por poliól poliéter ou poliéster que confere características elastoméricas ao polímero (OLIVEIRA, 2008; SMITH, 1998).

### 1.2.4 Síntese de Poliuretanos

É possível realizar duas técnicas para obtenção de poliuretanos: O método em uma etapa e o método em duas etapas. A diferença entre os métodos está na sequência da adição dos reagentes (CAMPANI, 2009).

#### a) Método em uma etapa

Todos os reagentes (isocianato, extensor de cadeia, polióis e eventuais aditivos) são misturados simultaneamente, para formar o produto final sem a formação de pré-polímero (CAMPANI, 2009; FREITAG, 2009).

Neste método, a prioridade da reação é incerta, pois o isocianato está livre para reagir com qualquer composto do sistema, que não primeiramente com os



polióis. Isso faz com que ocorram segmentos variados, sem controle, distribuídos ao acaso (CAMPANI, 2009).

b) Método em duas etapas:

Este método, também pode ser chamado de método do pré-polímero, pois envolve a pré-reação de um isocianato com um poliól dando origem a um produto intermediário. Na segunda etapa o pré-polímero, que apresenta isocianato livre (grupo  $-N=C=O$ ) reage com um extensor de cadeia (diól ou diamina) para produzir o polímero final (CAMPANI, 2009; COUTINHO et al, 2008).

Neste método, os grupos NCO restantes reagem criando segmentos rígidos distribuídos uniformemente. Esta regularidade confere aos materiais propriedades melhoradas, como resistência ao corte e resistência a ruptura, devido à formação de blocos rígidos de tamanho pequeno e uniforme; que se comparados à técnica de uma etapa são mais curtos e numerosos (CAMPANI, 2009; OLIVEIRA, 2008).

Os polímeros vêm sendo usados em aplicações biomédicas há mais de 50 anos. A vantagem desses grupos de materiais está no fato de adequarem a diferentes situações garantindo a sua diversidade para uso como biomaterial. Dentre os biopolímeros, vêm se destacando mais recentemente os polímeros biodegradáveis que podem ser usados na substituição temporária de tecidos ou como meio para a liberação controlada de fármacos (UFMG, 2012).

### 1.3 BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais (sintéticos ou naturais; sólidos ou, às vezes, líquidos) que podem ser utilizados em dispositivos médicos, em contato com sistemas biológicos. Podem ser definidos ainda, como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (SOARES, 2005).

Várias questões são salientadas no uso de biomateriais sintéticos para regeneração de tecidos ósseos, entre elas, é que o mesmo não danifica os tecidos saudáveis, não aumentam os riscos de contaminação viral além de serem comercialmente disponibilizados. Dessa maneira, um fato de suma importância é que os biomateriais sintéticos são usados para substituir enxertos, pois são de fácil

absorção, ao mesmo tempo em que estimulam a formação óssea (OLIVEIRA et al, 2010).

A degradação de um biomaterial pode ocorrer em semanas ou meses, dependendo das propriedades do material. Estes polímeros podem ser produzidos a partir de fontes renováveis, sintetizados em laboratório, ou ainda, serem provenientes de origem animal, como a quitosana (BRITO et al, 2011).

O interesse, portanto, em estudar esse tema partiu da constatação de que no Brasil, o mercado de polímeros biodegradáveis ainda está no começo, entretanto há um desafio considerável representado pelo nível de consciência da utilização destes polímeros que deve ser superada. Isso é explicado principalmente pelo desempenho e custo se comparado com resinas convencionais (BRITO et al, 2011).

Estima-se que o mercado mundial associado à biomateriais envolva aproximadamente 35 bilhões de dólares anuais. Além disso, tal mercado apresenta uma taxa de crescimento de 11% ao ano, que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produto (UFMG, 2012).

No Brasil, este caso é mais dramático devido ao baixo nível de saúde, que apresenta altos índices de mortalidade infantil e baixa expectativa de vida se comparado com países desenvolvidos. Como forma de atender às necessidades dos brasileiros, é preciso um grande desenvolvimento científico e tecnológico na área de biomateriais. Por outro lado, as matérias primas utilizadas para essa utilização são, em grande maioria, importadas, o que gera um grande custo para a Previdência Social (UFMG, 2012).

Condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, são necessários para que ocorra a ação dos microorganismos que promovem a decomposição do material enquanto que o polímero sintético convencional é inerte ao ataque imediato de microorganismos (BRITO et al, 2011; ROSA, FRANCO, CALIL, 2001).

Segundo Oliveira e colaboradores (2010), existem três gerações de biomateriais. Na primeira se buscava materiais inertes, ou seja, que não provocassem reações estranhas no corpo. A segunda é a estudada atualmente, que busca os fatores de biodegradabilidade e biocompatibilidade. E a terceira, será a busca por respostas celulares específicas a nível molecular.

Os biomateriais não devem ser tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos. Nas aplicações sanguíneas, os mesmos não podem ser trombogênicos (CABRAL, 2012).

Podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em (CABRAL, 2012; JAHNO, 2005):

- Biotoleráveis: São praticamente todos os polímeros sintéticos e metais. Tem este nome porque são toleráveis pelo organismo e isolados dos tecidos adjacentes pela formação de camada envoltória do tecido fibroso. Tal camada pode ser induzida pela liberação de produtos químicos, íons, produtos de corrosão por parte do material implantado.

- Bioinertes: São materiais tolerados pelo organismo, porém a formação do envoltório fibroso é mínima. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônio, titânio, ligas de titânio e carbono.

- Bioativos: Neste caso, ocorrem ligações químicas entre o tecido ósseo e o material (osteointegração). A ligação química ocorre em função da similaridade entre estes materiais e a parte mineral óssea. Dentre estes materiais destacam-se os vidros e vitro-cerâmicas (à base de fosfato de cálcio e hidroxiapatita) e compostos de fosfatos de cálcio.

- Bioabsorvíveis: Este tipo de material, após certo período de tempo em contato com os tecidos são absorvidos por degradação ou solubilização pelo organismo. Os principais materiais desta classe são os biopolímeros, como o poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido glicólico) (PGA) e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PLC), entre outros.

A escolha de um material para ser usado como biomaterial depende da análise de uma série de requisitos, como por exemplo, a biocompatibilidade e a biodegradabilidade. A biocompatibilidade é entendida como o efeito que ocorre do ambiente orgânico no material e efeito que ocorre do material no organismo. Já a biodegradabilidade é o fenômeno em que o material é degradado ou solubilizado, desaparecendo do sítio de implantação, bem como a velocidade de degradação do material (OLIVEIRA et al, 2010).

Para dispositivos de aplicação em tecidos moles, os materiais se propõem a aumentar ou redefinir o tecido (ex.: implantes de seios e implantes faciais). Em aplicações ortopédicas e odontológicas, os materiais são componentes de implantes estruturais (Ex.: próteses de juntas e implantes de raiz de dente) ou são usados para reparar defeitos ósseos (ex.: parafusos e pinos inseridos em ossos) (JAHNO, 2005, p.5).

Segundo Jahno (2005), a biocompatibilidade é a capacidade de tolerância que o biomaterial tem em relação ao organismo, sem causar prejuízos ao mesmo, a

curto e longo prazo. Enquanto que o desempenho e sucesso do implante estão relacionados à biofuncionalidade.

Os principais polímeros utilizados com a finalidade de reparo do tecido ósseo são o poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido láctico) (PLA), poli (ácido hidroxibutirato) (PHB) e a poli (caprolactona) (PCL) (BRITO et al, 2011; OLIVEIRA et al; 2010).

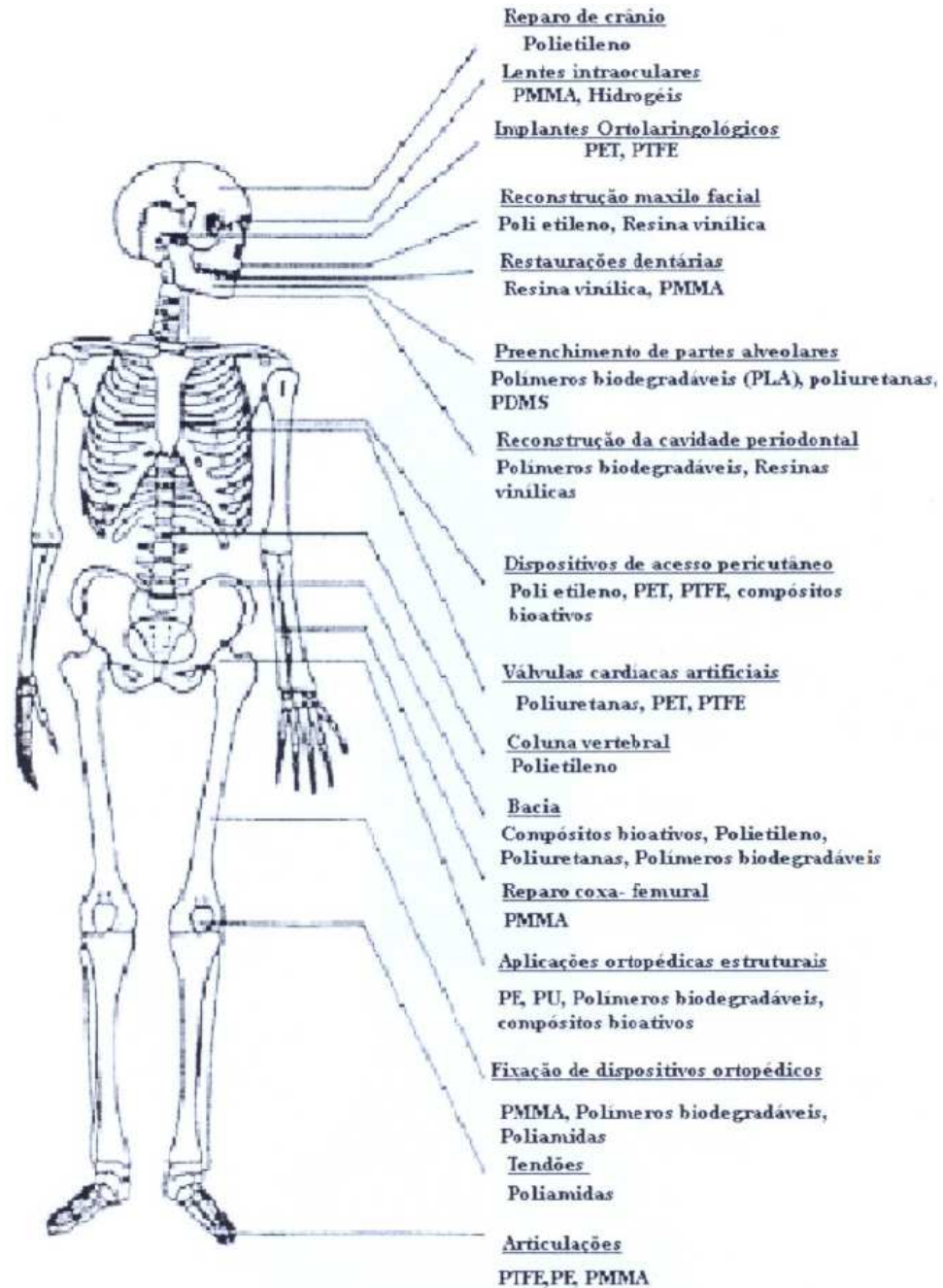
Cabral (2012) relata que “para um polímero ser usado como um biomaterial, algumas condições devem ser cumpridas. Uma exigência primária é a biocompatibilidade que significa ausência de toxicidade”.

Dessa forma, algumas propriedades contribuem decisivamente para o efeito sobre a biocompatibilidade, incluindo entre essas, massa molar, solubilidade, forma e estrutura do implante e degradação (CABRAL, 2012; JAHNO, 2005).

A Bioengenharia tecidual procura desenvolver materiais que restaurem, melhorem ou impeçam que seja agravada a função tecidual comprometida, as quais possam ser atribuídas a traumas, perdas ou ainda, desenvolvimento de doenças. Dessa forma, o objetivo principal é o desenvolvimento de materiais que possam substituir órgãos, sendo que estes devem apresentar tolerância imunológica, ou seja, que não cause rejeição ao organismo (OLIVEIRA et al, 2010).

Jahno (2005) relata que nos últimos 30 anos, foram desenvolvidos inúmeros substitutos sintéticos ósseos, chamados genericamente de biomateriais com o intuito de diminuir infecções pós-operatória e fraturas, uma vez que estes biomateriais trazem como benefícios esterilidade, disponibilidade e reduzida morbidade.

A Figura 5 mostra os polímeros mais utilizados como biomateriais e as partes do corpo humano mais indicadas para seu uso.



**Figura 5: Polímeros usados como biomateriais.**

Fonte: UFMG, 2012.

Algumas das vantagens do uso de biomateriais poliméricos segundo UFMG (2012) são:

- Baixa densidade;

- Facilidade de fabricação em diversos formatos, permitindo bom acabamento;
- Diversidade de propriedades;
- Baixo consumo energético para o processamento;
- Comportamento elastomérico;
- Resistência à corrosão.

#### 1.4 SCAFOLLS

Biomateriais no formato de *scaffolds* são os materiais que possuem camada porosa com propriedades biodegradáveis cuja função é servir como molde para a formação de um novo tecido. É requisito essencial dos *scaffolds* ter uma estrutura tridimensional que proporcione o desenvolvimento de tecido saudável, ou seja, guiar a migração e proliferação tecidual (OLIVEIRA et al, 2010).

Tanto polímeros naturais ou sintéticos podem ser usados pela engenharia tecidual para o desenvolvimento de moldes tridimensionais (*scaffolds*), para confecção de cartilagens, ligamentos e meniscos ou ainda guiando o comportamento celular para reparo do tecido (OLIVEIRA et al, 2010; VIAL & ANDREOPOULOS, 2009; SUBIA, KUNDO & KUNDO, 2010).

Os materiais sintéticos são bastante usados para este tipo de técnica pela sua facilidade de produção e também devido ao baixo custo. Atualmente os polímeros mais utilizados para este fim são Poli(etilenoglicol) (PEG), Poli (propileno-fumaratos) e Poliuretanos. Já os polímeros naturais, como quitosana, celulose e gelatina, também são recomendados, porém há uma desvantagem, quando a degradação deve ocorrer em longo prazo. Este fato é justificado devido a sua constante interação que traz como consequência a susceptibilidade à degradação enzimática (VIAL & ANDREOPOULOS, 2009).

“Biomateriais em *scaffolds* são aqueles que possuem arcabouço tridimensional poroso, propriedades bioativas e biodegradáveis, que servem de molde para a formação do novo tecido” (OLIVEIRA et al, 2010, p.40).

A cartilagem é um tipo de tecido que pode ser substituído por biomaterial de engenharia. Muitas vezes, pode ocorrer degradação da cartilagem devido a

anomalias congênitas ou traumas. No entanto, o processo de reparação é muito lento, sendo que na maioria dos casos, não é substituído integralmente. É com esse propósito que a engenharia tecidual tem se tornado uma opção atraente (VIAL & ANDREOPOULOS, 2009; SUBIA, KUNDO & KUNDO, 2010).

As propriedades mecânicas e a degradação estão particularmente ligadas ao material utilizado. Em particular, o tempo de degradação do biomaterial em *scaffold* deve coincidir com o tempo de regeneração do novo tecido (OLIVEIRA et al, 2010; VIAL & ANDREOPOULOS, 2009).

Um dos mais utilizados métodos para fabricação de moldes *scaffolds* é a lixiviação, a qual tem vantagens como a facilidade da técnica para controle de tamanho e geometria dos poros. Através deste método é feito o controle de porosidade, no qual é feito a dispersão de sal, açúcar ou cera (material em pó) em um líquido, pelo processo de evaporação, reticulação ou outra reação onde o líquido pode ser evaporado (SUBIA, KUNDO & KUNDO, 2010).

Os biomateriais direcionam a adesão, migração e proliferação celular, e de acordo com a sua alteração física e química é possível controlar a sua taxa de degradação. É relevante salientar que o biomaterial pode perder as suas características se for implantado de forma inadequada, assim como a regeneração óssea pode não ocorrer de forma adequada se o sítio receptor não estiver saudável, seja por infecções ou sequelas de irradiação (OLIVEIRA et al, 2010).

A principal característica para atuar como substituto ósseo, o biomaterial em *scaffolds* deve ser poroso, com diâmetro adequado e boa conexão entre os poros (para permitir adequada migração e proliferação entre os vasos sanguíneos), para o desenvolvimento do crescimento celular saudável (OLIVEIRA et al, 2010).

Segundo Vial & Andreopoulos (2009), os *scaffolds* porosos vêm sendo desenvolvidos em diversos métodos e também com diversos biomateriais, resultando em geometrias que podem influenciar no comportamento celular.

O biomaterial pode ser utilizado também para liberação de fármacos através de alterações de temperatura, força iônica ou pH por mínimos estímulos do meio. Dessa forma, a alteração de pH no meio, levaria o material de um estado estável para um estado ativo, o que permitiria a liberação de drogas. Por esse motivo, esse tipo de biomaterial receberia o nome de biomaterial inteligente (OLIVEIRA et al, 2010).

Segundo Subia, Kundu e Kundu (2010) biomateriais em *scaffolds* devem apresentar as seguintes características:

- Biocompatibilidade, para evitar respostas indesejadas no implante do tecido;
- Deve ter a química de superfície excelente para permitir a migração, a proliferação e diferenciação das células;
- Poros interligados com tamanho de poro apropriado para suportar a infiltração de células;
- Biodegradabilidade controlada para auxiliar a formação do novo tecido;
- Propriedades mecânicas adequadas para manter a estrutura e a função imediatamente após o implante no corpo e durante a remodelação dos novos tecidos;

A principal característica de *scaffolds* é a capacidade do material em direcionar ou conduzir o crescimento ósseo da superfície (OLIVEIRA et al, 2010).

Segundo Vial & Andreopoulos (2009), os *scaffolds* podem ser classificados como hidrogéis, construções fibrosas e *scaffolds* porosos.

#### **1.4.1 Hidrogéis**

Os hidrogéis são reticuladores poliméricos que absorvem grande quantidade de água ou outro fluido biológico e podem ser preparados através da injeção de espuma. As propriedades físicas e químicas do hidrogel dependerão inteiramente do reticulador e do polímero utilizado no processo (VIAL & ANDREOPOULOS, 2009).

#### **1.4.2 Construções Fibrosas**

Construções fibrosas podem ser de tecidos ou não tecidos de fibras que podem ser variados para ditar o comportamento celular devido ao direcionamento do diâmetro da fibra e o espaço entre as fibras. A vantagem dos não tecidos está situada na distribuição espacial das fibras, já os tecidos fibrosos são mais resistentes



e podem ser preparados com uma variedade de porosidades (VIAL & ANDREOPOULOS, 2009).

### **1.4.3 Scaffolds Porosos**

Os *scaffolds* porosos apresentam algumas características que ditam o seu comportamento em um ambiente fisiológico. Entre estas características estão o tamanho dos poros, a porosidade e a interconectividade. Dessa forma, a porosidade determina a área de superfície para adesão celular e o tamanho dos poros. Já a interconectividade afetará o comportamento celular e o metabolismo de transporte dentro do *scaffold* (VIAL & ANDREOPOULOS, 2009).

## **1.5 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE SCAFFOLDS**

Algumas das principais técnicas para produção de *scaffolds* serão descritas a seguir:

### **1.5.1 Evaporação de solvente**

A técnica de evaporação de solvente para preparação de *scaffolds* é uma das mais simples e baratas, pois não há necessidade de nenhum equipamento, apenas a completa evaporação do solvente do molde *scaffold*. O método é baseado em mergulhar o molde em uma solução polimérica e permitir a secagem total desta solução para que ocorra a formação de uma camada polimérica. Como desvantagem essa técnica apresenta a possibilidade do solvente tóxico afetar outros componentes da formulação. Esse problema pode ser evitado através da secagem total do solvente por processo utilizando vácuo, porém a desvantagem é que para isso se requer grande quantidade de tempo (SUBIA, KUNDU E KUNDU, 2010).

### 1.5.2 Lixiviação de partículas

Sal, cera ou açúcar (porogênios) são utilizados para produção de poros ou canais nesta técnica, que é uma das mais utilizadas para fabricação de *scaffolds*. Sal, açúcar ou cera são misturados junto com um solvente e também com o polímero. Após, essa solução é vertida nos moldes e o solvente evaporado. Após a evaporação do solvente, o porogênio é lixiviado para a formação dos poros. A vantagem da técnica está situada no controle do tamanho dos poros e partículas através da adição do porogênio (SUBIA, KUNDU E KUNDU, 2010).

### 1.5.3 Espuma Gasosa

Esta técnica não requer a utilização de solvente orgânico e alta temperatura, impedindo com isso, a contaminação que pode vir a ocorrer nas outras técnicas. É utilizado gás de dióxido de carbono com alta pressão para a formação de poros, que será dependente da quantidade de espuma dissolvida no polímero. Isso torna o polímero menos denso e a estrutura tridimensional do *scaffold* será formada quando o processo de formação de espuma está completo (SUBIA, KUNDU E KUNDU, 2010).

### 1.5.4 Separação de Fases

A separação de fases requer uma alteração na temperatura para a separação do polímero em duas fases, onde uma apresenta alta concentração de polímero e a outra baixa concentração de polímero. Com a redução da temperatura na fase líquido-líquido, ocorrerá a formação de duas fases sólidas. O solvente orgânico utilizado na solução poderá ser eliminado por evaporação, sublimação ou extração. A vantagem desta técnica é que a mesma pode ser combinada com outras

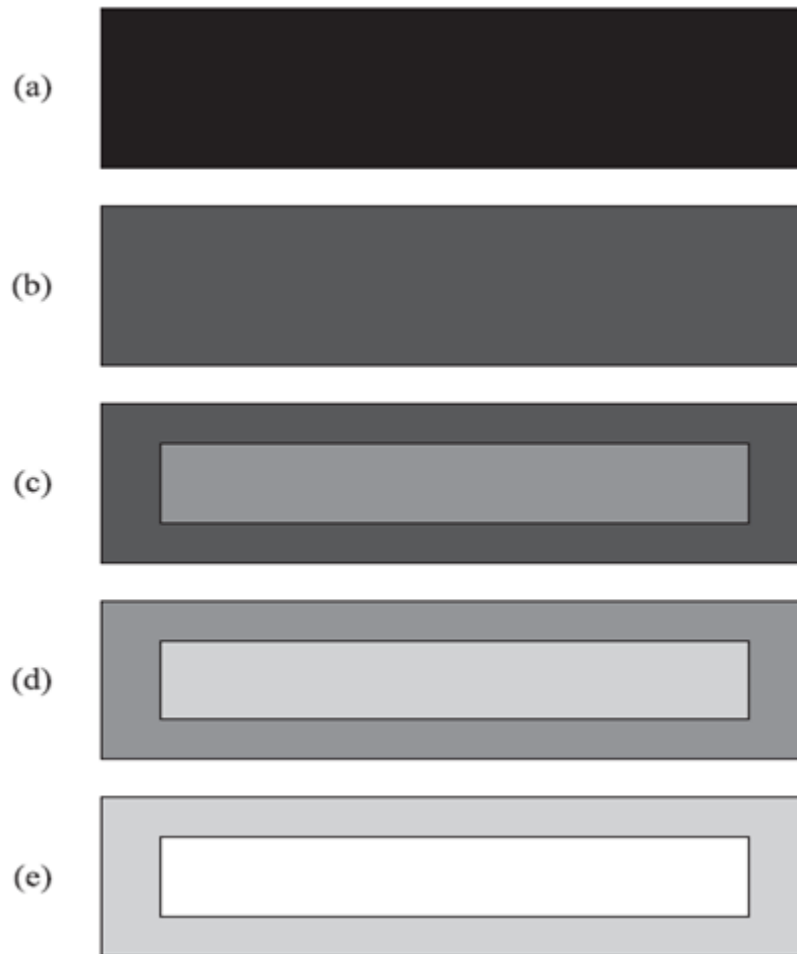
técnicas, como por exemplo, a lixiviação de partículas (SUBIA, KUNDU E KUNDU, 2010).

## 1.6. DEGRADAÇÃO *IN VITRO* DE MATERIAIS

A degradação pode ser descrita como um processo irreversível que caracteriza tipicamente a mudança nas características do material como massa molar, estrutura química e força mecânica (KLOSS, 2007).

O processo de degradação em materiais como os poli( $\alpha$ -hidróxi ácidos), onde se encontra o PCL, é descrito por Barbanti, Zavaglia e Duek (2005), como sendo um mecanismo composto por várias etapas. Na primeira etapa ocorre a hidratação do material ocasionada pelos fluídos aquosos do corpo. A segunda etapa se dá através das moléculas de água, já existentes nos materiais, que reagem com as ligações de ésteres que originam produtos na forma de oligômeros ou monômeros, que por sua vez serão solúveis e não tóxicos. Na terceira e última etapa ocorre a perda de massa, diminuição da massa molecular ponderal média (Mw) e algumas propriedades mecânicas como resistência à tração e compressão são diminuídas. Com a presença de produtos de hidrólise das ligações de ésteres, a presença de grupos ácidos catalisam as reações de degradação. O acúmulo de ácidos faz com que ocorra uma degradação mais acentuada no centro da amostra, deixando a superfície com uma taxa mais lenta de degradação.

Essas etapas podem ser esquematizadas através da Figura 6.



**Figura 6: Etapas de degradação dos poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos).**  
(a) Amostra inicial não degradada. (b) Absorção de água e início da hidrólise com diminuição do peso molecular. (c) Diferenciação de degradação entre a superfície e o centro da amostra. (d) Difusão de oligômeros solúveis através da camada superficial da amostra. (e) Estágio final de degradação com presença de uma carcaça de amostra.

Fonte: BARBANTI, ZAVAGLIA E DUEK, 2005.

Os estudos de degradação *in vitro* tem vantagem em relação aos estudos *in vivo*, pois geram gastos menores, é possível realizar um processo acelerado e ainda podem ser quantificados pH, temperatura, produtos e subprodutos de degradação (BAMBARTI, ZAVAGLIA E DUEK, 2005).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho avaliou a possibilidade do uso de *scaffolds* produzidos com poliuretano biodegradável para odontologia.

O polímero utilizado foi preparado no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). A degradação das amostras em meio simulado utilizando saliva artificial e Solução tampão fosfato salino (PBS) foram realizadas durante 120 dias na Central Analítica da Universidade Feevale. As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). A análise de Espectroscopia no Infravermelho (IV) foi realizada na Central Analítica da Universidade Feevale e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados de Materiais da Universidade Feevale.

### 2.1 SÍNTESE DOS POLIURETANOS

Dois tipos de poliuretanos biodegradáveis foram utilizados no estudo. Um poliuretano de alta massa molar ( $M_w$  225.571 g/mol), denominado de PU-9 e o outro de baixa massa molar ( $M_w$  72.144g/mol), denominado de PU-1. Ambos foram sintetizados pela Química Industrial Emanuelli Lourenço Cabral, de um projeto em conjunto com a Faculdade de Química da PUCRS e Universidade Feevale.

Os poliuretanos foram sintetizados pela técnica de uma única etapa onde o polímero poliuretano é obtido pela reação entre o poliól e o diisocianato (razão molar NCO/OH = 1,0 –1,1) em meio solvente, o qual foi utilizado metiletilcetona (MEK). O catalisador utilizado foi o dibutildilaurato de estanho a 50°C. A reação foi acompanhada através da técnica de titulometria com N-dibutilamina (teor residual de NCO livre).

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados para síntese de ambos os poliuretanos biodegradáveis.

**Tabela 1: Reagentes utilizados nas sínteses dos poliuretanos**

<b>PRODUTO</b>	<b>ORIGEM</b>	<b>MM (g/mol)</b>	<b>DENSIDADE (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Policaprolactona Diol (PCL)	Aldrich	2.000	-
Policaprolactona Diol (PCL)	Aldrich	10.000	-
Hexametilenodiisocianato (HDI)	Aldrich	168,20	1,05
Diciclohexilmetilenodiisocianato H <sub>12</sub> MDI	Bayer	262,34	1,07
Dibutildilaurato de Estanho (DBTDL)	Miracema/ Nuodex	631,56	1,06
Metiletilcetona (MEK)	Merck	72,10	0,82

Fonte: DO AUTOR, 2012.

A Tabela 2 apresenta a relação entre os diisocianatos utilizados para síntese dos poliuretanos.

**Tabela 2: Relação entre diisocianatos utilizados nas sínteses dos poliuretanos**

<b>POLIURETANO</b>	<b>DIISOCIANATO</b>	<b>POLIOL</b>	<b>Mn (g/mol)<sup>a</sup></b>	<b>Mw (g/mol)<sup>b</sup></b>
PU-1	HDI/H12MDI (2:1)	PCL 2.000	34.876	72.144
PU-9	HDI/H12MDI (2:1)	PCL 10.000	118.111	225.571

Fonte: DO AUTOR, 2012.

<sup>a</sup> Mn: Massa molecular numérica média é a massa molecular de todas as cadeias dividida pelo número total de cadeias (CANEVAROLO, 2002, p. 96).

<sup>b</sup> Mw: Massa molecular ponderal média, onde a massa das cadeias poliméricas é mais importante do que o número de cadeia (CANEVAROLO, 2002, p.96).

## 2.2 CONFECÇÃO DOS SCAFFOLDS

Para confecção dos *scaffolds* foram utilizados os materiais apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Materiais usados na confecção dos *scaffolds*.**

<b>MATERIAL</b>	<b>FORNECEDOR</b>
PU-1	PUCRS
PU-9	PUCRS
Cloreto de Sódio	MERCK
Tetrahidrofurano (THF) P.A.	ACS (Vetec)

**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Segundo Subia, Kundo e Kundo (2010), o agente porogênico, no caso do presente trabalho, cloreto de sódio, é utilizado na técnica de evaporação de solvente e lixiviação de partículas para formação de poros nos *scaffolds* de polímeros biodegradáveis.

O polímero de alta massa molar, PU-9, permaneceu durante 24 horas solubilizando em solvente tetrahidrofurano (THF), com agitação constante e sem aquecimento. Já o PU-1 permaneceu solubilizando durante 1 hora, com agitação constante e sem aquecimento, no mesmo solvente. A concentração de polímero em solvente foi de 10%.

Após a solubilização do polímero, foi pesado o cloreto de sódio e adicionado à mistura. A proporção utilizada entre ambos os polímeros biodegradáveis e cloreto de sódio foi de quatro partes do polímero para uma parte do sal.

Para obter grânulos do mesmo tamanho, ou seja, manter a uniformidade dos grânulos constante foi utilizado uma peneira de 100 mesh (150µm de diâmetro).

A Tabela 4 apresenta as quantidades percentuais de cada material.

**Tabela 4: Relação utilizada entre polímero, solvente e sal.**

<b>POLÍMERO</b>	<b>%</b>	<b>SOLVENTE THF (%)</b>	<b>SAL (NaCl) (%)</b>
PU-1	10	90	2,5
PU-9	10	90	2,5

**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Com a mistura de polímero, solvente e cloreto de sódio pronta, a mesma foi vertida em formas de silicone no formato de disco de 12mm de diâmetro e secos sob ar comprimido até completa evaporação do solvente.

A Figura 7 apresenta o PU nas formas utilizadas para confecção dos *scaffolds*.



**Figura 7: Políuretanos nas formas utilizadas para confecção dos *scaffolds*.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

As Figuras 8 e 9 apresentam os *scaffolds* após o período em que foram submetidos à secagem.



**Figura 8: Scaffold em PU-1 após secagem.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.





**Figura 9: Scaffold em PU-9 após secagem.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

As amostras foram colocadas em um béquer de 500mL com água destilada e permaneceram por 30 minutos. Esse procedimento é feito para ocorrer à lixiviação do sal.

A Figura 10 apresenta este procedimento.



**Figura 10: Scaffolds de PU-1 e PU-9 em água destilada.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

Após a lixiviação do sal, as amostras foram secadas em dessecador sob vácuo durante 4 horas.

### 2.3 DEGRADAÇÃO DOS SCAFFOLDS

Foram utilizados para a simulação de degradação dos *scaffolds* feitos de poliuretanos biodegradáveis: Saliva artificial e solução tampão fosfato salino (PBS).

A Tabela 5 apresenta a origem dos meios simulados.

**Tabela 5: Origem dos meios simulados**

<b>MEIO SIMULADO</b>	<b>ORIGEM</b>
Saliva Artificial	Panvel Farmácias
PBS	0,01M SIGMA-ALDRICH

**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Preetha e Banerjee (2005) relatam que a saliva humana é composta de materiais orgânicos e inorgânicos como glicoproteínas, água, enzimas e eletrólitos, sendo um fluido viscoso e elástico. Limpeza, lubrificação e integridade da mucosa são as funções da saliva, a qual possui um pH ligeiramente alcalino de aproximadamente 7,4.

A avaliação de degradação das amostras foi realizada conforme o método ASTM F1635 (2011). Este método é feito para avaliar a degradação *in vitro* de resinas poliméricas onde se verifica a perda de massa do material avaliado. O meio utilizado é solução fosfato salino (PBS) para se obter uma aproximação da degradação do material absorvível. Polímeros conhecidos por degradar, principalmente por hidrólise podem ser avaliados por este método, entre eles, a caprolactona (ASTM, 2012).

Os *scaffolds* de PU-1 e PU-9 ficaram imersos, dentro de tubos de ensaio nos meios simulados mencionados - PBS e saliva artificial - durante um tempo pré-determinado, de 7, 14, 30, 60, 90 e 120 dias. As amostras retiradas em cada período de tempo foram lavadas, secas e pesadas. Neste momento também foi avaliado pH e variação de massa.

A Figura 11 apresenta o banho termostatzado com os tubos de ensaio com as amostras imersas em meios simulados e a Figura 12 apresenta os tubos de ensaio com as amostras imersas nos meios simulados.



Figura 11: Amostras em banho termostatzado.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

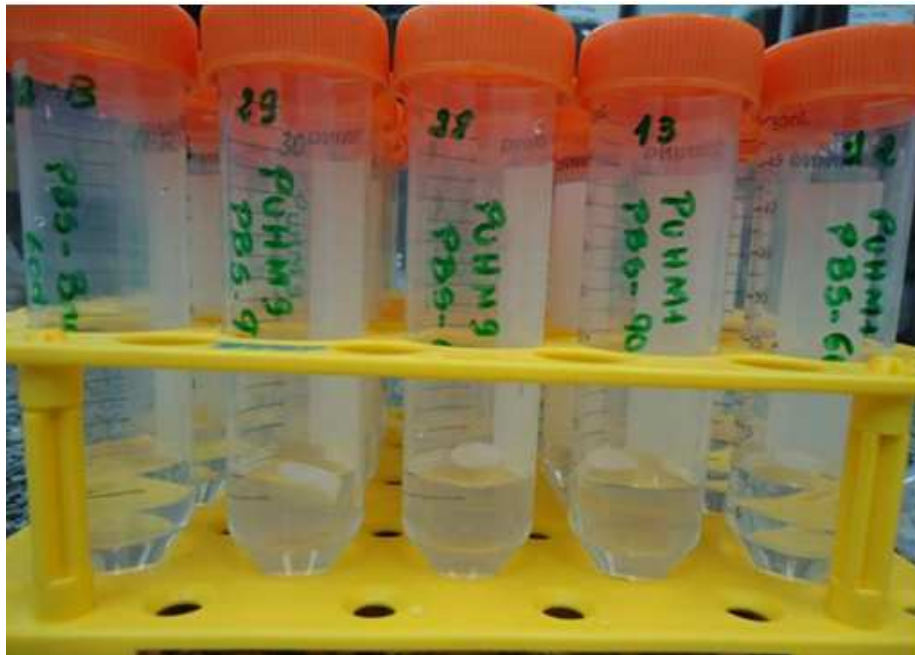


Figura 12: Amostras de *scaffolds* imersas em meios simulados.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.4.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada para análise qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. A região mais utilizada no IV é a do IV-médio que se estende de cerca de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$ . A identificação do composto orgânico se dá através da comparação entre grupos funcionais presentes na amostra e sua respectiva região de frequência apresentado no espectro. O resultado é obtido através de número de ondas ( $\nu$ ), cuja unidade é o centímetro inverso ( $\text{cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN, 1994; SKOOG, 2009).

As análises de IV foram realizadas na Universidade Feevale, utilizando o equipamento de Espectrofotômetro marca Bomen, modelo MB Séries com célula de seleneto de zinco.

### 2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma análise que fornece imagens da morfologia da superfície de amostras. Durante a obtenção da imagem, um feixe de elétrons incide na superfície da amostra, e é movido linearmente através da superfície na direção x, retornando a sua posição inicial, quando é deslocado para a posição y. Um sinal ainda é recebido sobre a superfície (posição z), sendo armazenado em um computador e convertido em imagem (SKOOG, 2009).

As análises morfológicas de MEV foram realizadas em equipamento JOEL, Modelo JSM-6510LV, disponível no laboratório de Estudos Avançados de Materiais da Universidade Feevale. As amostras foram metalizadas com sobreposição de camada de ouro, conforme procedimento padrão e foi aplicada um voltagem entre 5 e 10 kV.

### 2.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (ou por exclusão de tamanho) é um tipo de cromatografia líquida que permite a separação de substâncias de acordo com o seu tamanho molecular ou de acordo com a forma da molécula (SKOOG, 2009; VOGEL, 1992).

Skoog (2009) ressalta que esta técnica é particularmente aplicada às espécies de alta massa molar.

As análises por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foram realizadas com HPLC pump-1515 isocrático utilizando detector de índice de refração Waters Instruments 2412 e THF como eluente. As amostras foram preparadas a partir de uma solução do material em THF com uma concentração de 5 mg/mL.

### 2.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é um método térmico, o qual, a amostra é avaliada juntamente com um referencial em suportes no instrumento. Os aquecedores aumentam a temperatura em forma de rampa à taxa específica ou pode ser mantido a uma dada temperatura. O DSC é considerado uma análise quantitativa (SKOOG, 2009).

Alguns eventos térmicos podem ocorrer na amostra enquanto a mesma é submetida à elevação de temperatura, podendo-se citar:

- ✓ Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ): Está associada à região amorfa dos polímeros. É a transição de um material do estado vítreo para um estado elástico. Nesta temperatura, o polímero sofre alteração de volume e expansão, fluxo de calor e capacidade calorífica. Abaixo desta temperatura desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se mais rígido, duro e quebradiço (CANEVAROLO, 2002; MANO, 1991; SKOOG, 2009).
- ✓ Cristalinidade e taxa de cristalização: O nível de cristalinidade de uma amostra é obtido pela medida da entalpia de fusão de uma amostra

$(\Delta H_f)_{\text{amostra}}$  comparada a entalpia de fusão de um material totalmente cristalino  $(\Delta H_f)_{\text{cristal}}$ , quando a fração da cristalinidade é dada por:  $(\Delta H_f)_{\text{amostra}} / (\Delta H_f)_{\text{cristal}}$  (SKOOG, 2009).

- ✓ Temperatura de Fusão ( $T_m$ ): A temperatura de fusão é bastante utilizada para determinar a pureza de substâncias e é aquela em que a região ordenada (região cristalina) dos polímeros se desagrega e funde (CANEVAROLO, 2002; MANO, 1991; SKOOG, 2009).

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram feitas utilizando um equipamento TA Instruments modelo Q20, em um intervalo de temperatura de -90 a 200 °C, com uma variação de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 DEGRADAÇÃO *IN VITRO* DOS SCAFFOLDS EM POLIURETANOS

Os gráficos a seguir apresentam os resultados de pH das amostras de PU-1 e PU-9 imersas em saliva artificial e PBS durante o período total de 120 dias de análise da degradação dos *scaffolds*. O resultado de zero dia é referente à prova em branco. Sendo o Gráfico 1 para amostras de PU-1 e PU-9 imersas em saliva artificial e o Gráfico 2 para as amostras de PU-1 e PU-9 imersas em PBS.

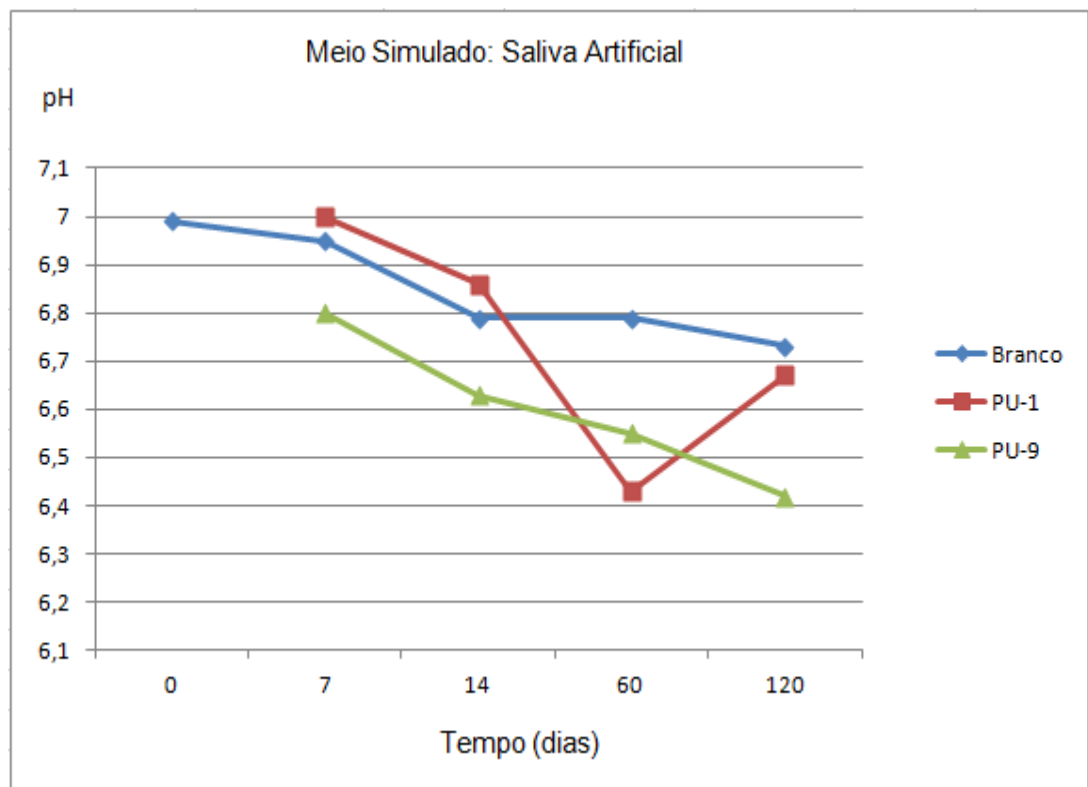
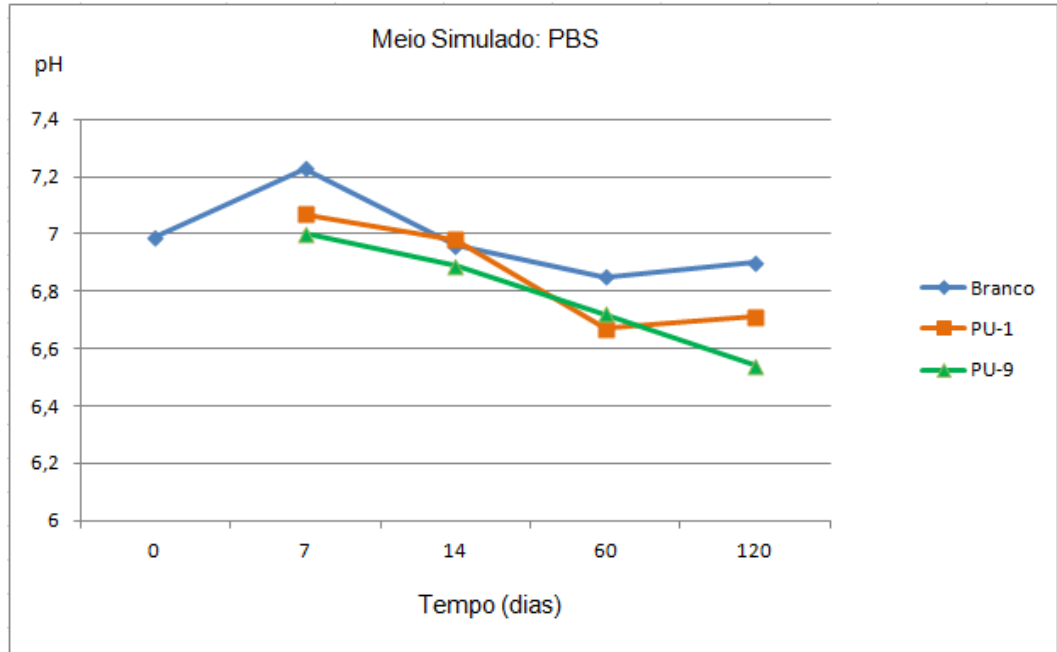
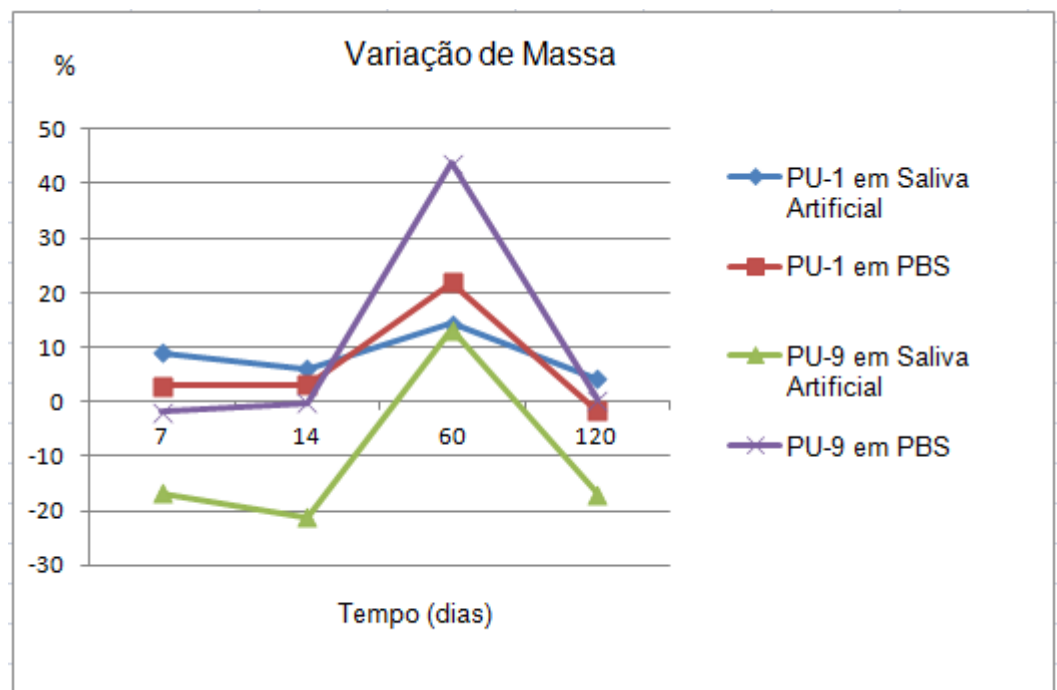


Gráfico 1: pH dos *scaffolds* de PU-1 e PU-9 em Saliva Artificial.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.



**Gráfico 2: pH dos *scaffolds* de PU-1 e PU-9 em PBS.**  
 Fonte: DO AUTOR, 2012.

Paralelamente com a análise de pH das amostras de *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis, foi realizado o acompanhamento da variação de massa. Os resultados são apresentados no Gráfico 3, o qual apresenta os percentuais de variação de massa em relação ao tempo de análise das amostras.



**Gráfico 3: Variação de massa em relação ao tempo de análise.**  
 Fonte: DO AUTOR, 2012.



Pode-se observar que na amostra de PU-1 imersa em saliva artificial, o ganho de massa se dá a partir de 7 dias de imersão no meio simulado. Da mesma forma, o pH começa a diminuir a partir de 7 dias de degradação. Com 60 dias de degradação ocorre o ponto máximo de ganho de massa; e em comparação ao pH, este é o período de degradação no qual o pH está mais baixo. O mesmo comportamento foi apresentado pela amostra de PU-1 imersa em PBS.

Segundo Gorna e Gogolewski (2001), a habilidade que alguns materiais têm em absorver água é uma medida indireta da hidrofiliabilidade. Os mesmos autores ressaltam que em alguns estudos, os polímeros que utilizaram a PCL chegaram a absorver 200% de água.

As amostras de PU-9 imersas em saliva artificial e PBS apresentaram comportamento semelhante, com pH em constante queda até o final das análises, diferindo assim, as amostras de PU-1 que apresentaram aumento de pH nos últimos dias de avaliação. Em relação à perda de massa, as amostras de PU-9 imersas em saliva artificial e PBS tiveram perda de massa até os primeiros 14 dias de degradação, tendo um elevado ganho de massa aos 60 dias de degradação e nos últimos dias de avaliação, voltaram a ter perda de massa. A diferença, aqui ressaltada, está no fato da amostra de PU-9 imersa em PBS ter apresentado a maior perda de massa em relação a todas as outras amostras. Isso pode ser explicado pelo fato da cristalinidade influenciar na absorção de água, fazendo com que a amostra do polímero biodegradável de PCL com massa molar mais elevada do estudo não absorva tanta água quanto a versão do poliuretano com baixa massa molar.

A média da variação de massa encontrada foi de 10,90% em um período de 18 semanas, abaixo do que foi encontrado na literatura, quando Gorna e Gogolewski (2001) mencionam a variação de massa em torno de 15% - 20%, para materiais que continham policaprolactona, porém em um período de 48 semanas.

De acordo com Gorna e Gogolewski (2001), a queda do pH é considerado uma desvantagem em relação aos implantes de poli( $\alpha$ -hidróxi ácidos). O autor ainda resalta que a melhor situação seria uma baixa modificação no pH. Esse fato é explicado para impedir que ocorra inflamação celular aguda (pH abaixo de 5,0) e morte celular (pH abaixo de 3,0), o que não ocorreu durante todo o período de degradação avaliado.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

As análises de infravermelho possibilitaram a identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos polímeros. As Figuras 13, 14, 15 e 16 apresentam respectivamente as análises de infravermelho durante o período de 7, 14, 60 e 120 dias para os polímeros imersos em saliva artificial, PU-1 e PU-9 e também para os polímeros imersos em PBS, PU-1 e PU-9.

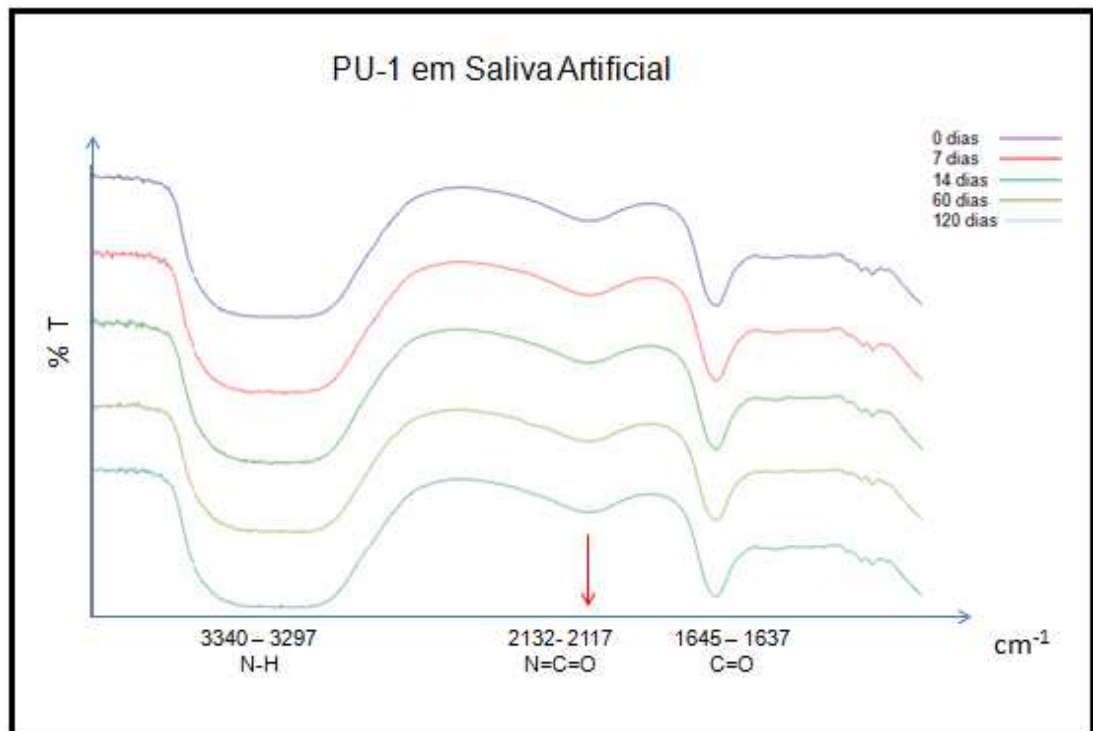
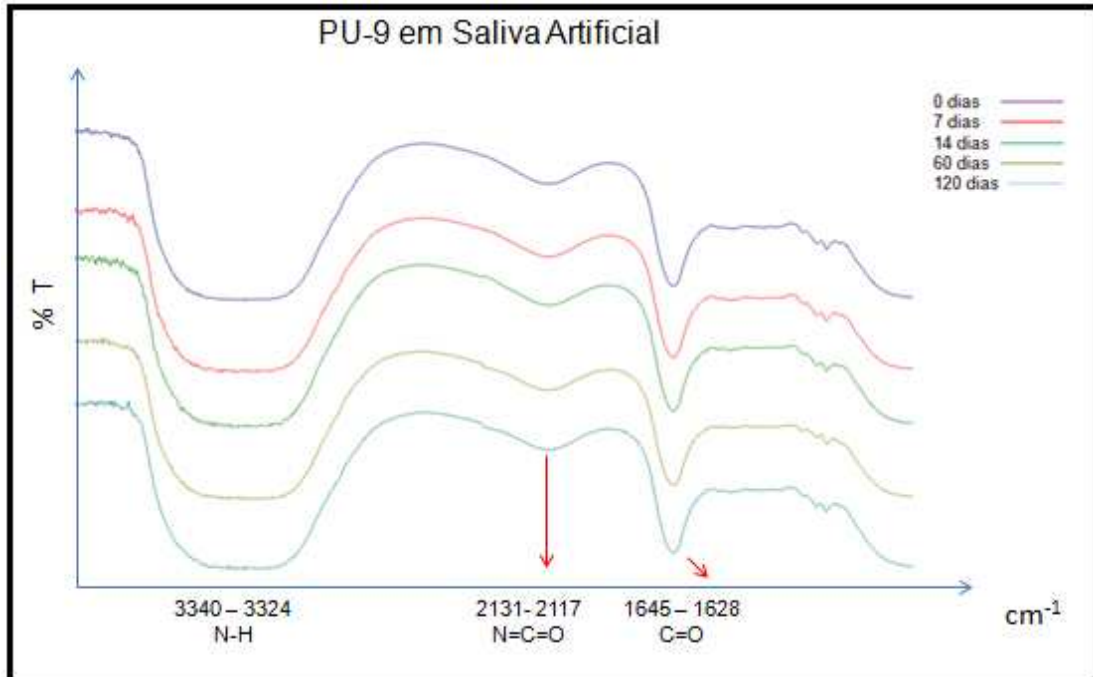
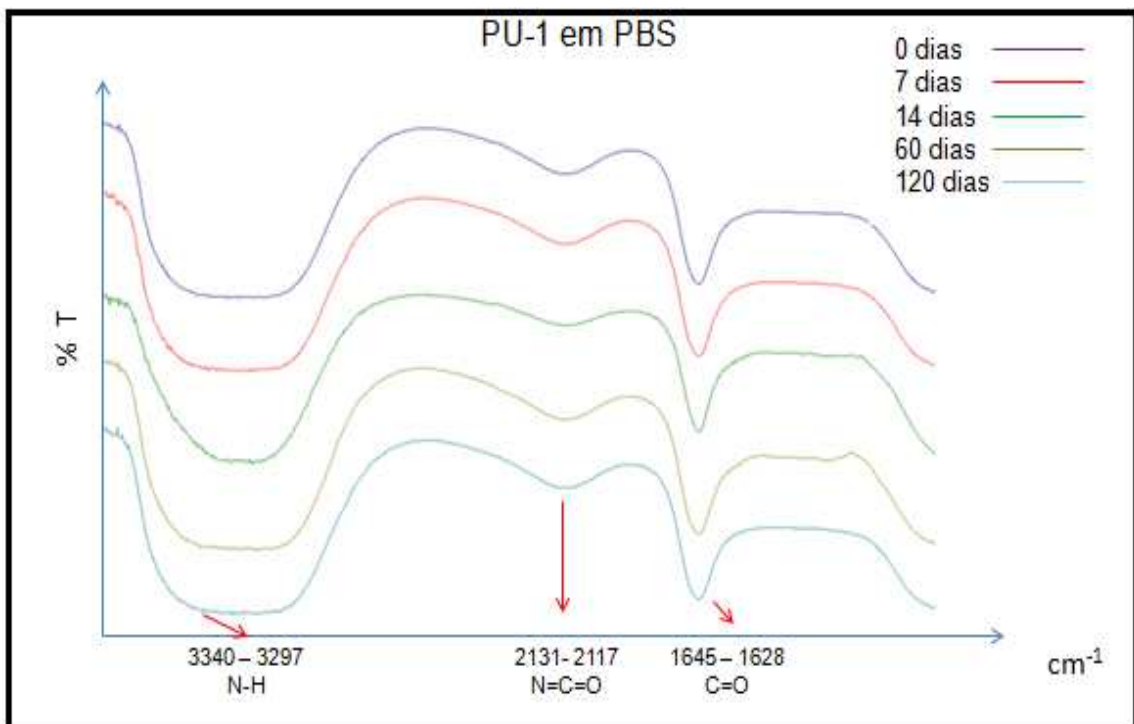


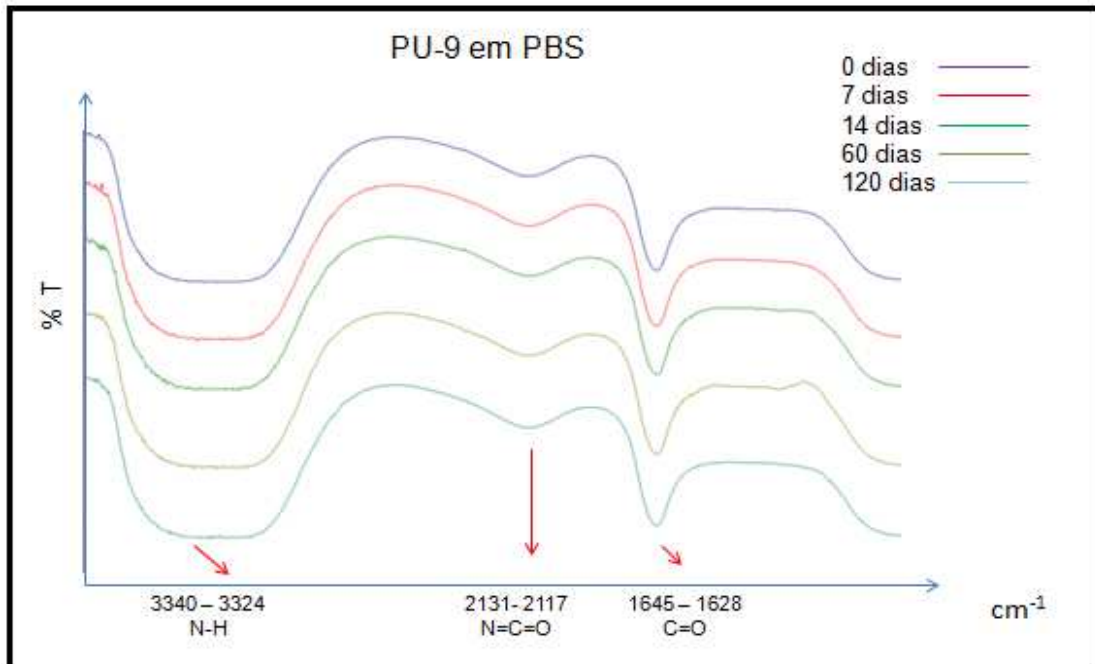
Figura 13: IV dos *scaffolds* de PU-1 imersos em saliva artificial.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.



**Figura 14: IV dos Scaffolds de PU-9 imersos em Saliva Artificial.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**



**Figura 15: IV dos Scaffolds de PU-1 imersos em PBS.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**



**Figura 16: IV dos Scaffolds de PU-9 imersos PBS.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Segundo a literatura (SILVERSTEIN, 1994), os isocianatos apresentam deformações axiais da ligação dupla  $-Y=C=X$ , (onde X e Y podem ser nitrogênio, enxofre ou oxigênio) na região de  $2000$  à  $2273\text{cm}^{-1}$ . Esta banda característica foi encontrada em todos os espectros de infravermelho analisados.

Para Cabral (2012), Gorna e Gogolewski (2001), o espectro de infravermelho do poliuretano de poli( $\epsilon$ -caprolactona) apresenta banda característica na região de  $3345$  à  $3373\text{cm}^{-1}$ , o qual os autores referenciam como sendo correspondente a ligação N-H do grupo uretano.

Foi possível verificar que os espectros obtidos também apresentam o grupo uretano (N-H) e que segundo Silverstein (1994), esta banda corresponde a estiramento axial simétrico e assimétrico.

As bandas de  $1630$  a  $1649\text{cm}^{-1}$  que foram encontradas nos espectros, são características do grupo C=O, o que pode ser comprovado segundo a literatura, que ressalta que esta banda apresenta absorção em  $1630$  à  $1680\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 1994).

Cabral (2012), Gorna e Gogolewski (2001) também encontraram em seus trabalhos bandas características do grupamento C=O (uretano e éster) em  $1700\text{cm}^{-1}$  e  $1732\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Tanto o PU-1 quanto o PU-9 imersos em ambos os meios apresentaram os mesmos grupos funcionais. Isso ressalta que o meio simulado não provocou nenhuma alteração química que descaracterizasse os *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 17 e 18 apresentam as análises realizadas de MEV nas amostras de *scaffolds* de poliuretanos biodegradáveis. Essas Figuras apresentam as amostras que foram retiradas dos meios e preparadas para análise após períodos de 14 e 120 dias em Saliva Artificial e PBS para PU-1 e PU-9.

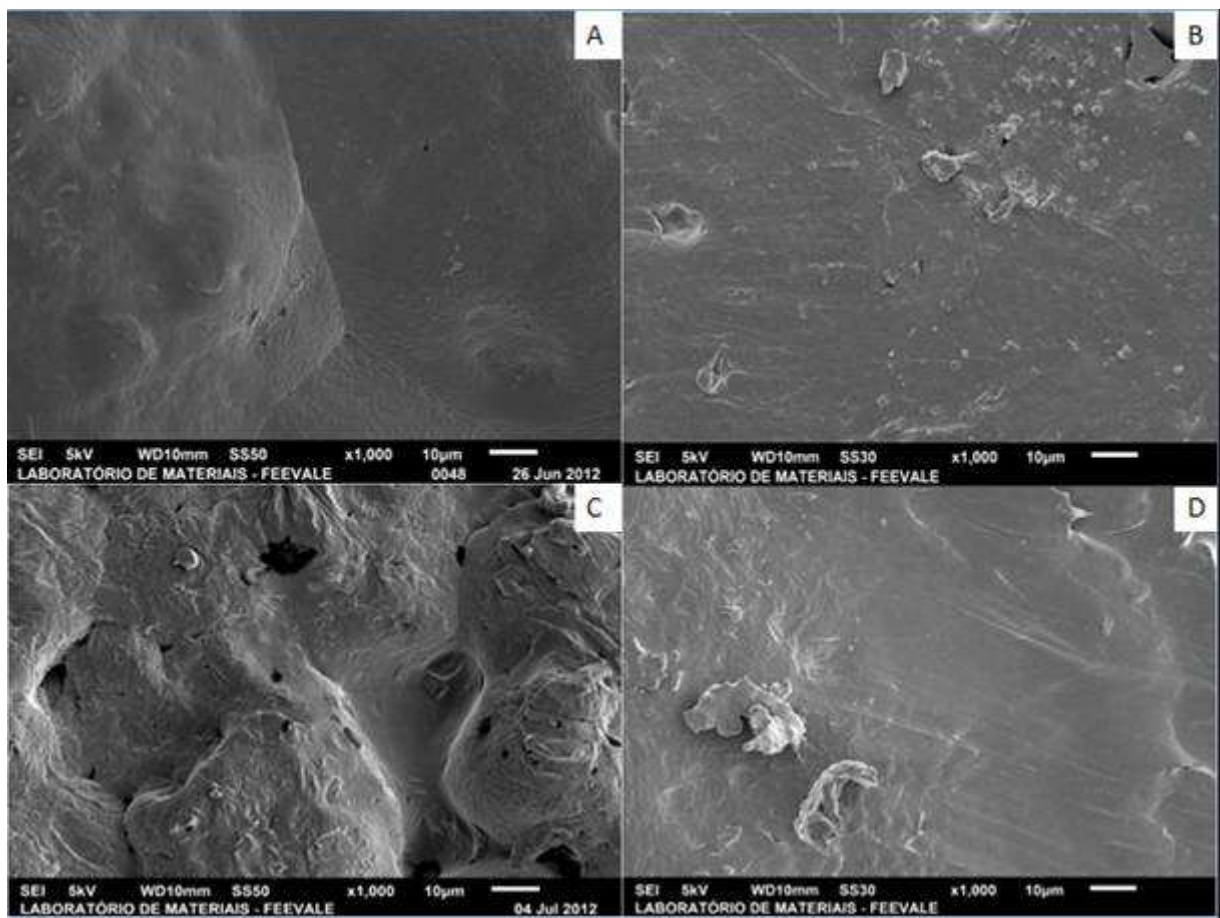
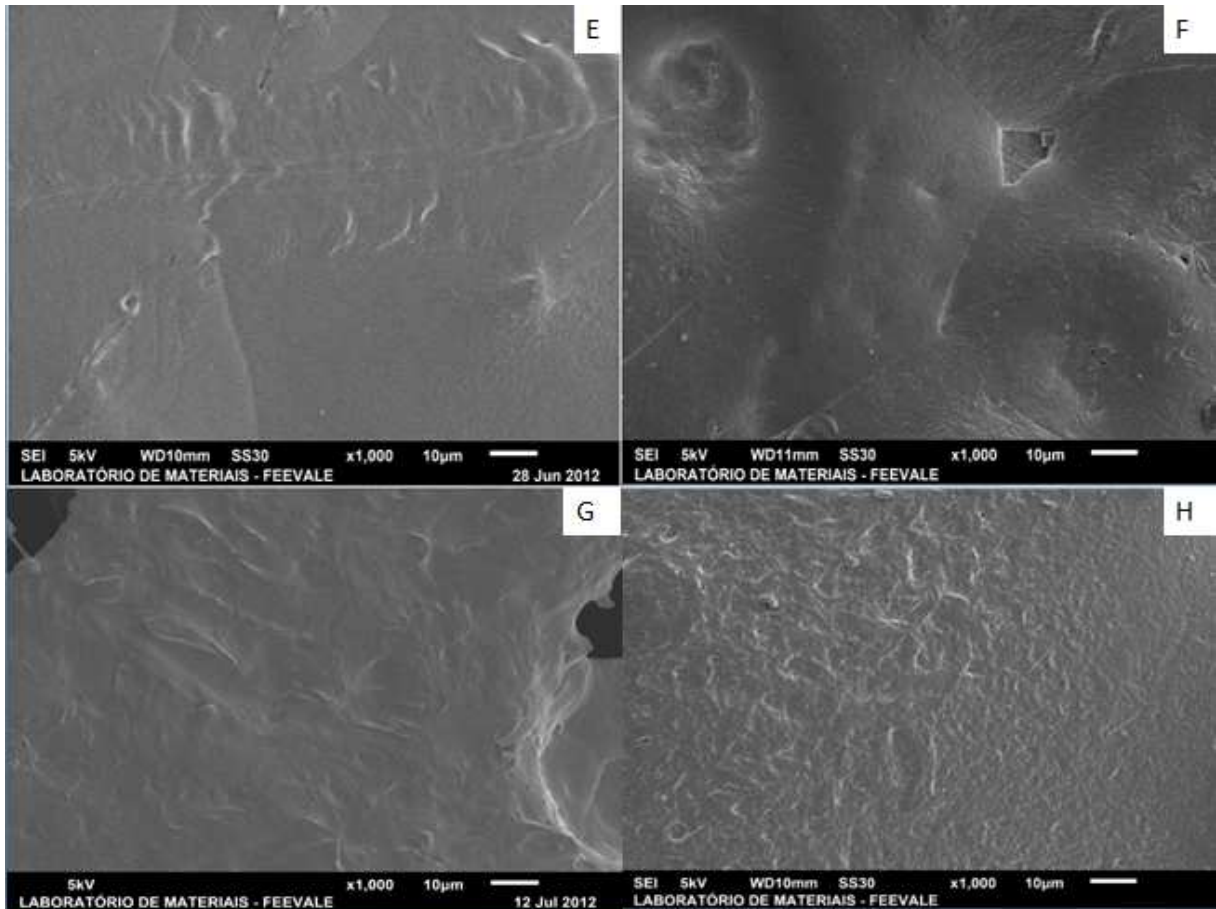


Figura 17: *Scaffolds* de PU imersos em Saliva artificial, com aumento de 1000X. (A) PU-1, 14 dias; (B) PU-1, 120 dias; (C) PU-9, 14 dias; (D) PU-9, 120 dias. Fonte: DO AUTOR, 2012.



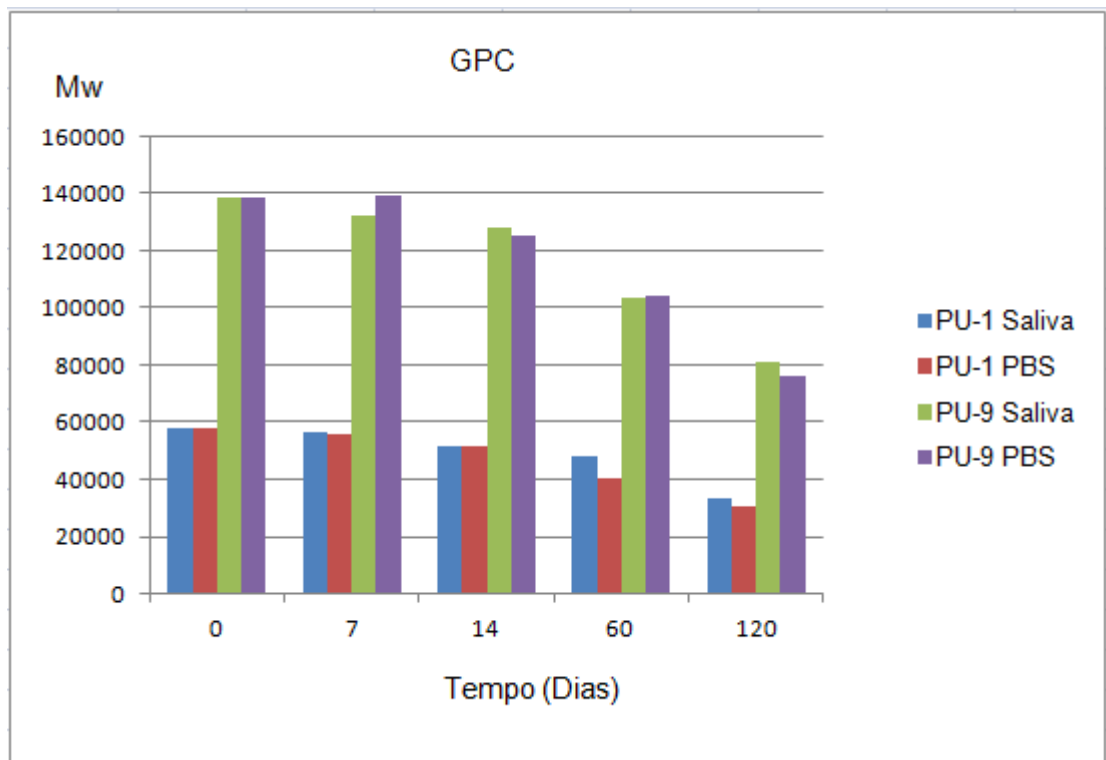
**Figura 18: Scaffolds de PU imersos em PBS, com aumento de 1000X. (E) PU-1, 14 dias; (F) PU-1, 120 dias; (G) PU-9, 14 dias; (H) PU-9, 120 dias. Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Foi possível observar através da Figura 17 que o PU-9 apresentou-se mais poroso que o PU-1 quando imerso no mesmo meio simulado, neste caso, saliva artificial. O mesmo ocorre para o PU-9 quando imerso em PBS, apresentando-se assim, mais poroso que o PU-1, o que pode ser evidenciado na Figura 18.

Com isso, o PU-9, de maior massa molar apresentou uma morfologia mais porosa que o PU-1, de massa molar menor. Esse fato é bastante relevante, pois segundo Cabral (2012), as matrizes porosas promovem um espaço adequado para crescimento celular, com isso, o crescimento tecidual é facilitado.

### 3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Pela técnica de GPC pode se obter a massa molar numérica média ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e polidispersividade (IP). O Gráfico 4 apresenta os valores de  $M_w$  para as amostras de PU-1 e PU-9, ambos imersos nos dois meios simulados: Saliva artificial e PBS.



**Gráfico 4: Variação de  $M_w$  de acordo com a análise de GPC.**  
 Fonte: DO AUTOR, 2012.

Observa-se que o PU-1 apresentou  $M_w$  de 57.943 g/mol no início da avaliação, diferente de 72.144 g/mol, enquanto o PU-9 apresentou o valor de  $M_w$  de 138.910 g/mol, também diferente do valor mencionado anteriormente de 225.571 g/mol. Esse fato pode ser explicado pela síntese de ambos os poliuretanos terem ocorrido anteriormente ao início do presente trabalho. Como os poliuretanos apresentam características biodegradáveis, entende-se, dessa maneira, que o processo de degradação já estava ocorrendo, quando se iniciou a confecção dos *scaffolds* utilizando ambos os poliuretanos.

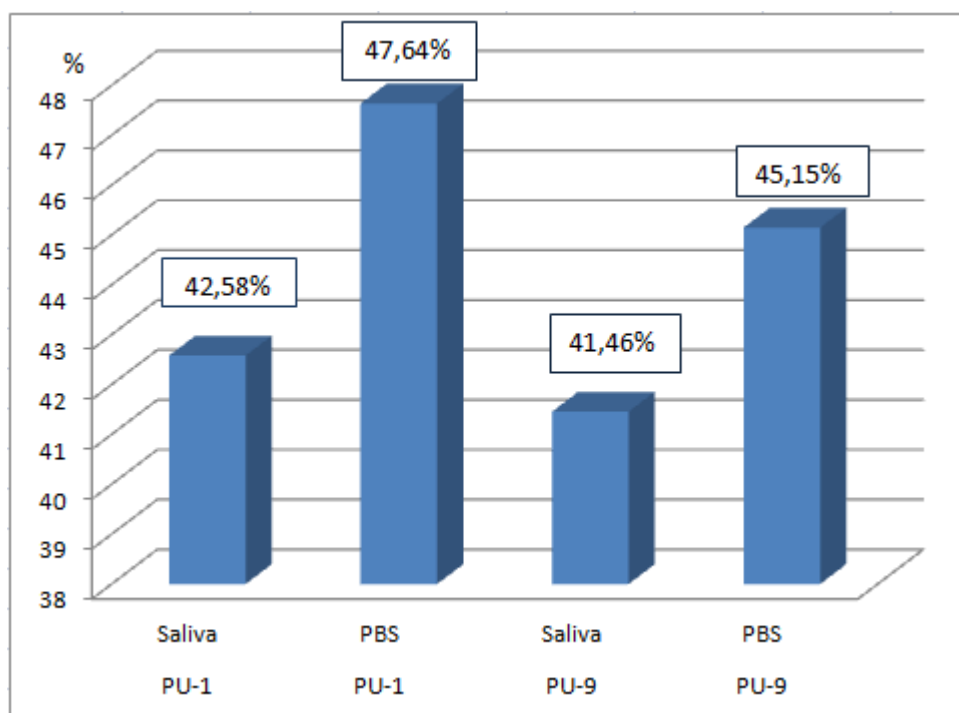


Pode ser observado que os valores de  $M_w$  variaram de 57.943 g/mol até 33.270 g/mol para o PU-1 imerso em saliva artificial e até 30.341 para o PU-1 imerso em PBS.

Uma das características da degradabilidade dos polímeros é a perda das massas molares, isso fica evidente conforme o Gráfico 4, o qual apresenta a perda constante de massa molar ponderal média de ambos os polímeros analisados.

O PU-9 teve variação de 138.910 g/mol até 81.322 g/mol para imersão em saliva artificial, enquanto que para imersão em PBS, o  $M_w$  chegou em 76.197 g/mol.

O Gráfico 5 mostra que o PU-1 imerso em PBS foi o polímero que teve a maior diminuição de  $M_w$ , com 47,64% de variação se comparada a análise com zero e 120 dias. Enquanto que o PU-9 imerso em saliva artificial teve a menor variação, com 41,46%, comparando os resultados entre zero e 120 dias.



**Gráfico 5: Variação percentual de  $M_w$  entre *scaffolds* de PU biodegradável.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Segundo Canevarolo (2002), a influência da massa molar será mais expressiva em relação às propriedades, quando ocorrer em polímeros com baixa massa molar.

Já a polidispersão nos dá a relação entre  $M_w$  e  $M_n$ , a qual deve ser sempre maior que 1. Uma polidispersão igual a um, ou seja, quando  $M_w$  for igual ao  $M_n$ , o



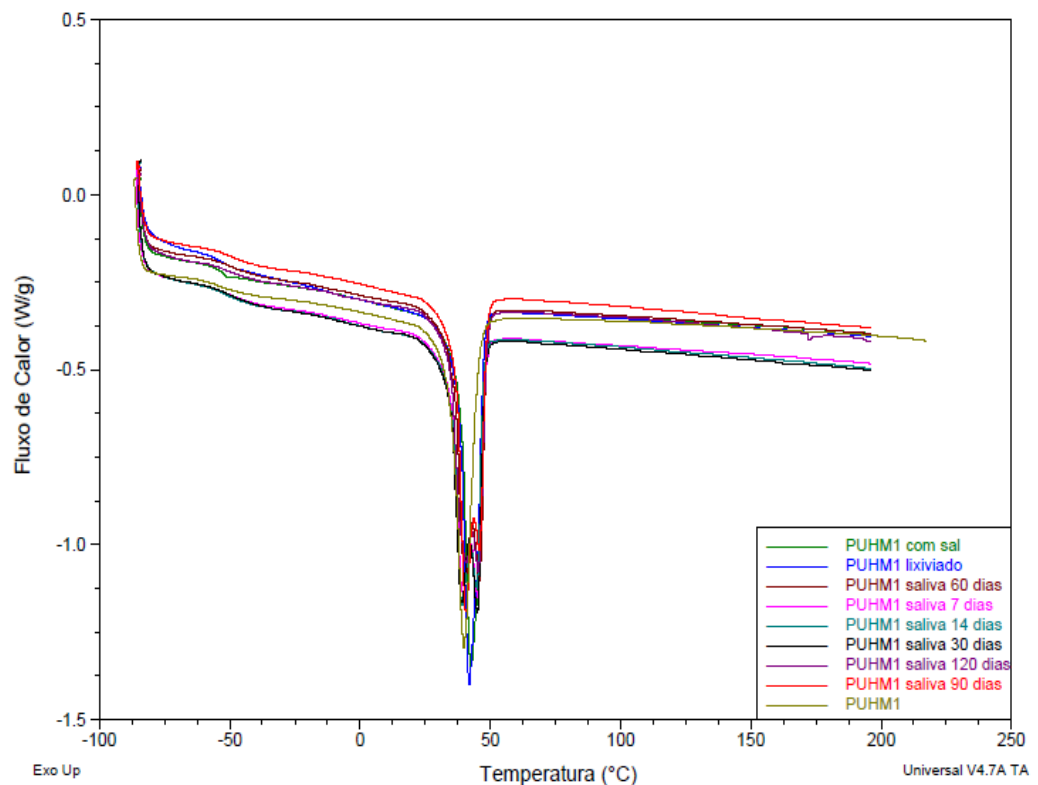
polímero é dito como monodisperso, quando todas as cadeias tem o mesmo comprimento (CANEVAROLO, 2002).

Os resultados de polidispersividade (IP) nos polímeros analisados variaram de 1,47 até 1,88 para o PU-1 e de 1,54 até 1,66 para o PU-9 indicando que ambos os polímeros apresentaram cadeias de diferentes comprimentos.

### 3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas próximas Figuras serão apresentadas as curvas de DSC para PU-1 e PU-9 em relação às suas  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$ .

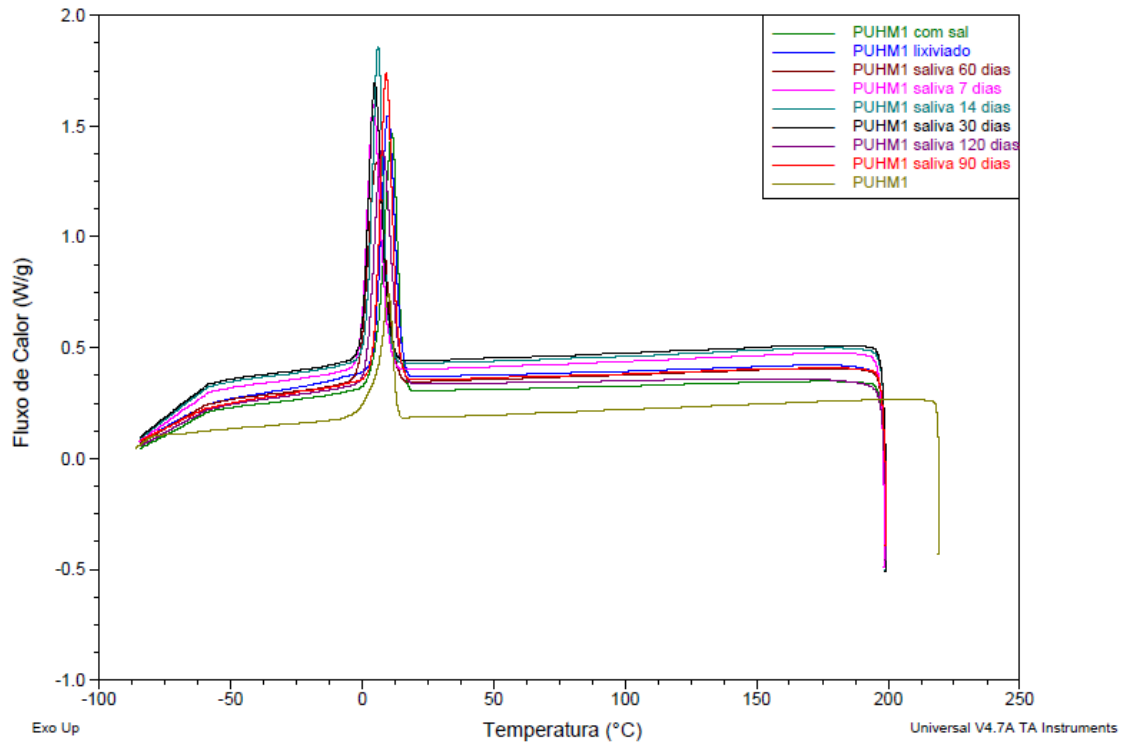
A Figura 19 mostra a variação de  $T_m$  e  $T_g$  para o PU-1 em saliva artificial durante o período de 0 à 120 dias.



**Figura 19: Variação de  $T_g$  e  $T_m$  do PU-1 em saliva artificial.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Foi possível verificar que a  $T_g$  não sofreu grande variação, quando o maior valor encontrado foi de  $-49,99^\circ\text{C}$  com 60 dias de degradação. Enquanto a  $T_m$  registrou um valor de  $45,78$  também aos 60 dias de degradação.

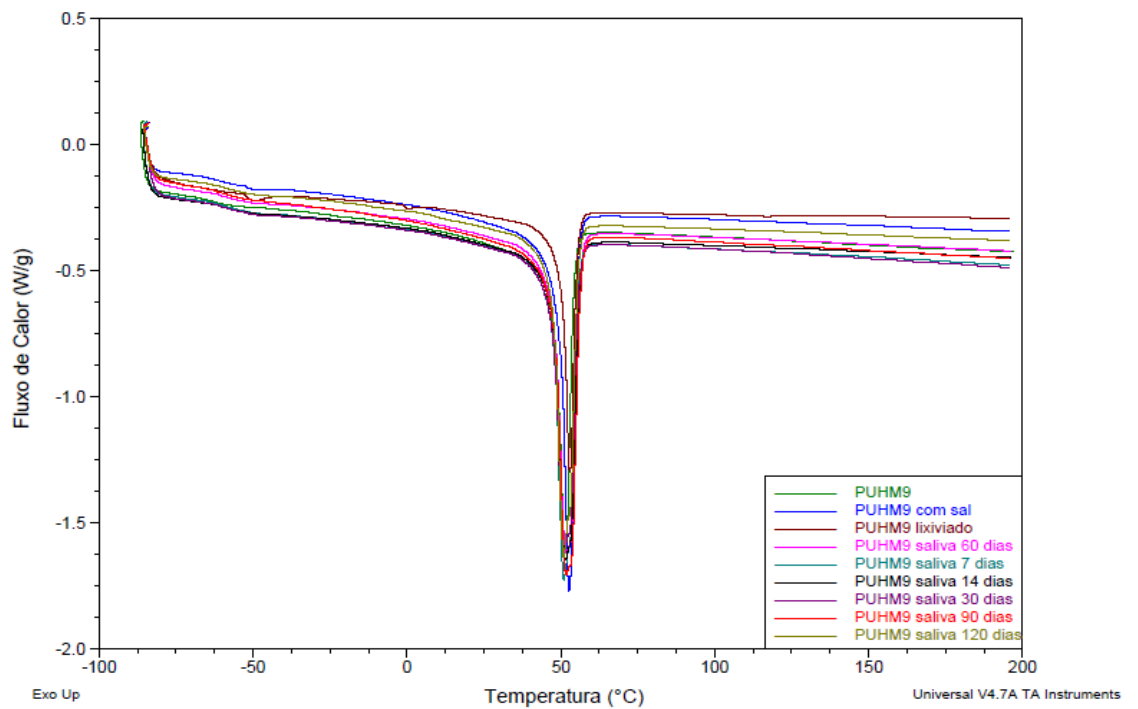
A Figura 20 apresenta os valores de  $T_c$  para o PU-1 em saliva artificial durante o período de análise (120 dias).



**Figura 20: Variação da  $T_c$  no PU-1 em saliva artificial.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Durante todo o período de degradação, a  $T_c$  teve variação máxima de 4,39°C (7 dias) até 9,23°C (90 dias).

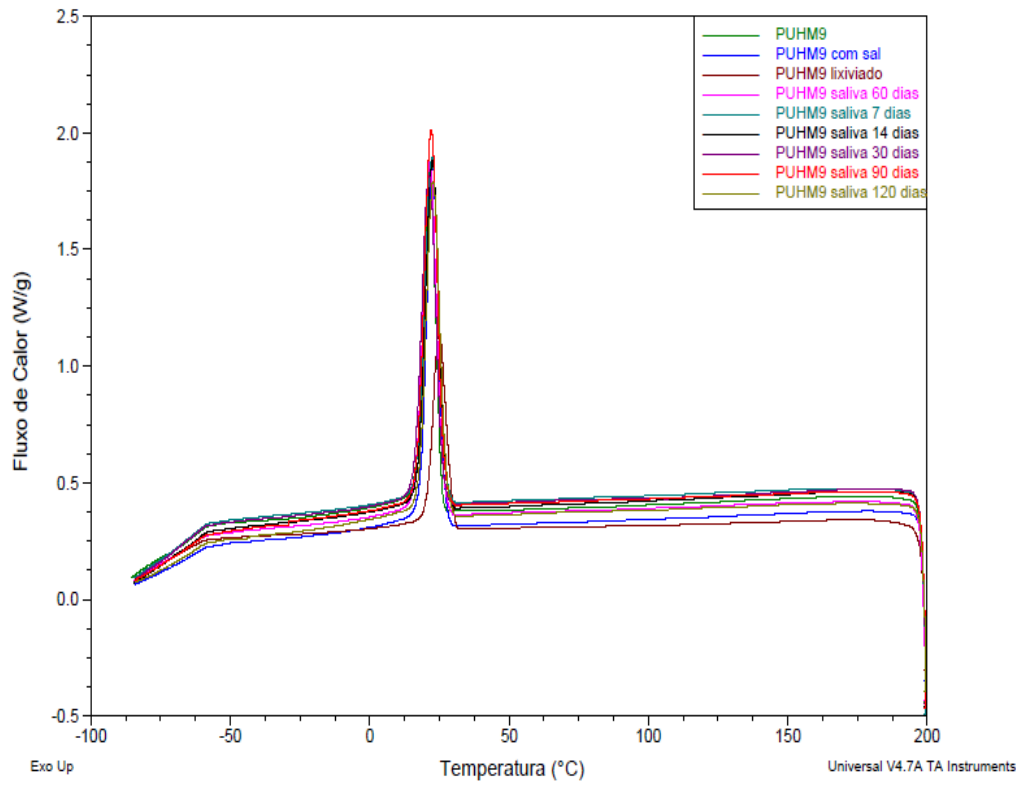
A Figura 21 apresenta a variação de  $T_g$  e  $T_m$  no PU-9 em saliva artificial.



**Figura 21: Variação de  $T_g$  e  $T_m$  no PU-9 em saliva artificial.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

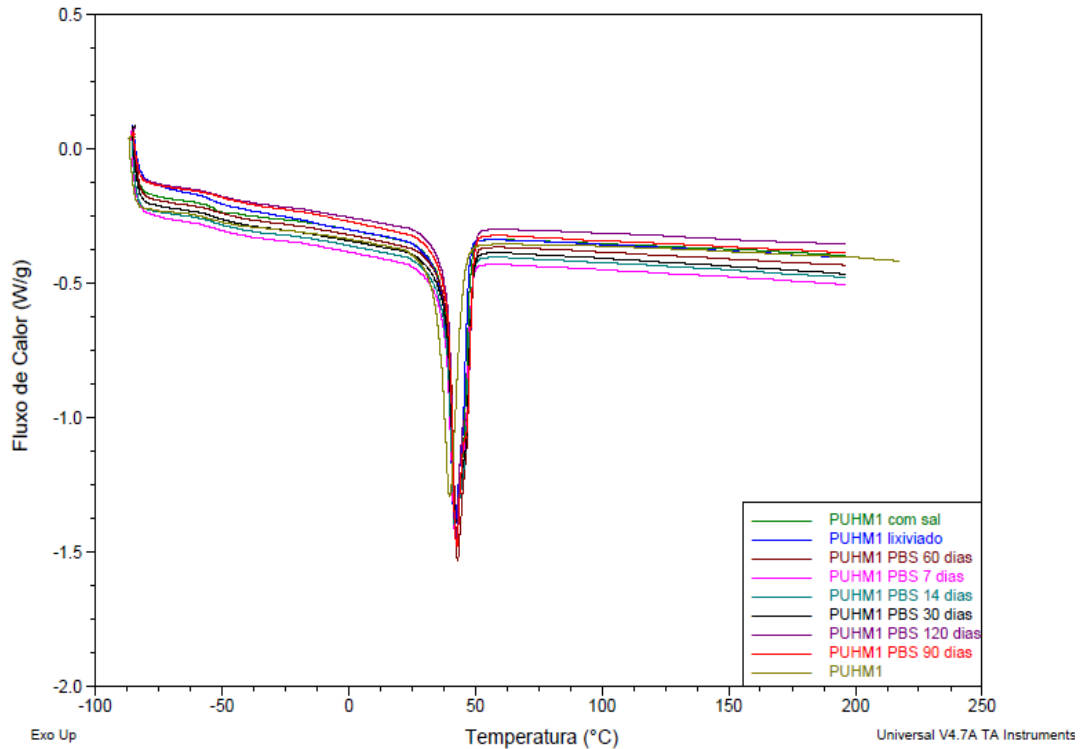
Nesta Figura foi possível observar que a temperatura de transição vítrea apresentou mínima variação oscilando de  $-59,45^{\circ}\text{C}$  (7 dias) à  $-59,82^{\circ}\text{C}$  (120 dias). Da mesma forma, a  $T_m$  apresentou variação de  $50,96^{\circ}\text{C}$  à  $50,93^{\circ}\text{C}$  (com 7 e 120 dias, respectivamente).

A Figura 22 mostra a variação da  $T_c$  no PU-9 em saliva artificial, quando se verificou que a maior temperatura registrada foi de 22,70°C com 120 dias de degradação.



**Figura 22: Variação da  $T_c$  no PU-9 em saliva artificial.  
Fonte: DO AUTOR, 2012.**

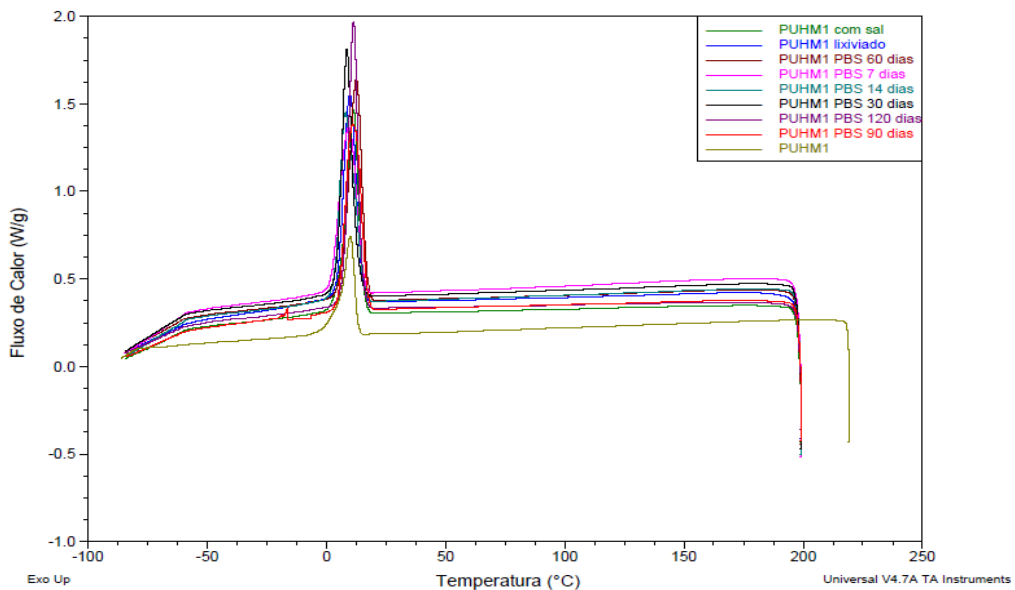
As Figuras 23 à 26, apresentam a variação de  $T_g$  e  $T_m$  para o PU-1 e PU-9 em PBS, da mesma forma que mostram a variação da  $T_c$  para os mesmos polímeros no mesmo simulado.



**Figura 23: Variação de  $T_g$  e  $T_m$  no PU-1 em PBS.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

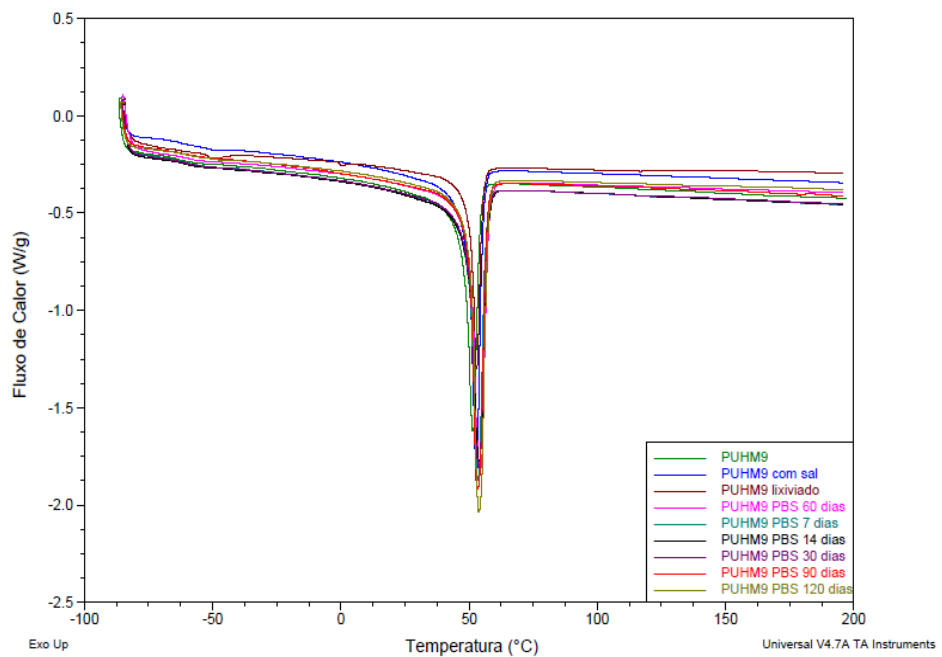
A  $T_g$  do PU-1 em PBS variou de -54,10°C até -52,5°C, nos períodos de degradação de 7 e 120 dias, como foi possível observar na Figura 23. Já na  $T_m$ , o maior valor encontrado foi de 43,06°C com 60 dias de degradação.

A Figura 24 expressa a variação da  $T_c$ , a qual, pouco oscilou. A maior temperatura encontrada foi de  $12,61^\circ\text{C}$  com 60 dias de degradação.



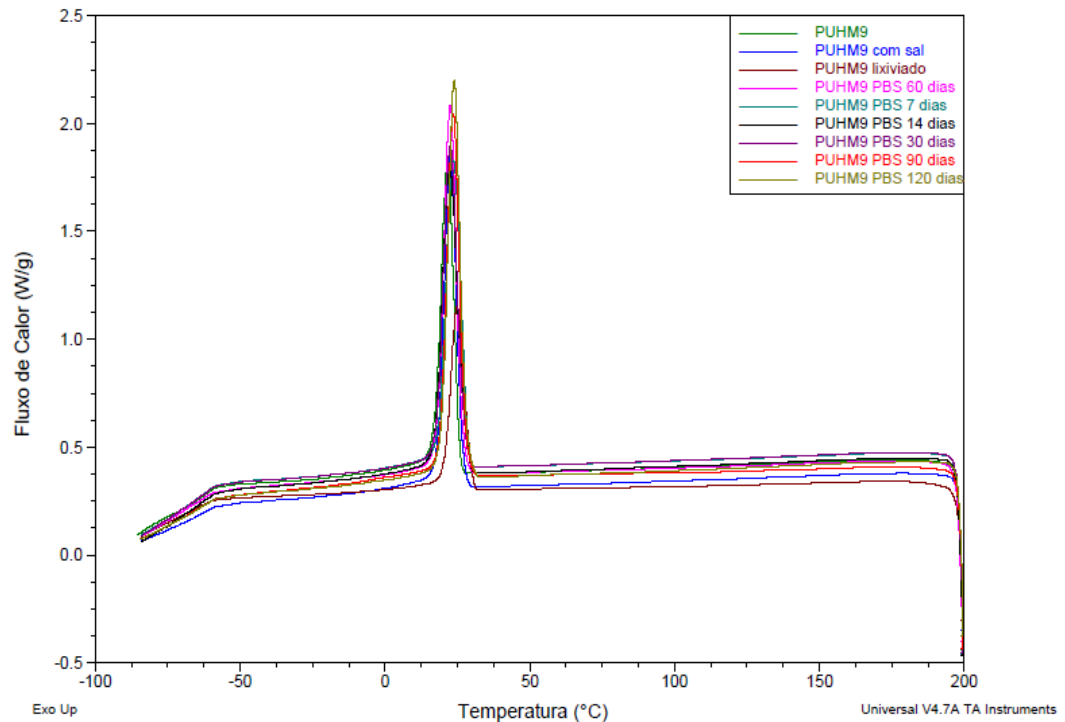
**Figura 24: Variação da  $T_c$  no PU-1 em PBS.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

Na Figura 25, foi registrada uma variação muito pequena, de apenas  $0,99^\circ\text{C}$  entre a maior e a menor temperatura de transição vítrea, quando a maior temperatura registrada foi de  $-61,67^\circ\text{C}$ . A diferença encontrada na  $T_m$  foi de  $1,06^\circ\text{C}$  entre a maior e a menor temperatura registrada.



**Figura 25: Variação de  $T_g$  e  $T_m$  no PU-9 em PBS.**  
Fonte: DO AUTOR, 2012.

A Figura 26 mostra um valor máximo de  $T_c$  de 23,86°C para 120 dias de degradação.



**Figura 26: Variação da  $T_c$  no PU-9 em PBS.**  
**Fonte: DO AUTOR, 2012.**

Foi possível verificar que com o decorrer do tempo, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para PU-1 em PBS sofreu leve diminuição.

Barbanti, Zavaglia e Duek (2006), relatam que a redução da  $T_g$  pode ser influenciada por dois fatores: O primeiro envolve a diminuição da massa molar, o que ocasionaria um aumento na flexibilidade das cadeias. O segundo sugere que os meios simulados poderiam agir como plastificantes do material, provocando, da mesma forma, um aumento na flexibilidade das cadeias.

As temperaturas de transição vítrea para os polímeros de baixa massa molar apresentam-se menores em relação ao polímero de massa molar mais alta. A mesma elevação nas temperaturas ocorre em relação aos valores de  $T_m$  e  $T_c$ .

Segundo Canevarolo (2002), a  $T_g$  possui uma tendência a aumentar com o aumento da massa molar. Isso ocorre porque todo fator que leve a um aumento das forças intermoleculares da cadeia polimérica fará com que a  $T_g$  também aumente.

O aumento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) está relacionado à absorção de água, segundo Barbanti, Zavaglia e Duek (2006), quando a região amorfa inicia o processo de degradação ao mesmo passo que está sendo aumentada a região

cristalina, pela formação de novos cristais e rearranjo das cadeias de menor massa molar.

A literatura mostra que a  $T_g$  e  $T_m$  para o polímero poli ( $\epsilon$ -caprolactona) é de -65°C à -60°C e 58°C a 63°C, respectivamente, quando foi possível verificar que as temperaturas encontradas nas análises estão bem próximas a estes valores, quando se trata do PU-9 (BARBANTI, ZAVAGLIA e DUEK, 2005).

Verifica-se ainda, que de acordo com o tempo de degradação, os valores de  $T_m$  sofreram alteração sugerindo que a degradação esteja afetando os padrões de cristalinidade dos polímeros, já que nesta temperatura desaparece a região cristalina com o início da fusão dos cristalitos (CANEVAROLO, 2002).

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) dos polímeros oscilaram de 39,35°C até 54,31°C. Temperaturas muito próximas a estas foram encontradas no trabalho de Gorna e Gogolewsky (2001), no qual, as  $T_m$ 's oscilaram de 30°C à 55°C.

Em relação à  $T_m$ , ainda foi possível observar que ocorre um leve aumento em função do tempo de degradação.



## CONCLUSÃO

De acordo com as avaliações realizadas para aplicação de *scaffolds* de poliuretano biodegradável para possível uso em odontologia concluiu-se:

Nas análises físico-químicas, observou-se que os polímeros que apresentam a PCL na sua estrutura tem forte tendência a absorver água. De acordo com os resultados, os polímeros de menor massa molar absorveram mais água que os de massa molar maior, o que pode ter ocorrido devido a influência da cristalinidade.

Em relação ao pH, o PU-9 apresentou um declínio constante, o que representaria um ponto negativo para o objetivo do trabalho, se o pH atingisse valor inferior a 5,0; o que não ocorreu.

Nos espectros de infravermelho avaliados, foi possível observar que ambos os polímeros (PU-1 e PU-9) em ambos os meios simulados apresentaram os mesmos grupos funcionais, enfatizando o fato de que os meios simulados não interferiram nas estruturas dos poliuretanos biodegradáveis.

Na análise morfológica feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi identificado que o PU-9, de maior massa molar, apresenta morfologia mais porosa do que o PU-1, de menor massa molar. Este ponto seria positivo para este poliuretano, pois a porosidade auxilia no crescimento tecidual.

As análises de GPC tiveram extrema importância na avaliação, pois permitiram avaliar a perda constante de massa molar de ambas as amostras. Sendo que o PU-1 imerso em PBS foi a amostra que apresentou maior perda entre todas, registrando uma variação de 47,64%.

Em relação à análise térmica, com o DSC, pode-se registrar a diminuição na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para PU-1 imerso em PBS, fato que pode ser explicado pela diminuição da massa molar, gerando uma maior flexibilidade nas cadeias, ou ainda, o fato dos meios simulados estarem agindo como plastificante fato que também provocaria maior flexibilidade nas cadeias poliméricas. Já a temperatura de fusão ( $T_m$ ) apresenta um leve aumento, o que estaria influenciando esta questão, seria a diminuição dos cristalitos na cadeia polimérica no decorrer do período de degradação.

Avaliando todos esses pontos, foi possível concluir que o trabalho atingiu o seu principal objetivo, porque pode ser comprovadas que ambas as amostras (PU-1

e PU-9) imersas em ambos os meios (saliva artificial e PBS) apresentaram degradação sem influência nas suas características principais.

Por esse motivo, os polímeros poderiam ser indicados para uso em odontologia, desde que, estudos *in vitro* com células e *in vivo* sejam feitas.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, sugerem-se os seguintes estudos:

- Avaliar a degradação destes polímeros durante um tempo maior (um ano);
- Avaliar a possibilidade de mais um agente hidrofílico durante a polimerização, uma vez que a degradação tende a aumentar com o aumento da hidrofilicidade;
- Avaliar outras proporções e massas molares de PCL, pois a degradação pode ser controlada de acordo com as taxas de PCL contida no polímero.

## REFERÊNCIAS

ASTM International – Standards Worldwide – Home. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/F1635.htm>> Acesso em 06 jul. 2012.

BARBANTI, Samuel H.; ZAVAGLIA, A.C.; DUEK, Eliana A.R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.15, n 1, p.13-21, 2005.

\_\_\_\_\_.Degradação acelerada de suportes de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e poli(D,L-ácido láctico-co-ácido glicólico) em meio alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.16, n2, p. 141 – 148. 2006.

BRITO, G. F.; et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista **Eletrônica de Materiais e Processos. REMAP**. Vol.6.2. p 127 – 139. 2011.

CABRAL, Emanuelli Lourenço. **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Bioestáveis com Potencial Aplicação na Área Cardiovascular**. 2012. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 589 p.

CAMPANI, Adriano Dias. **Poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies: Estudo da extensão de cadeia**. 2009. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, SP: Editora Liber, 2002. 183 p.

COUTINHO, Fernanda M.B.; et al. **Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano a Base de Copolímeros em Bloco de Poli(Glicol Etilênico) e Poli(Glicol Propilênico)**; Química Nova. Rio de Janeiro, RJ, v. 31, n. 6. p. 1437-1443. 2008.

FREITAG, Caroline Pereira da Motta. **Estudo do Processo de Cristalização e das Propriedades de Termoplásticos com Agentes Nucleantes**. Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2009.

GORNA, Katarzyna; GOGOLEWKI, Silwester. In vitro degradation of novel medical iodegradable aliphatic polyurethanes based on E-caprolactone and Pluronic® with various hydrophilicities. **Polymer Degradation and Stability**. n. 75; p. 113–122; 2002.

JAHNO, Vanusca Dalosto. **Síntese e caracterização do poli (L-Ácido Lático) para uso como biomaterial**. Dissertação para obtenção do Título de Mestre em Engenharia (Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

KLOSS, Juliana Regina. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)diol**. Tese para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química – Área de concentração Química Orgânica, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, RJ: E-papers Serviços editoriais LTDA, 2001. 366p.

MANO, Heloísa Biasatto. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo, SP: Editora Edgar Blücher LTDA, 1991. 197 p.

OLIVEIRA, Vitória Mariana da Silva de. **Síntese e caracterização de dispersão aquosas de Poliuretano**. (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Março de 2008.

OLIVEIRA, Luciana Soares de Andrade Feritas; et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea: Método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**. Salvador, BA, 2010.

PEREIRA, Francisco Sávio Gomes. **Polímeros: Fundamentos científicos e tecnológicos**. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Pernambuco, 2009. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/35408510/Apostila-de-introducao-a-polimeros>> Acesso em: 01 abr. 2012.

PREETHA A. and BANERGEER R. **Comparison of artificial saliva substitutes.** Trends and Biomater. Artif. Organs. v. 18 (2). India, jan, 2005.

RKT, Oldring; N. Tuck. **Resins for Surface Coatings.** 2. ed. [S.l]: Wiley/Sita, 2001 (Surface Coatings Technology) v. 3.

ROSA, Derval S.; FRANCO, Bruno L.M.; CALIL, Maria Regina. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 11, n. 2, p. 82 – 88. 2001.

SILVA, Gisele Rodrigues. **Desenvolvimento de implantes intraoculares constituídos de poliuretanos biodegradáveis e acetato de dexametasona.** (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais) Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

SILVERSTEIN, Robert M; BASSLER, Clayton G; MORRIL, Terence C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1991. 387 p.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

SMITH, William F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais.** 3. Ed. Portugal: Editora McGraw-Hill, 1998. 892 p.

SOARES, Glória de Almeida. Biomateriais. **Fórum de Biotecnologia de Biomateriais.** Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2005.

SUBIA, B.; KUNDU J.; KUNDU, S. C. **Biomaterial scaffold: Fabrication techniques for potential tissue engineering applications.** Department of Biotechnology, Indian Institute of Technology, Kharagpur – 72 13 02, India.

UFMG Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/biomateriais.htm>  
Acesso em 01 de jul. 2012.

VIAL, Ximena; ANDREOPOULOS, Fotios M. Novel Biomaterials for Cartilage Tissue Engineering. **Current Rheumatology Reviews,** v. 5, n.1, p. 51 – 57. 2009.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992. 712 p.