

MATHEUS PIAZZALUNGA NEIVOCK

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANA DE MAMONA E PARTICULADOS CERÂMICOS PARA
APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS**

CAMPO GRANDE

2017

MATHEUS PIAZZALUNGA NEIVOCK

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIURETANA DE MAMONA E PARTICULADOS CERÂMICOS PARA
APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS**

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Saúde e Desenvolvimento
na Região Centro-Oeste da
Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul, para obtenção
do título de doutor.

Orientação: Prof. Dr. José
Renato Jurkevicz Delben.

**CAMPO GRANDE
2017**

FOLHA DE APROVAÇÃO

MATHEUS PIAZZALUNGA NEIVOCK

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DE MAMONA E PARTICULADOS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de doutor.

RESULTADO: _____

Campo Grande – MS, _____ de _____ de _____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Renato J. Delben

PRESIDENTE – UFMS

Prof. Dr. Danilo M. Z. Guerisoli

UFMS

Prof. Dr. Marco Hiroshi Naka

IFMS

Prof. Dr. Robson Fleming Ribeiro

IFMS

Prof. Dr. Sérgio Carvalho de Araújo

UFMS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à toda minha família, em especial a minha amada esposa Flávia por sempre estar ao meu lado, principalmente durante as tormentas. E ao meu querido filho Bernardo, que com sua constante curiosidade sempre me motivou a continuar no caminho certo.

“O que me preocupa não é o grito dos maus. É o silêncio dos bons. ”

Martin Luther King

RESUMO

NEIVOCK, M. P., **PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANA DE MAMONA E PARTICULADOS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS**. Campo Grande; 2017 [Tese – Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul].

A humanidade há muito tempo tenta encontrar soluções para reparar, minimizar falhas ou disfuncionalidades de um tecido, órgão ou membro, e uma característica comum a estas tentativas é a evolução constante dos materiais utilizados. O presente trabalho vai ao encontro dessas tentativas, pois objetivou mapear o processo de fabricação da poliuretana de mamona (PUMO) e de seus compósitos com a incorporação de cargas cerâmicas particuladas. Para tanto, os passos dados em prol deste objetivo foram, primeiramente, a investigação sobre a resistência à compressão de formulações de poliuretana de mamona obtidas através da alteração da relação mássica entre MDI e polirol. Em seguida, com o comportamento mecânico da matriz polimérica já compreendido, foi realizado a confecção de um compósito polímero/cerâmica a partir da incorporação de três teores de carbonato de cálcio (25, 50 e 75%) e dois teores de vidro bioativo (25 e 50%), estes compósitos também tiveram suas resistências à compressão determinadas. Para cada combinação analisada foram confeccionados 5 corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão de acordo com a NBR ISO 5833. Dentre todas as amostras, o compósito 50/50 + 50% de vidro bioativo apresentou resistência à compressão de 58,87 MPa ficando próximo a 100% de incremento quando comparado à mesma matriz polimérica sem adição de carga, e cerca de 60% quando comparado com a mesma adição de carbonato de cálcio. Dessa forma, este trabalho deixa claro que o material estudado tem grande potencial para aplicações biomédicas, podendo ser confeccionado a baixo custo com a infraestrutura já disponível pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Palavras-chave: Poliuretana de mamona. Resistência à compressão. Carbonato de cálcio. Vidro bioativo. Biomaterial.

ABSTRACT

NEIVOCK, M. P., **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE COMPOSITIONS CASTOR OIL-BASED POLYURETHANE AND CERAMIC PARTICLES FOR APPLICATION AS BIOMATERIALS**. Campo Grande; 2017 [Thesis – Graduated Program in Health and Development in the Midwest Region of Federal University of Mato Grosso do Sul].

Mankind long ago tried to find solutions to repair, minimize defects or dysfunctionalities of a tissue, organ or limb, but a common feature of these attempts is the constant evolution in the materials used to do that. The present work is in agreement with these attempts, because it intended to map the process of production of castor oil-based polyurethane (PUMO) and its composites made with the incorporation of particulate ceramic loads. Therefore, the steps taken in support of this objective were, first, the investigation on the compressive strength of castor oil-based polyurethane formulations obtained by changing the mass ratio between MDI and polyol. Then, with the mechanical behavior of the polymer matrix already understood, the preparation of a polymer/ceramic composite was carried out by the incorporation of three calcium carbonate contents (25, 50 and 75%) and two bioactive glass contents (25 And 50%), these composites had also their compressive strength determined. For each analyzed combination, 5 specimens were prepared for the compressive strength test according to NBR ISO 5833. Of all the samples, the 50/50 + 50% of bioactive glass composite presented compressive strength of 58.87 MPa being close to 100% increase when compared to the same polymer matrix without addition of filler, and about 60% when compared to the same addition of calcium carbonate. Thus, this work makes clear that the studied material has great potential for biomedical applications, and can be made at low cost with the infrastructure already available from the Federal University of Mato Grosso do Sul.

Keywords: Castor oil-based polyurethane. Compressive strength. Calcium carbonate. Bioactive glass. Biomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquematisação de neoformação óssea	25
Figura 2 – Diagrama de composição vítrea para ligação óssea.....	26
Figura 3 – Formação do grupamento uretânico	29
Figura 4 – Estrutura de triglicerídeos do ácido ricinoléico	30
Figura 5 – Bioósteo – Substitutivo ósseo natural, Biomecânica.....	32
Figura 6 – MDI utilizado no trabalho, ARIDUR 5M2A	33
Figura 7 – Amostra do Polirol de mamona – PM01.....	34
Figura 8 – Distribuição de esforços trativos e compressivos (fêmur).....	42
Figura 9 - Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Spectrum 100, da Perkin Elmer, utilizado neste trabalho.	46
Figura 10 – Detalhe acessório de refletância total atenuada – ATR.....	46
Figura 11 – Etapas de preparação da mistura de PUMO	49
Figura 12 – Rotas de fabricação.....	51
Figura 13 – Ferramental para aplicação do vácuo	52
Figura 14 – Molde para a produção dos corpos de prova de tração.....	53
Figura 15 – Exemplo das cavidades bipartidas.	53
Figura 16 – Comparação entre os CP de Compressão (cilíndrico) e Tração (gravata)	54
Figura 17 – Molde para produção de CP cilíndricos para o ensaio de compressão direta	56
Figura 18 – Cavidades do molde.....	56
Figura 19 – Detalhe dos punções inseridos nas cavidades.....	57
Figura 20 – Detalhe do elastômero para distribuição da pressão de fechamento	57
Figura 21 – Material pronto para o vazamento segundo Moreira (2014).....	58
Figura 22 – Material próximo ao ponto de conformação segundo Nacer (2014)	59
Figura 23 – Etapas de fabricação da rota D	62
Figura 24 – Exemplo de extração dos CP de PUMO.	63
Figura 25 – Exemplo da mudança da adesividade da PUMO em função do tempo, do instante $t = 0s$ (mistura dos componentes) ao $t = 15$ min. (estado de moldagem – perda de adesividade)	67
Figura 26 – Câmera termográfica utilizada	68
Figura 27 – Detalhe da configuração da câmera termográfica.....	69
Figura 28 – Exemplo da mudança de temperatura da PUMO em função do tempo, do instante $t = 0s$ (mistura dos componentes) ao $t = 15$ min. (estado de moldagem)	70
Figura 29 – Bancada de lixamento	71
Figura 30 – Detalhe da fixação do CP	72
Figura 31 – Exemplo de CP em fase de preparação	72
Figura 32 – Exemplo de CP preparados e identificados	73
Figura 33 – CP identificados e organizados por formulações (exemplo).....	73
Figura 34 – Máquina de ensaio universal utilizada neste estudo	74
Figura 35 – Detalhe da amostra posicionada para o ensaio de compressão	74
Figura 36 – Carbonato de cálcio.....	79
Figura 37 – Exemplo de micrografia de um $CaCO_3$ comercial	80
Figura 38 – VB utilizado no trabalho	81
Figura 39 – Exemplo do aspecto morfológico do VB	81

Figura 40 – Granulômetro a laser utilizado neste trabalho	82
Figura 41 – Testes iniciais de mistura – PUMO	87
Figura 42 – Exemplo de materiais similares encontrados na literatura.....	87
Figura 43 – Exemplo das amostras confeccionadas, pelas três rotas inicialmente propostas.	92
Figura 44 – Detalhe dos defeitos encontrados que sugerem um certo padrão. Formulação 5, R_m 1,0, rota de fabricação A.....	93
Figura 45 – Detalhe do alinhamento das bolhas ao longo da linha de fechamento do molde	94
Figura 46 – Amostra confeccionada sem a vedação de alumínio	95
Figura 47 – Vazamento da PUMO pelas folgas do molde	97
Figura 48 – Amostras das diferentes composições de PUMO	99
Figura 49 – Detalhe da expansão encontrada.....	100
Figura 50 – Comparação do comportamento após ensaio de compressão (Amostras 1 e 4).....	110
Figura 51 – Incorporação de $CaCO_3$ na matriz polimérica	115
Figura 52 – Componentes confeccionados ao longo deste trabalho	138
Figura 53 – Exemplo de próteses de PUMO.	139

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Demonstração do aumento de temperatura durante a reação exotérmica, em função do estado de aplicação	60
Gráfico 2 – Ensaio de compressão formulação 45/55	75
Gráfico 3 – Amostra 1 da formulação 45/55 parametrizada	76
Gráfico 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do Polirol (PM01) e MDI.....	84
Gráfico 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da formulação 5, Rm 1,0	89
Gráfico 6 – Espectro comparativo de absorção na região do infravermelho do MDI, Polirol (PM01) e da PUMO 50/50	90
Gráfico 7 - Evolução do tempo de perda de adesividade em função da composição. As linhas são apenas guias para os olhos	101
Gráfico 8 – Evolução da temperatura média da PUMO em função do tempo de processamento	102
Gráfico 9 – Influência do tempo na resistência à compressão. As linhas são apenas guias para os olhos.....	105
Gráfico 10 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica. As linhas são apenas guias para os olhos	107
Gráfico 11 – Exemplo dos comportamentos mecânicos encontrados	109
Gráfico 12 – Densidade aparente em função das composições de PUMO estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos	112
Gráfico 13 – Distribuição granulométricas das cargas cerâmicas estudadas ..	113
Gráfico 14 – Tempo de perda de adesividade em função da composição e porcentagem de CaCO_3 . As linhas são apenas guias para os olhos	117
Gráfico 15 – Tempo de perda de adesividade em função da composição e porcentagem de VB. As linhas são apenas guias para os olhos	118
Gráfico 16 – Tempo de perda de adesividade para as três formulações com 25% de adição de particulado cerâmico. As linhas são apenas guias para os olhos	119
Gráfico 17 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 40/60	120
Gráfico 18 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 50/50	121
Gráfico 19 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 60/40	122
Gráfico 20 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 40/60	123
Gráfico 21 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 50/50	124
Gráfico 22 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 60/40	125
Gráfico 23 – Influência da adição de CaCO_3 na resistência mecânica à compressão para as 3 formulações estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos	128
Gráfico 24 – Influência da adição de VB na resistência mecânica à compressão para as 3 formulações estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos	129

Gráfico 25 – Comparativo dos melhores resultados obtidos para a composição 50/50, sem adição de carga cerâmica, com 50% CaCO_3 e com 50% de VB	130
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos ossos humanos.....	40
Tabela 2 – Formulações estabelecidas em função da razão mássica entre Polioli e MDI	48
Tabela 3 – Formulação de PUMO estudadas.....	64
Tabela 4 – Formulação de PUMO escolhidas, influência do tempo na resistência mecânica à compressão	77
Tabela 5 – Percentuais de adição das cargas cerâmicas.....	83
Tabela 6 – Relação das bandas características dos compostos estudados de acordo com o autor	86
Tabela 7 – Resultado das formulações inicialmente avaliadas	88
Tabela 8 – Bandas características dos compostos estudados neste trabalho e os valores encontrados na literatura.....	91
Tabela 9 – Formulação de PUMO estudadas e com potencial para serem processadas	98
Tabela 10 – Resultados do ensaio de resistência à compressão das matrizes poliméricas em função do tempo	104
Tabela 11 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica	106
Tabela 12 – Densidade aparente das formulações válidas de PUMO.....	111
Tabela 13 – Percentuais finais de adição das cargas cerâmicas.....	114
Tabela 14 – Tempo em minutos de perda de adesividade para as diferentes formulações e porcentuais de adição de carga cerâmica	116
Tabela 15 – Maiores temperaturas registradas ao longo do processo de adição de diferentes teores de cargas cerâmicas.....	126
Tabela 16 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica para diferentes adições de cargas cerâmicas.....	127
Tabela 17 – Densidade aparente média para as formulações e adições cerâmicas realizadas	131

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a.C. – Antes de Cristo

Al₂O₃ – Alumina

ATR – Refletência total atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflectance*

Ca⁺² – Íon de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

C-H – Ligação química entre carbono e hidrogênio

cm – Unidade de medida, centímetro

C=O – Ligação química entre carbono e oxigênio

CO₂ – Dióxido de carbono (gás carbônico)

CP – Corpo de prova

CSV – *Comma-Separated Values*

d – Diâmetro

D. P. – Desvio padrão

DQI – Departamento de Química

FDA – *Federal Drug Administration*

g/cm³ - Unidade de medida, grama por centímetro cúbico

g/mol – Unidade de medida, gramas por mol

GQATP – Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros

h – Unidade de medida, hora

h_{CP} – Altura do corpo de prova

ISO – *International Organization for Standardization*

Kg – Unidade de medida, *kilo* grama

l – Comprimento

l/d – Razão entre comprimento e o diâmetro, razão de aspecto

LTDA – Limitada

m_{CP} – Massa do corpo de prova

MDI – Diisocianato de Difenilmetano

m^3/h – Unidade de medida, metros cúbicos por hora

min – Unidade de medida, minutos

m^2/g – Unidade de medida, metro quadrado por grama

mm – Unidade de medida, milímetro

m_{MDI} – Massa do MDI em gramas

m_{P} – Massa do poliol em gramas

MPa – Unidade de medida, Megapascal

Na_2O – Óxido de sódio

NBR – Norma brasileira

$\text{N}-\text{C}=\text{O}$ – Ligação química, grupo isocianato

$\text{N}-\text{H}$ – Ligação química entre o nitrogênio e hidrogênio

PDF – *Portable Document Format*

PM01 – Poliol confeccionado para este trabalho.

PMMA – Polimetilmetacrilato

PO^{-4} – Íon de fosfato

P_2O_5 – Óxido de fósforo

PTFE – Politetrafluoretileno

PU – Poliuretano

PUMO – Poliuretano de mamona

r_{CP} – Raio do corpo de prova

R_{m} – Razão mássica

rpm – Unidade de medida, rotações por minuto

SiO_2 – Sílica

SP – São Paulo

TCP – Fosfato tricálcio

TiO_2 – Titânia (dióxido de titânio)

u – Unidade de massa atômica

UFMS – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

USP – Universidade de São Paulo

VB – Vidro bioativo

V_{CP} – Volume do corpo de prova

ZrO_2 – Zircônia

° – Unidade de medida, grau, direção angular

°C – Unidade de medida, graus Celsius

ρ_{CP} – Densidade aparente do material

μm – Unidade de medida, micro metro

$\bar{\sigma}_{Comp.}$ = Tensão média de compressão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 BIOMATERIAIS	16
2.2 CERÂMICAS	18
2.2.1 Cerâmicas biológicas	21
2.2.2 Vidros	23
2.2.3 Vidros Bioativos (VB)	24
2.3 POLÍMEROS	27
2.3.1 Poliuretanas (PU)	29
2.4 BIOMECÂNICA	36
2.5 ESFORÇOS MECÂNICOS	41
3 OBJETIVOS	44
3.1 GERAL	44
3.2 ESPECÍFICOS	44
4 METODOLOGIA	45
4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	45
4.2 VALIDAÇÃO DA PUMO	46
4.3 TESTES INICIAIS PARA A FABRICAÇÃO DA PUMO	47
4.4 CONFECÇÃO DE AMOSTRAS PARA TESTES INICIAIS	50
4.4 SUBSTITUIÇÃO DO MOLDE	53
4.5 CONTROLE DE ADESIVIDADE DA PUMO	57
4.5.1 Nova rota de processamento	60
4.5.2 Influência do tempo na adesividade da PUMO	66
4.5.3 Evolução da temperatura durante o processamento da PUMO	68
4.5.4 Resistência mecânica à compressão	71
4.5.5 Determinação da densidade aparente	78
4.6 INCORPORAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS	79
4.6.1 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	79
4.6.2 Vidros bioativos (VB)	80
4.6.3 Granulometria dos materiais particulados	81
4.6.4 Incorporação das cargas cerâmicas	82
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5.1 VALIDAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	84
5.2 VALIDAÇÃO DAS MELHORES COMPOSIÇÕES DE PUMO	86
5.3 TESTE PILOTO – FORMULAÇÕES VIÁVEIS	92
5.4 TESTE PILOTO DAS FORMULAÇÕES VIÁVEIS – NOVO MOLDE	96

5.5 RESULTADOS DA MATRIZ POLIMÉRICA	98
5.5.1 Influência do tempo na adesividade das PUMO	100
5.5.2 Evolução da temperatura das PUMO durante seu processamento	102
5.5.3 Influência do tempo na resistência à compressão	103
5.6 GRANULOMETRIA DAS CARGAS CERÂMICAS	112
5.7 INCORPORAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS À MATRIZ POLIMÉRICA	114
5.7.1 Influência do tempo na adesividade das PUMO com carga cerâmica	115
5.7.2 Evolução da temperatura das PUMO com carga cerâmica durante seu processamento	120
5.7.3 Influência da carga cerâmica na resistência à compressão	126
5.7.4 Influência da carga cerâmica na densidade aparente	131
6 CONCLUSÃO.....	133
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

1 INTRODUÇÃO

A utilização de diferentes materiais para tentar reparar ou minimizar falhas, assim como disfuncionalidades de um tecido, órgão ou membros é datada desde períodos pré-históricos e perduram até os dias atuais. Dentre essas tentativas, uma característica que as unifica é justamente a evolução constante dos materiais utilizados para esta finalidade.

Essas inovações podem ser vistas ao longo da história. Enoch (2009) nos mostra que arqueólogos encontraram um olho artificial feito de ouro datado de 2500 a.C. Em 950 a.C. os egípcios já utilizavam madeira e couro para reparar a perda de membros. Em 300 a.C. os romanos fabricavam próteses de bronze fundido para substituição de membros inferiores. No século XVI, na Europa, além da introdução do ferro para a fabricação de próteses, estas passaram a possuir articulações, proporcionando certa autonomia ao usuário para manipulação de objetos (GARBER, 2013).

Durante a Segunda Guerra Mundial foi observado que estilhaços provenientes de painéis de proteção de torres de artilharia de aviões feitos de Polimetilmetacrilato (PMMA), após explosões, acabavam se implantando – não intencionalmente – nos olhos dos aviadores, e para surpresa dos médicos provocavam pouca ou nenhuma reação em seus organismos, sugerindo assim que alguns materiais poderiam apresentar certa compatibilidade com tecidos vivos, sem desencadear uma reação inflamatória (RATNER, 1996).

A partir destas observações, outros materiais começaram a ser estudados e utilizados, como por exemplo, o Vinyon N, utilizado a princípio como material para fabricação de paraquedas, e testado em 1958 como material alternativo para fabricação de prótese vascular (RATNER, 1996). A partir disso outros materiais como titânio, aço inoxidável e uma série de materiais poliméricos e cerâmicos passaram a ser utilizados em todo o mundo, para as mais diversas aplicações e funções biológicas.

Esse breve histórico demonstra que sempre ocorreram lesões em tecidos orgânicos decorrentes das mais diversas causas, e paralelo a isto, a tentativa de

corrigir ou minimizar estes danos sempre esteve presente, seja para apenas melhorar o aspecto visual, seja para realmente permitir ou aprimorar a capacidade funcional do tecido lesado.

De modo geral é possível encontrar próteses rígidas e flexíveis, permanentes ou temporárias, atuando desde a substituição de tecidos com a finalidade principal de um requisito mecânico, ou até mesmo como um substrato temporário para permitir a regeneração de tecidos. Nesse sentido, os materiais que apresentam disposição para algum tipo de interação biológica, mas que não possuem capacidade própria de viver, crescer e/ou desenvolver-se corretamente, são chamados de biomateriais (WILLIAMS, 1987).

Para Ratner et al. (1996) uma definição mais apropriada para interações biológicas pode ser traduzida em uma importante propriedade nomeada de biocompatibilidade, que se configura como a habilidade do material em responder a uma aplicação específica, desde que o organismo hospedeiro apresente uma resposta compatível à sua incorporação.

Nesse sentido, a osteocondução e a osteoindução são algumas respostas desejadas para os biomateriais no uso em tecidos ósseos, pois permitem ao material atuar como suporte para a regeneração do tecido substituído, desaparecendo ao final do processo. Todavia, em muitos casos, esses materiais precisam apresentar propriedades mecânicas semelhantes aos dos tecidos duros a serem substituídos. Por estas qualidades desejadas, e ainda não atingidas plenamente pelas atuais tecnologias, o desenvolvimento contínuo de estudos na área por meio de pesquisas apresentam grande interesse biomédico.

No que tange os tipos de materiais, não existe restrição quanto a qual dos três grupos tradicionais de materiais o biomaterial pode pertencer, pode ser um metal, uma cerâmica, um polímero ou até mesmo um compósito. No entanto, segundo Ratner et al. (1996), para apresentar bioatividade, os biomateriais geralmente possuem origem polimérica ou cerâmica.

O grupo dos polímeros fornece excelentes candidatos a biomateriais para aplicações médicas, pois podem apresentar propriedades mecânicas adequadas, quando corretamente manipulados, além de apresentar a

possibilidade de degradação quando em contato com fluidos biológicos, não ocasionando nenhum tipo de reação tecidual negativa (HOLLINGER; BATTISTONE, 1986).

Dessa forma, Visser, Hergenrother e Cooper (1996) reiteram que os polímeros são peças fundamentais para aplicações biomédicas, pois apresentam características que vão além das propriedades mecânicas, pois apresentam potencial para promover adesão, migração, proliferação e diferenciação celular quando ajustada e escolhida a composição adequada. Podem ainda ser moldados em diversas formas e densidades, permitindo a obtenção de estruturas porosas que podem ser utilizadas como substratos e suporte para interações teciduais.

Contudo, apesar de apresentarem uma grande versatilidade construtiva, muitas vezes não apresentam propriedades mecânicas e/ou bioatividade adequadas à aplicação desejada, o que acaba por restringir sua aplicação na engenharia de tecido ósseo (REZWAN et al, 2006).

Uma das formas tradicionais na ciência e engenharia dos materiais para a manipulação das propriedades de um material, ou então, a incorporação de propriedades antes não apresentadas por este material, é a confecção de um compósito.

Para se contornar as baixas propriedades mecânicas tradicionalmente obtidas com a utilização de materiais poliméricos em aplicações biológicas, a literatura sugere desenvolvimento de compósitos polímeros biodegradáveis/cerâmicas bioativas (REZWAN et al, 2006; YANG et al., 2006). Dessa forma, materiais particulados de origem cerâmica, como alumina e sílica, podem ser incorporados à matriz polimérica para atuar como um reforço, agregando maiores resistências mecânicas ao compósito fabricado.

Contudo, um grande obstáculo para a incorporação de materiais cerâmicos está relacionado ao uso de cargas totalmente inertes ou com baixa bioatividade, o que inviabiliza a reabsorção ou interação destes materiais com os tecidos vivos, fazendo com que estes permaneçam no organismo após a reabsorção do biomaterial.

Vidros bioativos (VB) apresentam algumas vantagens sobre outras cerâmicas para seu uso como carga em polímeros biodegradáveis, pois segundo Hench (1999) e Xynos et al. (2001) estes materiais apresentam excelente bioatividade, biodegradabilidade controlável e capacidade de induzir a osteogênese e angiogênese quando inseridos em um substrato viável e em um hospedeiro com resposta favorável ao biomaterial.

A combinação satisfatória de propriedades mecânicas com a bioatividade e biocompatibilidade dos compósitos produzidos para permitir sua utilização como implantes ou outro dispositivo biomédico, compatibilizando não apenas as propriedades, mas também as características morfológicas do biocompósito confeccionado ao local onde será inserido, pode ser o maior desafio nesta área.

Sendo assim, este trabalho traz como proposta uma metodologia para a fabricação de compósitos de polímero/cerâmica, utilizando como matriz a poliuretana de mamona (PUMO) e como reforço dois particulados cerâmicos (carbonato de cálcio e vidro bioativo). Como resultado espera-se mapear a rota de processamento deste material a fim de se obter um compósito rígido, com diferentes teores de adição dos particulados cerâmicos, e sua relação com a resistência mecânica à compressão. Pretende-se assim, a partir do conhecimento sobre processamento deste material, possibilitar futuramente a manipulação dos parâmetros de fabricação para atender aos requisitos físico-químicos e biológicos para sua utilização em diferentes aplicações biomédicas.

O processamento da PUMO é um aspecto ainda com grande escassez de informações disponíveis na literatura, vários trabalhos apresentam procedimentos diferenciados para a obtenção deste material, por esta razão, este trabalho também se propõe a abrir essa caixa preta e indicar quais parâmetros influenciam nesta etapa

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOMATERIAIS

A definição de biomateriais não é uma tarefa simples, afinal estes englobam uma série de propriedades e características que podem pertencer praticamente a todos os grupos de materiais. Diante disso a classificação atual dos materiais colocou esses como uma nova categoria, criando então seis grandes grupos para classificação dos materiais:

- Metais;
- Polímeros;
- Cerâmicos;
- Compósitos;
- Semicondutores; e
- **Biomateriais.**

Oliveira et al. (2010) reiteram essa classificação em uma definição que engloba grande parte dos conceitos e potencialidades deste novo grupo, ou seja,

Por definição, biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias, naturais ou não, que não sejam drogas ou fármacos, utilizados em aplicações biomédicas e que interajam com sistemas biológicos, que tratam, aumentam, ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (OLIVEIRA et al, p. 38, 2010).

Sykaras (2000) elucida duas características que podem ser utilizadas para auxiliar na classificação dos biomateriais: o ponto de vista químico e o biodinâmico. O aspecto químico está ligado diretamente à composição química do biomaterial, relacionando tal característica a um dos grupos citados anteriormente. Já o aspecto biodinâmico pode ser caracterizado levando em conta a sua interação com os tecidos vivos, podendo assim ser biotolerados, bioinertes e bioativos:

- Biotolerados: quando inseridos ou implantados apresentam uma aceitação moderada pelo tecido receptor possibilitando o desencadeamento de uma leve reação inflamatória. Geralmente, são logo envolvidos por tecido fibroso. Exemplos: aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto-molibdênio, PMMA.

- Bioinertes: não provocam reações de corpo estranho nos tecidos vivos, aceitam o crescimento de células ósseas e outros tecidos em sua superfície, favorecendo a osteogênese de contato. O novo osso é rapidamente formado sobre a superfície do implante. Não devem causar nenhum prejuízo às propriedades de cicatrização do tecido no qual foram inseridos. Ao longo de sua vida útil não deve liberar qualquer tipo de resíduo, apresentando inércia química total. Exemplos: titânio, zircônia, alumina.

- Bioativos: interagem diretamente com os tecidos, devido a presença de íons, como Ca^{+2} e PO^{-4} , que favorecem deposição tecidual na sua superfície, formam também uma união química ao longo da interface com o tecido vivo. Exemplos: hidroxiapatita, **carbonato de cálcio e vidro bioativo** (materiais utilizados neste trabalho).

Bento (2003) cita ainda um grupo específico dentro dos biomateriais bioativos, que são os reabsorvíveis e apresentam propriedades controladas de degradação, sendo gradualmente substituídos pelos tecidos, em especial tecido ósseo, por exemplo, o fosfato tricálcio (TCP), os **vidros bioativos** e a **poliuretana de mamona** (os dois últimos utilizados neste trabalho).

Podem também ser classificados em relação a sua origem: biomateriais artificiais (metais, polímeros e cerâmicas); e biomateriais naturais (colágeno e o próprio osso). Ainda em relação a esta classificação, são comumente utilizados dois conceitos:

- Aloenxerto: quando o biomaterial é obtido de outro organismo doador;
- Autoenxertos, quando o biomaterial é proveniente do organismo que também será o próprio receptor.

Para tanto, um requisito permanece fundamental à todas as classes e tipos de biomateriais, independente de sua origem, sendo esse a biocompatibilidade, que é a capacidade de interagir com o tecido receptor sem causar uma resposta imunológica descontrolada.

Existem vários tipos de biomateriais, cada um com suas propriedades e características específicas, o que os tornam adequados para várias aplicações na área da saúde.

Este trabalho focou na utilização de biomateriais de origem artificial, bioativos e reabsorvíveis, uma vez que estas características proporcionam aos materiais estudados um grande diferencial, pois permitem ao implante, uma vez inserido em um organismo vivo, desempenhar sua função pelo tempo para o qual foi projetado e em seguida ser reabsorvido pelo próprio organismo com subsequente substituição por tecido regenerado, evitando ou minimizando o desconforto do paciente em uma eventual intervenção para troca, remoção ou reparo do implante utilizado.

2.2 CERÂMICAS

A definição de materiais cerâmicos é ainda um tanto quanto imprecisa. De acordo com linha de pensamento moderno, materiais cerâmicos podem ser definidos como compostos sólidos formados pela aplicação de calor, e algumas vezes de calor e pressão, constituídos por pelo menos um metal e um sólido elementar não-metálico ou um não-metal, a combinação de ao menos dois sólidos elementares não-metálicos, ou a combinação de ao menos dois sólidos elementares não-metálicos e um não-metal (BARSOUM, 1997).

Já a linha de pensamento tradicional os definem como minerais de composição inconstante e pureza duvidosa, expostos a um tratamento térmico não-mensurável, que dura o suficiente para permitir que reações desconhecidas ocorram de modo incompleto, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos (BARSOUM, 1997).

A verdade é que o setor cerâmico é amplo e heterogêneo, o que induz a dividi-lo em subsetores ou segmentos, em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Em geral, podem ser adotadas as seguintes classificações (RICHERSON, 1992; REED, 1995; BARSOUM, 1997):

- Cerâmica Vermelha: Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é incluí-las em materiais de revestimento;
- Materiais de Revestimento (placas cerâmicas): São aqueles materiais, na forma de placas, usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos. Recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grés, lajota e piso.
- Cerâmica Branca: Este grupo é bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Dessa forma é mais adequado subdividir este grupo em: louça sanitária; louça de mesa; isoladores elétricos para alta e baixa tensão; cerâmica artística (decorativa e utilitária); cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico;
- Materiais Refratários: Este grupo compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações.
- Isolantes térmicos: Aquelos materiais que podem ser utilizados para aplicações onde a troca de calor deve ser contida e/ou evitada.

- Fritas e corantes: Estes dois produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos que requerem determinados acabamentos, a saber:
 1. Frita (ou vidrado fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. É aplicado na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características;
 2. Corantes são constituídos de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos.
- Abrasivos: Parte da indústria de abrasivos, por utilizarem matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, constituem um segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício;
- Vidro, Cimento e Cal: São três importantes segmentos cerâmicos que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica. Neste trabalho abordaremos com maior foco, os VB.
- Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada: O aprofundamento do conhecimento da ciência dos materiais proporcionou ao ser humano o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das já existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear, entre outras. E que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. São classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Os produtos deste segmento são de uso intenso e com forte tendência à expansão. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usinas nucleares e materiais para implantes em seres humanos (foco deste trabalho).

2.2.1 CERÂMICAS BIOLÓGICAS

Cerâmicas, vidros e vitro-cerâmicas englobam uma grande faixa de materiais inorgânicos e não metálicos, geralmente na indústria médica, tais materiais já são utilizados com as mais diversas funções desde lentes de óculos, a termômetros, passando por agulhas e linhas para sutura (HENCH, 1996).

O início concreto da utilização de cerâmicas com aplicações biológicas teve como origem principal a odontologia, com o emprego de porcelanas, ionômeros de vidro e cimentos para realização de reparos dentais (HENCH, 1996).

A alumina (Al_2O_3) é uma cerâmica que também foi e ainda é muito explorada na indústria médica, para várias aplicações, pois além de possuir alta resistência mecânica, também é biocompatível e bioinerte (CALLISTER, 2002). Pode ser facilmente moldada por diversos processos de fabricação, o que possibilita seu emprego como próteses, arcabouços e até mesmo carga de preenchimento.

Segundo Hench (2006) além dos cimentos odontológicos e a alumina, outros materiais cerâmicos começam a ganhar destaque na indústria médica, como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio. Estes materiais podem ser utilizados em diversas aplicações desde próteses a veículos dispersores de medicamento.

De acordo com Hench (1998) as biocerâmicas podem ser agrupadas como:

- 1- Inertes (Ex.: alumina);
- 2- Porosas (Ex.: aluminatos e hidroxiapatita porosos);
- 3- Bioativas (Ex.: **biovidros**, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas);
- 4- Reabsorvíveis (Ex.: gesso e fosfato tricálcio)

Esta classificação está de acordo com o grau de interação com os tecidos hospedeiros.

O uso de biocerâmicas na área da saúde ainda é limitado por suas características mecânicas em especial a sua fragilidade. Não são utilizadas em área que possam requerer grande tenacidade, como por exemplo, implantes responsáveis pela sustentação do indivíduo. Outra maneira que permite a solução parcial deste problema seria o revestimento de um material metálico com a cerâmica de interesse, formando compósitos, hoje, amplamente utilizados na indústria protética. (HENCH, 2006)

O controle microestrutural, a exemplo do que acontece com os demais materiais, também é de fundamental importância nas cerâmicas biológicas, pois atua diretamente nas propriedades e características do material. Por exemplo, além da composição química, a porosidade tem papel fundamental nas biocerâmicas, uma vez que afeta negativamente as propriedades mecânicas, contudo favorece o crescimento de novos tecidos, aumentando a resistência do material *in vivo* (HENCH, 2006).

O grande desafio é associar os aspectos positivos de cada propriedade, resistência mecânica e bioatividade, uma vez que em grande parte dos casos são características inversamente proporcionais, conseguindo assim, aperfeiçoá-los em um material compósito que atenda satisfatoriamente os requisitos físicos, químicos e mecânicos estabelecidos pelas diferentes classes de utilização.

Neste trabalho foram escolhidas duas cargas cerâmicas, o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o vidro bioativo (VB). O CaCO_3 foi escolhido pois foi a carga cerâmica mais utilizadas e descrita pela literatura (CLARO NETO, 1997; KHARMANDAYAN, 1997; BIOMECÂNICA, 2013; NACER, 2014; MOREIRA, 2014). A utilização deste componente até 40% em massa aumenta a resistência mecânica do compósito (CLARO NETO, 1997) e promove uma melhora na interface entre o osso e o implante de PUMO (KHARMANDAYAN, 1997).

O VB foi escolhido pois trata-se de um material ainda em fase de estudo e incorporação na PUMO (CANDELÓRIO, 2011), apesar de já ser amplamente descrito na literatura como um material com grande potencial de interação com tecidos vivos (WILSON, 1990; BELLANTONE, COLEMAN, HENCH, 2000; LEPPARANTA et al., 2008; MARTINS, 2010; VARGAS, 2016).

2.2.2 VIDROS

Vidros são materiais compostos por silicatos não cristalinos, podendo ou não conter outros óxidos cerâmicos em sua formulação (ARAÚJO, 1997). Alguns autores também utilizam uma definição mais genérica para o vidro, como sendo uma substância líquida e amorfa que apresenta temperatura de transição vítrea (RICHERSON, 1992; BARSOUM, 1997). A definição prática sugere um material de origem cerâmica, geralmente transparente, obtido com o resfriamento rápido de uma massa líquida à base de sílica.

Os vidros são materiais há muito tempo utilizados pelo homem. Existem registros de objetos de vidros, obtidos naturalmente a partir do resfriamento de rochas magmáticas (obsidianos), e aqueles formados a partir da penetração de relâmpagos em regiões ricas em sílica (fulguritos) desde o período neolítico. Atualmente é um material empregado em larga escala, com aplicações artísticas e tecnológicas diversificadas.

Seu principal constituinte é a sílica, oriunda da areia, que pode ou não conter óxidos fundentes, estabilizantes e corantes, para auxiliar a fusão, alterar sua coloração ou facilitar sua moldagem. São processados a partir da fusão dos componentes sólidos, formando uma pasta que apresenta grande maleabilidade, o que permite sua conformação nas mais variadas formas.

Um aspecto singular, nos materiais vítreos, é que ao longo do seu processo de resfriamento, apresenta uma característica marcante, a transição vítrea, que baliza a temperatura na qual o material deixa de se comportar como uma pasta viscosa (líquido) e passa a se comportar como um sólido.

Apresentam ainda arranjo atômico desorganizado (amorfo) caracterizado por uma rede cristalina sem simetria e/ou periodicidade regular.

Este trabalho utilizará outro processo para a fabricação de vidros, o método sol-gel. Este método consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetil-acetonados ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores,

sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devida a facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos.

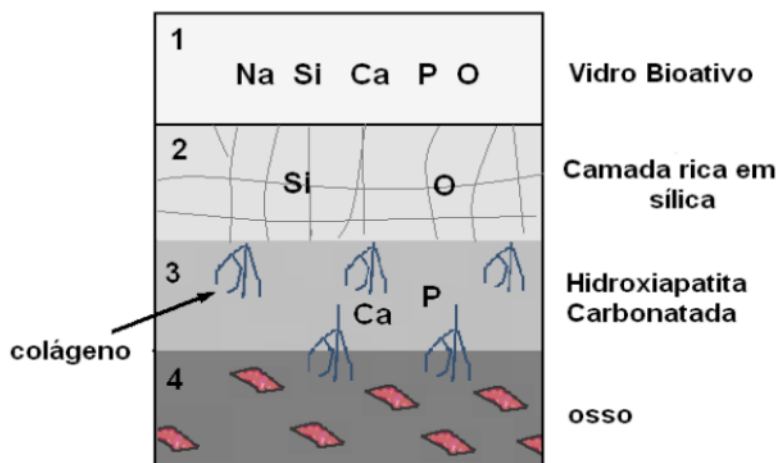
A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico (MARTINS, 2010). Além do custo realmente reduzido, outras vantagens obtidas por este método é a homogeneidade química e controle granulométrico obtidos na preparação dos vidros, além da não utilização de altas temperaturas para obtenção do material, pois o processo ocorre a temperatura ambiente.

2.2.3 VIDROS BIOATIVOS (VB)

Os VB surgiram por volta de 1990, como resultado dos trabalhos pioneiros de Hench (1991; 1996; 1998; 2006) que obteve várias formulações de vidros contendo principalmente sílica, fosfato, óxido de cálcio e soda. Dentre estas composições destaca-se o Bioglass® 45S5, o qual é um vidro do sistema quaternário $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$, patenteada e ainda utilizada amplamente na indústria médica. Esses materiais foram desenvolvidos para utilização como implantes e material de recobrimento para implantes metálicos, por apresentarem notáveis propriedades de interação com os tecidos vivos.

Sua atuação em tecidos vivos ocorre através da liberação de íons, o que acaba induzindo a formação de uma camada de sílica gel. Em seguida uma nova camada de apatita amorfa se forma sobre a camada de sílica gel, conforme apresentado na figura 1 (CANDELÓRIO, 2011).

Figura 1 – Esquemática de neoformação óssea

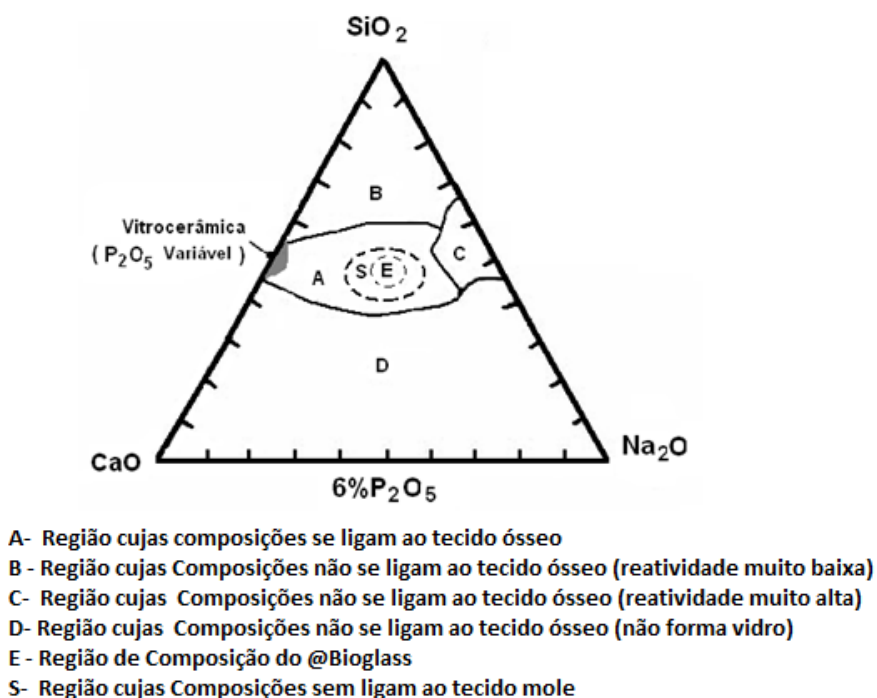


Fonte: Candelório, 2011.

A camada de hidroxiapatita amorfa evolui para hidroxiapatita cristalina e finalmente se transforma em hidroxiapatita carbonatada que apresenta maior capacidade de interação com células ósseas.

A Figura 2 apresenta um diagrama funcional dos vidros bioativos preparados por fusão, mesmo não sendo pertencentes a este tipo de processo de fabricação, o VB utilizado neste trabalho apresenta características semelhantes aos grupos obtidos a partir deste diagrama. No diagrama, é possível identificar diferentes regiões onde os materiais possuem características específicas em função de sua composição (HENCH, 2006).

Figura 2 – Diagrama de composição vítrea para ligação óssea



Fonte: Hench, 2006 (apud Candelório, 2011)

Vidros com níveis altos de bioatividade com rápida formação e ligação ao osso estão na região E da Figura 2, onde todas as composições contêm 6% em peso de P_2O_5 e onde se encontra a composição do Bioglass® 45S5.

Estudos demonstraram (LI, CLARK, HENCH, 1991; PEREIRA, CLARK, HENCH, 1994) que os VB obtidos via sol-gel continuam apresentando bioatividade com concentrações de sílica iguais a 90% em mol, enquanto que os VB obtidos pelo processo de fusão perdem sua bioatividade a partir de concentrações com 60% em mol. Essa inovação possibilitou o incremento da resistência mecânica, permitindo a fabricação e implantes ósseos com VB (HENCH, 2006).

Outro fator de fundamental importância é que o método sol-gel proporciona o aumento da superfície de reatividade em relação aos VB obtidos pelo método de fusão (PEREIRA, CLARK, HENCH, 1994). Devido a sua alta reatividade, a formação da hidroxiapatita ocorre de maneira mais rápida nos VB fabricados pelo método sol-gel quando comparados com vidros fundidos, o que demonstra o maior potencial bioativo obtido pelo processo sol-gel

(GREENSPAN, et al. 1997; RADIN, et al. 1997). Esse incremento na bioatividade é obtido devido a dois fatores:

- 1- Maior liberação de sílica solúvel, o que induz de maneira mais eficaz a nucleação de novos cristais de hidroxiapatita nos poros do material (GREENSPAN et al., 1997; RADIN et al., 1997);
- 2- Maior controle microestrutural do material, que permite a adequação da granulometria, área superficial, tamanho, forma e distribuição de poros, em função da aplicação desejada (DE FARIAS, AIROLDI, 2000)

Atualmente, a utilização da prata como agente bacteriostático e bactericida vem sendo incorporada nas formulações de VB, por favorecer o período pós-operatório de um implante e não comprometer a bioatividade do vidro (LEPPARANTA et al., 2008; BELLANTONE, COLEMAN, HENCH, 2000; CLUPPER, HENCH, 2001).

Em pesquisas desenvolvidas pelo do Grupo de Materiais da UFMS (DELBEN et al., 2009; CANDELÓRIO, 2011; NACER et al., 2012; DELBEN et al., 2013; VARGAS, 2016) foram apresentadas diferentes rotas para a produção de VB. Neste trabalho foi adotada a rota de Vargas (2016) para a obtenção de VB pela técnica de Sol-Gel com composição molar de 60% de SiO_2 , 36% de CaO e 4% de P_2O_5 , mas sem a utilização de nitrato de prata, que em nada altera a estrutura básica do material, apenas diminui seu potencial bactericida.

2.3 POLÍMEROS

Polímeros são materiais formados pela repetição de uma grande quantidade de unidades químicas, apresentando massa molar entre 10^4 a 10^6 g/mol. As ligações químicas predominantes neste grupo de materiais são covalentes e secundárias, como interações de Van der Waals, e as unidades que se repetem ao longo da estrutura do material, e que caracterizam a composição química do polímero são chamadas de *meros*, daí o surgimento do termo polímeros (AKCELRUD, 2007).

Os polímeros podem ter origem natural como amido, celulose e proteínas, ou de origem artificial como polipropileno, poliestireno, poliéster e a poliuretana, objeto de estudo deste trabalho.

Os polímeros naturais, também chamados de biopolímeros, são produzidos a partir de organismos vivos e seus subprodutos, ou seja, possuem origem em uma fonte renovável de carbono. Podem ser sintetizados a partir de amidos, celulose, óleos vegetais, microrganismos capazes de produzir substâncias que possam ser polimerizadas, como por exemplo, ácido láctico e poliésteres.

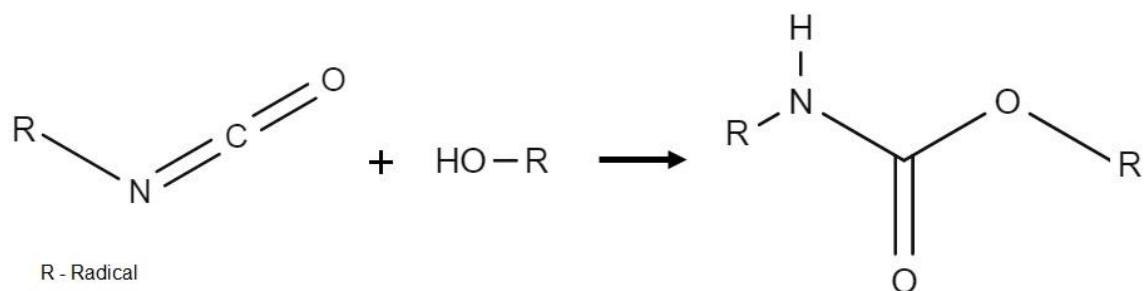
Os biopolímeros sintéticos são populares para aplicações clínicas e cirúrgicas por possibilitarem o controle de suas propriedades mecânicas, e taxas de degradação em função da aplicação desejada (HOLLINGER, BATTISTONE, 1986). Estes polímeros são amplamente utilizados na área médica por propiciarem a adesão, migração, proliferação e diferenciação celular (YANG et al., 2001; KOHN et al., 2006). Outra grande vantagem é que estes polímeros podem ser processados de várias maneiras, como por exemplo, através de prototipagem rápida, moldagem a frio entre outras técnicas (MAQUET et al., 2004; REZWAN et al., 2006). Cada uma dessas possui vantagens e desvantagens, entretanto ao se optar por determinado processo de fabricação, é possível obter uma estrutura projetada em função de uma necessidade desejada, escolhendo características específicas em função da técnica utilizada.

Como apresentado, inúmeras características são possíveis de serem obtidas a partir dos biopolímeros, mas todas dependentes da composição química, estrutura ou de seu processamento. Este trabalho irá utilizar como material de estudo um biopolímero obtido a partir do óleo da mamona, a poliuretana de mamona (PUMO), e demonstrará que é possível através da manipulação de sua composição química e processamento, obter uma estrutura que apresente características adequadas para sua utilização como substituto ósseo.

2.3.1 POLIURETANAS (PU)

Em 1849, Wurtz e Hofmann relataram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um composto do grupo hidroxila, dando origem a química da uretana, que pode ser observada na figura 3 (VILAR, 2002).

Figura 3 – Formação do grupamento uretânico



Fonte: Elaborado pelo autor.

A proposta original para poliuretanas era a sua utilização como um material substituto às fibras de nylon (poliamida), mas seu maior sucesso foi alcançado na forma de espumas (MARK et al., 1988).

Devido a sua grande versatilidade, poliuretanos são utilizados em vários segmentos de mercado, tendo funções e características específicas para atender as necessidades exigidas. Em geral, sua maior aplicação na atualidade é no mercado de espumas flexíveis e rígidas, sendo também utilizadas como elastômeros, tintas, adesivos e fibras. As fibras são ainda transformadas em tecidos, cujo representante mais famoso é o spandex, também conhecido com o nome comercial de Lycra®, comercializado pela empresa DuPont.

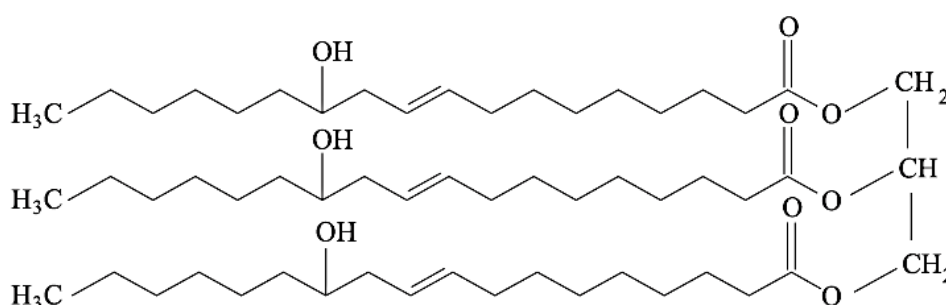
2.3.1.1 POLIURETANAS DE MAMONA (PUMO)

Este polímero é formado a partir da reação química entre um isocianato e um poliol (obtido por modificação do óleo de mamona) utilizando técnicas desenvolvidas pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros

(GQATP) da Escola de Engenharia de São Carlos, USP-SP. Em 1999 o produto foi aprovado pelo Ministério da Saúde aqui no Brasil, com registro nº 10171110079, e no ano de 2003 foi aprovado pela FDA (*Federal Drug Administration*), agência do governo Norte-americano (ERENO, 2003).

Devido à estrutura molecular do ácido ricinoléico (figura 4), componente principal do óleo de mamona ser muito semelhante aos ácidos graxos do corpo humano, a PUMO se mostrou totalmente compatível com os organismos vivos, não apresentando rejeição, ou seja, as células não reconhecem a resina de mamona como um corpo estranho (CLARO NETO, 1997).

Figura 4 – Estrutura de triglicerídeos do ácido ricinoléico



Fonte: Cangemi et al., 2007

A poliuretana de mamona pode ser utilizada como cimento ósseo para implantes de próteses e reparador em perdas ósseas (OHARA et al., 1995; IGNÁCIO et al., 1997). Segundo Del Carlo (2003), quando inserido em falhas ósseas que possuem vascularização, o polímero ao ser metabolizado promove o crescimento celular induzindo a recomposição do osso original.

Segundo Jacques et al. (2004) sua principal característica ao ser empregado como cimento ósseo é a baixa temperatura de polimerização, em torno de 45°C, o que evita a necrose do tecido celular e permite sua polimerização “*in loco*”, na própria falha óssea.

2.3.1.2 PUMO UTILIZADA NESTE TRABALHO

Para a obtenção da PUMO a ser utilizada neste trabalho existem três possibilidades:

- A. Cessão deste componente por um grupo de pesquisa;
- B. Aquisição comercial da poliuretana de mamona;
- C. Síntese em laboratório.

Destas opções, talvez a mais objetiva e eficaz, seria cessão deste componente (possibilidade A), pois como demonstrado anteriormente, este produto foi desenvolvido pelo GQATP da Escola de Engenharia de São Carlos, USP-SP e em diversos trabalhos (COSTA, 2006; FERNEDA, 2006; FILHO, 2006; MENDES, 2006; ALVES, 2010; PEREIRA, 2010; CIMATTI, 2012; NÓBREGA, 2014; MOREIRA, 2014; SOUZA, 2014) esta foi a rota inicialmente escolhida. No entanto, mesmo após contatos telefônicos e por correio eletrônico com o grupo de química de São Carlos, não foi possível a obtenção deste componente.

Em relação a aquisição da poliuretana de mamona no comércio nacional (possibilidade B), por se tratar de um componente muito especializado, não existem vários fabricantes, e após uma extensa pesquisa encontrou-se apenas uma opção viável e disponível, a empresa Biomecânica Indústria e Comércio de Produtos Ortopédicos Ltda. Contudo, esta não comercializa apenas a poliuretana de mamona, mas sim, o Bioósteo - Substitutivo Ósseo Natural, que contém como um de seus componentes a poliuretana de mamona. Este produto nada mais é que um *kit* contendo os reagentes para a polimerização da poliuretana de mamona mais carbonato de cálcio (figura 5).

Figura 5 – Bioósteo – Substituto ósseo natural, Biomecânica



Fonte: Nacer, 2014.

Quando combinados os componentes do *kit* o resultado é um compósito, chamado pelo fabricante como cimento para aplicações biomédicas (BIOMECÂNICA, 2013).

Após contato com a empresa, verificou-se que esta licenciou a tecnologia desenvolvida pelo GQATP, para comercialização e tem este como parceiro no desenvolvimento de novos produtos. Logo, a parceria para o desenvolvimento deste trabalho não seria possível, restando apenas a possibilidade da compra do *kit* comercializado pela empresa.

Para a compra deste material o custo seria um proibitivo, pois neste trabalho, em função das várias combinações a serem realizadas, e testes de fabricação, estima-se o consumo de aproximadamente 4000 g de poliuretana de mamona e como um *kit* com 20 g possui valor médio de R\$ 550,00¹, o custo final seria R\$ 110.000,00, o que inviabilizaria a execução pesquisa.

Como não foi possível a obtenção ou doação da PUMO, foi necessário recorrer a literatura para sua obtenção, esta demonstra e conforme apresentado anteriormente, que as poliuretanas são materiais oriundos da combinação de dois componentes principais, um isocianato e um composto do grupo hidroxila.

Isocianatos são compostos que possuem o grupo NCO que reage com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo (VILAR, 1999). Para este

¹ Valor estimado com base em orçamento realizado em 17 de julho de 2012, no início desta pesquisa.

estudo foi adquirido o ARIDUR 5M2A, um Diisocianato de Difenilmetano (MDI) comercializado pela Arinos Química LTDA, recomendado para a fabricação de poliuretanos rígidos (figura 6).

Figura 6 – MDI utilizado no trabalho, ARIDUR 5M2A



Fonte: Arquivo pessoal.

O outro componente da poliuretana, um composto do grupo hidroxila ainda era necessário. O escolhido para este trabalho é o poliol de mamona, pois sua composição química se assemelha aos ácidos graxos humanos. Devido a sua especificidade não foi possível encontrar no mercado nacional este material em sua forma pura, encontrou-se apenas em combinação com outros polióis também de origem vegetal. Logo, para tornar possível a obtenção da poliuretana de mamona, foi preciso a obtenção inicial do poliol de mamona.

A rota para a obtenção do poliol também é amplamente discutida na literatura e torna-se viável pelo processo de transesterificação do óleo de mamona com a presença de um álcool e um catalisador (VILAR, 1999; LOPES et al., 2013; LI, LUO, HU, 2015). Para tanto, partiu-se do óleo de mamona

comercial de baixa umidade, adquirido da empresa A. Azevedo Indústria e Comércio de Óleos LTDA.

A partir do óleo de mamona comercial, foi possível após o processo de transesterificação, a obtenção do polioli de mamona, identificado como PM01 (Figura 7).

Figura 7 – Amostra do Polioli de mamona – PM01



Fonte: Arquivo pessoal.

2.3.1.3 PROCESSAMENTO DA PUMO

Segundo a literatura existem vários procedimentos para a obtenção da poliuretana, estes variam de acordo com o modo de homogeneização da mistura (CIMATTI, 2012; SOUZA, 2014), alterações nas concentrações dos componentes, realizando o controle estequiométrico ou por massa (FERNEDA, 2006; AZEVEDO, 2009; PEREIRA, 2010), no tempo de mistura (BIOMECAICA, 2013; NACER, 2104), na aplicação ou não de vácuo ao longo do processo (SILVA, 2003; FILHO, 2006; CIMATTI 2012) e também no tempo de cura (PEREIRA, 2010; BIOMECAICA, 2013).

A rota para obtenção da PUMO ainda não está claramente definida e descrita na literatura e ainda é muito dependente dos precursores iniciais, por esta razão, diversos trabalhos apresentam características distintas quando o aspecto processamento é discutido. A introdução do vácuo, por exemplo, foi discutida por Filho (2001) e Carvalho (2014) como uma alternativa para que a geração de gás intrínseca à etapa de cura da poliuretana resultasse em uma menor quantidade de bolhas, oriundas da umidade do ambiente e presente no próprio poliol o que resulta na formação de CO_2 causador das bolhas. Ainda segundo Carvalho (2014) outra fonte possível para a formação de bolhas é a presença na mistura de ácidos carboxílicos livres, que ao reagirem com o MDI produzem diamidas e CO_2 .

Claro Neto (1997) discute que a presença de bolhas na poliuretana final também está relacionada com a homogeneização das matérias-primas durante a etapa de mistura, o que pode acarretar na incorporação de ar na massa, quando esta, ainda se encontra em estado de baixa viscosidade.

Segundo Lima et al. (2008), Van de Graaf (2012) e Moreira (2014) a ocorrência de bolhas pode ocasionar problemas ao resultado final das amostras produzidas, diminuindo a resistência final das PUMO, mas ao mesmo tempo pode ser uma oportunidade, pois aumenta a porosidade total do sistema contribuindo para a bioatividade do material.

O aspecto comum a todos os trabalhos é que a eliminação ou remoção das bolhas é um ponto de intensa discussão entre os autores, apresentando pontos comuns em alguns casos, com a aplicação de vácuo, mas também conflitantes como o tempo de homogeneização dos precursores.

De acordo com Biomecânica (2013) durante o processo de polimerização ocorre a geração de calor. Vilar (1999) atribui a geração deste calor à reação exotérmica do grupamento NCO do isocianato com a água e hidroxilas livres do poliol. Portanto, o controle da temperatura durante a etapa de polimerização também influencia no processamento e controle das propriedades mecânicas do material (ABREU et al., 2009).

Estudos demonstram que a temperatura de 47 °C quando mantida por mais de um minuto induz reações de necrose celular (ERICSSON et al., 1984), “[...] essa necrose induz a formação de um tecido fibroso peri-implantar em vez de uma osteointegração” (SZMUKLER-MONCLER et al., p. 38, 2013).

Como apresentado, inúmeros fatores são dependentes e ao mesmo tempo também derivados do processamento escolhido para a obtenção da PUMO. Tais fatores muitas vezes não são deixados claros na literatura, mas interferem drasticamente nas propriedades finais do material obtido, logo, o seu acompanhamento, controle e descrição mais detalhada, abrirá caminho para a criação de outras rotas de fabricação, para a obtenção de materiais diversos a partir de composições similares, apenas escolhendo-se a rota mais adequada as características desejadas.

2.4 BIOMECÂNICA

Segundo Hatze (1974), biomecânica é o estudo da estrutura e função de um sistema biológico qualquer envolvendo conceitos tradicionais da mecânica geral. A biomecânica objetiva o entendimento e a descrição do movimento que os organismos vivos realizam, traduzindo estas informações em vetores e outras grandezas, para que possam ser categorizadas e analisadas.

Para que exista movimento, é necessário que exista uma variação de posição (localização) espacial de um corpo ou ponto material em relação a um determinado referencial ao longo do tempo, mas, para que o movimento inicie ou cesse, é necessário a ação de uma força interagindo com um corpo.

A biomecânica tenta aliar os conceitos tradicionais da física clássica, como estática, cinemática e dinâmica aos organismos vivos, entendendo como o movimento destes podem ser descritos numericamente por meio de vetores.

Outra característica fundamental neste conceito é o material que receberá a aplicação destas forças e responderá a estas, com uma determinada reação.

Seja do ponto de vista biológico, seja do ponto de vista de engenharia, os materiais evoluíram naturalmente ou foram forçados a evoluir para atender a requisitos específicos de projeto. É possível, por exemplo, realizar uma certa comparação entre o esqueleto humano e uma estrutura metálica qualquer, ambas executam, a *priore*, uma função estrutural de sustentação, fornecendo pontos de ancoragem e fixação para inúmeros outros elementos.

Estas características específicas de um determinado projeto ou ser, são decorrentes das necessidades específicas e dos desafios aos quais estes são submetidos, e da sua capacidade de atender satisfatoriamente ou não, aos obstáculos impostos. Estas características podem ser controladas por um antigo esforço evolucionário, no caso dos seres vivos, ou por readequações no projeto para os elementos de engenharia.

Esta conceituação é importante para este trabalho, pois o material em estudo, o compósito de PUMO e particulados cerâmicos, possuem uma grande versatilidade e capacidade de ser adequado e ajustado ao requisito de projeto necessário em função de sua aplicação final, ou seja, pode assumir um comportamento mecânico mais rígido quando necessário ou até mesmo elástico dependendo do local de implante a qual seja destinado.

2.4.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS OSSOS HUMANOS

Ossos possuem funções de sustentação postural e estrutural exemplificados pela coluna vertebral e membros inferiores ou pela caixa craniana. Possuem também funções de pêndulos ou alavancas quando são utilizados para o deslocamento ou movimentação de cargas.

As exigências mecânicas dos ossos são tremendas e variadas para atender resistências à flexão, compressão, tração prevenindo rupturas por cisalhamento, esmagamento, e outros esforços. As leis da física se aplicam a eles como a quaisquer outros materiais e devem ser considerados como materiais de engenharia biológica por excelência.

A natureza para lhes conferir as propriedades mecânicas necessárias evoluiu um material compósito constituído de uma estrutura mineral permeada por outra estrutura polimérica.

Os ossos são formados por uma matriz orgânica, que representa um terço de sua composição e dois terços de materiais inorgânicos. Para Rizzolo & Madeira (2015)

A matriz orgânica apresenta uma formação fibrosa com 90% de colágeno e uma substância fundamental amorfa contendo proteínas. Tanto as fibras colágenas quanto as proteínas não-colagenosas têm funções na mineralização e mostram grande tendência de agregação, em particular ao íon cálcio. Os outros dois terços são inorgânicos: cristais de hidroxiapatita de 10 nm de comprimento aproximadamente, que contêm principalmente cálcio, fósforo e íons hidroxila. Os sais inorgânicos também são compostos por carbonato, citrato de sódio, magnésio e flúor. (Rizzolo & Madeira, 2015, p.13)

Segundo Guo (2000) vários fatores alteram drasticamente as propriedades dos ossos humanos, sendo alguns deles:

- Idade do indivíduo;
- Gênero (sexo);
- Localização no corpo;
- Temperatura;
- Conteúdo mineral;
- Quantidade de água presente;
- Doenças e outras enfermidades;
- Alimentação do indivíduo;

Até certo ponto estas variáveis podem ser independentes, mas o cenário mais comum é que sejam dependentes uma das outras, como por exemplo, a variação do conteúdo mineral, pode certamente se alterar em função da localização do osso no corpo e também com a idade do indivíduo.

O envelhecimento também causa alterações nos tecidos ósseos, que normalmente se tornam menos densos e tem sua força reduzida com o passar do tempo, o que implica em afirmar que apresentarão maior propensão a fratura. Doenças também são causadores de anomalias nos ossos, como é o caso da osteoporose, uma doença que ocasiona uma diminuição acentuada da massa óssea, sendo esta mais prevalente em indivíduos do sexo feminino e ainda com incidência acentuada em um período específico, o pós-menopáusico (RADOMINSKI et. al., 2004).

Estas variáveis deixam claro que determinar as propriedades mecânicas dos ossos não é uma tarefa simples, e os valores encontrados na literatura, serão sempre baseados em médias, com uma dispersão bastante considerável nos dados.

Além disso, a própria natureza construtiva dos ossos, leva a ocorrência de anisotropia, o que significa que suas propriedades mecânicas também variam em função da direção ao longo de uma mesma amostra de tecido ósseo.

A tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas extraídas da literatura para diferentes ossos humanos, em função do esforço aplicado e da direção de aplicação deste esforço.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos ossos humanos

Origem da amostra	Esforço mecânico	Direção de aplicação da força (°)	Tensão de escoamento (MPa)	Referência
Fêmur	Tração	0	115 ± 11,2	Reilly & Burstein, 1975 apud Cowin, Van Buskirk & Ashman, 1986.
		90	-	
	Compressão	0	182 ± 14,4	
		90	121 ± 9,2	
Fêmur (canal harvesiano)	Tração	0	135 ± 16,0	Reilly et al. 1974 apud Hayes, 1986
		90	53 ± 11,0	
	Compressão	0	105 ± 17,0	
		90	131 ± 21,0	
Vértebra lombar	Compressão	-	1,86 ± 1,37	Yamada, 1973, apud Martin, Burr & Sharkey, 1998
		-	2,54 ± 0,62	Neil et al., 1983, apud Martin, Burr & Sharkey, 1998
Fêmur (região distal)	Compressão	-	5,60 ± 3,8	Kunh et al., 1989, apud Martin, Burr & Sharkey, 1998
Tíbia (região proximal)	Compressão	-	2,22 ± 1,42	Rohl et al., 1991, apud Martin, Burr & Sharkey, 1998

Fonte: Organizada pelo autor.

Como apresentado na tabela, os valores deixam claro uma grande variação nas propriedades em função da origem de onde a amostra foi retirada, apresentando valores mínimos de tensão de escoamento para esforços compressivos de 1,86 MPa para uma vértebra lombar, e até 182 MPa para uma amostra extraída de um fêmur.

Essa grande variação nas propriedades mecânicas demonstra que implantes inseridos em diferentes regiões do corpo humano serão solicitados

mecanicamente de maneiras distintas e necessitarão de resistências diferenciadas para cumprir seu papel.

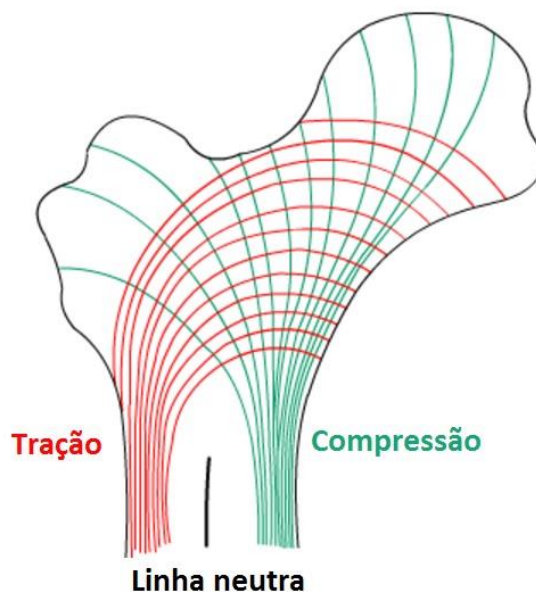
2.5 ESFORÇOS MECÂNICOS

Os materiais são frequentemente selecionados para determinada aplicação em função de suas características mecânicas ou combinação destas, por esta razão, o conhecimento sobre comportamento dos materiais é fundamental para assegurar que estes desempenhem satisfatoriamente suas funções, atendendo aos requisitos de projeto ou função evolutiva específica do organismo.

As propriedades mecânicas nada mais são, do que as respostas dos materiais aos esforços mecânicos externos de compressão, tração, torção, flexão e cisalhamento. Tais esforços são capazes de promover alterações na geometria dos materiais. Estas alterações são ocasionadas pela deformação do material e podem ser permanentes ou não. A deformação ocorre em função da aplicação de uma força distribuída em uma área e pode ser avaliada por meio de ensaios específicos que indicam a relação entre a tensão aplicada e a deformação gerada (VILAR, 2002).

Para os ossos humanos, dependendo de sua localização no organismo, diferentes esforços mecânicos estarão presentes, por exemplo, ossos como o fêmur, quando carregados mecanicamente são submetidos a um momento fletor junto a região da cabeça e pescoço, o que resulta em esforços trativos e compressivos como apresentado na figura 8.

Figura 8 – Distribuição de esforços trativos e compressivos (fêmur)



Fonte: Adaptado de goo.gl/2q2xyu, acesso em 15/03/2017

Muitas são as características mecânicas que podem ser determinadas, por meio de ensaios controlados e normatizados, entretanto, o que define qual propriedade deverá ser conhecida ou controlada é sua aplicação final, a função que desempenhará e o ambiente (local) onde o material será utilizado.

Não existe uma propriedade mecânica fundamental ou mais importante que outra, mas sim a necessidade estabelecida pelo projeto que leva o engenheiro ou técnico a escolher aquele material que irá atender satisfatoriamente ao requisito desejado.

Dentre as propriedades mecânicas pode-se citar:

- Resistência à tração;
- Resistência a compressão;
- Resistência ao cisalhamento;
- Resistência a flexão (3 e 4 pontos);
- Resistência a torção;
- Dureza;

- Módulo de elasticidade;
- Coeficiente de Poisson;
- Tenacidade;
- Resiliência;
- Resistência a fadiga;
- Fluência;

Neste trabalho, determinou-se a resistência mecânica dos materiais confeccionados por meio do ensaio de resistência à compressão. Assim como demonstrado, para que o material estudado possa ser utilizado como eventual alternativa para um substituto ósseo, deve-se apresentar comportamento mecânico compatível com o tecido ósseo da área a qual será implantado, oferecendo resistência a esforços compressivos entre 1,86 até 182 MPa.

Outro fator preponderante para a escolha do ensaio de compressão frente a outro tipo de ensaio se baseia em dois aspectos fundamentais, a quantidade de material a ser confeccionado para a obtenção das amostras (que neste trabalho foi uma preocupação inicial pois as alternativas possíveis se mostraram limitadas), e o ferramental disponível para confecção dos CP e seu respectivo ensaio.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Mapear o processo de fabricação da poliuretana de mamona (PUMO) e dos compósitos com cargas cerâmicas particuladas.

3.2 ESPECÍFICOS

- Validar as matérias-primas para a produção de PUMO por meio de análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Validar a PUMO de mamona produzida;
- Determinar a relação mássicas entre MDI e Poliols que resulte em uma PUMO com potencial para utilização neste estudo;
- Determinar a rota de fabricação adequada para o processamento eficaz das diversas composições estudadas;
- Acompanhar a alteração na adesividade das PUMO ao longo do seu processamento;
- Acompanhar a evolução da temperatura ao longo do processamento das PUMO;
- Determinar a resistência à compressão das diferentes formulações de PUMO viáveis produzidas;
- Determinar a densidade aparente das diferentes composições de PUMO produzidas;
- Realizar a incorporação em diferentes percentuais de dois materiais cerâmicos particulados como componentes do compósito: Carbonato de Cálcio (CaCO_3) e Vidro bioativo (VB);
- Realizar o acompanhamento da temperatura e adesividade ao longo do processamento com a inclusão das cargas cerâmicas;
- Determinar a influência de diferentes concentrações de CaCO_3 e VB na resistência à compressão dos compósitos estudados;
- Determinar a influência de diferentes concentrações de CaCO_3 e VB na densidade aparente dos compósitos estudados.

4 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foi preciso inicialmente, viabilizar a obtenção da PUMO, pois este componente é a matriz do compósito a ser fabricado.

4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

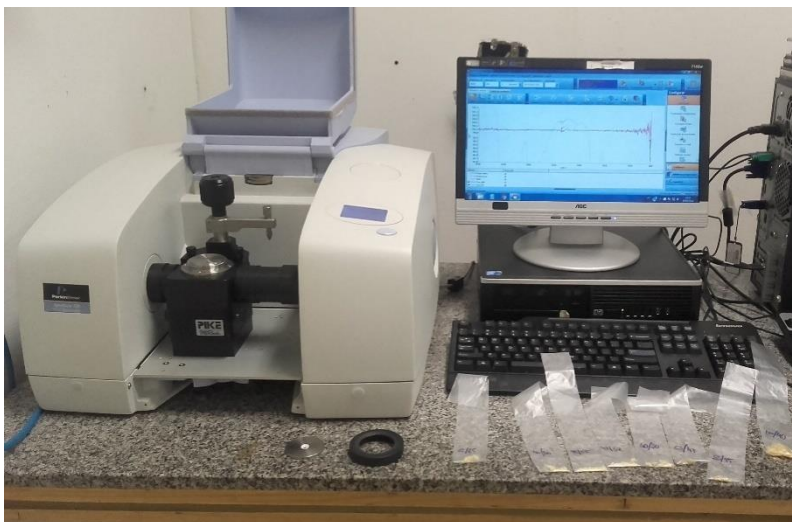
O polioli utilizado neste trabalho foi fornecido pelo professor Sérgio Araújo de Carvalho e seu Grupo de Pesquisa em Ciência e Tecnologia de Recursos Renováveis, que a partir do processo de transesterificação do óleo de mamona comercial de baixa umidade, obteve o polioli identificado como PM01.

Como apresentado anteriormente para este estudo foi adquirido o MDI (Diisocianato de Difenilmetano) ARIDUR 5M2A, comercializado pela Arinos Química LTDA.

Os precursores, MDI e Polioli, foram caracterizados com a utilização de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

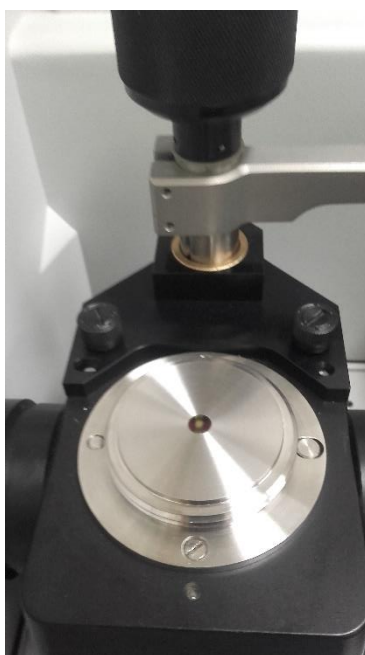
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Spectrum 100, da Perkin Elmer (figura 9), equipado com acessório de refletância total atenuada – ATR (figura 10), no intervalo entre 4000 e 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 5 varreduras.

Figura 9 - Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Spectrum 100, da Perkin Elmer, utilizado neste trabalho.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 10 – Detalhe acessório de refletância total atenuada – ATR



Fonte: Arquivo pessoal.

4.2 VALIDAÇÃO DA PUMO

A técnica para a obtenção da poliuretana é relativamente simples, basta realizar a mistura dos dois componentes, inserir o produto desta mistura em um

molde e aguardar a cura (polimerização) do composto, o resultado é a poliuretana de mamona.

Para a caracterização inicial das amostras de PUMO confeccionadas também optou-se também pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho, contudo, diferentemente das amostras líquidas, as amostras de PUMO, já no estado sólido, foram cominuídas em almofariz, transformadas em um pó fino, este por sua vez foi colocado no porta amostra do equipamento e então prensados para a obtenção do espectro.

4.3 TESTES INICIAIS PARA A FABRICAÇÃO DA PUMO

Como citado anteriormente, a literatura não deixa claro a rota mais adequada para a obtenção da PUMO, até mesmo porque, entre os trabalhos consultados, o Polioli fornecido era identificado apenas por códigos e estes eram diferentes em cada trabalho, por esta razão, neste trabalho optou-se por uma mistura direta dos componentes, MDI e Polioli (PM01), utilizando uma relação mássica entre estes para a produção das primeiras amostras de poliuretana, o que serviu como base referencial das futuras etapas desta pesquisa.

Para a confecção das primeiras amostras de PUMO foi estabelecido a razão mássica (R_m) entre o MDI e o polioli (PM01), cobrindo uma extensa faixa de composições, partindo de 0,4 até 2,5.

A razão mássica (R_m) foi estabelecida conforme demonstrado na equação 1.

$$R_m = \frac{m_{MDI}}{m_P} \quad (1)$$

Onde R_m é a razão mássica, m_{MDI} é a massa do MDI em gramas e m_P é a massa do polioli em gramas. A tabela 2 demonstra as composições estabelecidas.

Tabela 2 – Formulações estabelecidas em função da razão mássica entre Polioli e MDI

Formulações	R_m	% MDI	%Poliol	% TOTAL
1	0,40	28,57	71,43	100
2	0,60	37,50	62,50	100
3	0,80	44,44	55,56	100
4	0,90	47,37	52,63	100
5	1,00	50,00	50,00	100
6	1,10	52,38	47,62	100
7	1,20	54,55	45,45	100
8	1,40	58,33	41,67	100
9	1,80	64,29	35,71	100
10	2,50	71,43	28,57	100

Fonte: Elaborada pelo autor.

As massas dos materiais foram determinadas em uma balança de precisão da marca MARTE, modelo BL3200H, com duas casas decimais de precisão. Para facilitar o controle da quantidade de cada componente, e por se tratarem de líquidos, foram utilizadas seringas hipodérmicas de 5 ml para auxiliar na manipulação. A mistura dos componentes foi realizada seguindo uma ordem específica, com o vazamento do MDI sobre o Polioli, em um recipiente descartável de poliestireno, a homogeneização foi realizada manualmente com o auxílio de uma espátula de madeira durante 2 min.

A figura 11 demonstra as etapas de preparação da mistura de PUMO com suas matérias-primas, e após a homogeneização inicial da carga cerâmica ao Polioli (figura 6) e incorporação do MDI (figura 7).

Figura 11 – Etapas de preparação da mistura de PUMO



Fonte: Arquivo pessoal.

A – Preparação dos materiais, B – Pesagem dos componentes, C – Incorporação da carga cerâmica ao polioli, D – Homogeneização da carga cerâmica ao polioli, E – Resultado após a homogeneização do MDI na mistura e F – Estado de processamento, instantes iniciais.

A massa total para cada uma das misturas foi fixada em 5,0 g. O material produzido permaneceu em observação por 48 h para avaliação do resultado.

Após a verificação que o produto obtido realmente apresentava bandas características de emissão compatíveis com as das poliuretanas já descritas pela literatura (CLARO NETO, 1997; CANGEMI, 2006; PEREIRA, 2010), continuou-se com a manipulação dos componentes, para definição do processo de fabricação mais adequado, agora utilizando apenas as combinações viáveis.

4.4 CONFECÇÃO DE AMOSTRAS PARA TESTES INICIAIS

Foi realizada uma nova bateria de testes de processamento para a determinação da técnica mais adequada para a produção das amostras a serem utilizadas neste estudo.

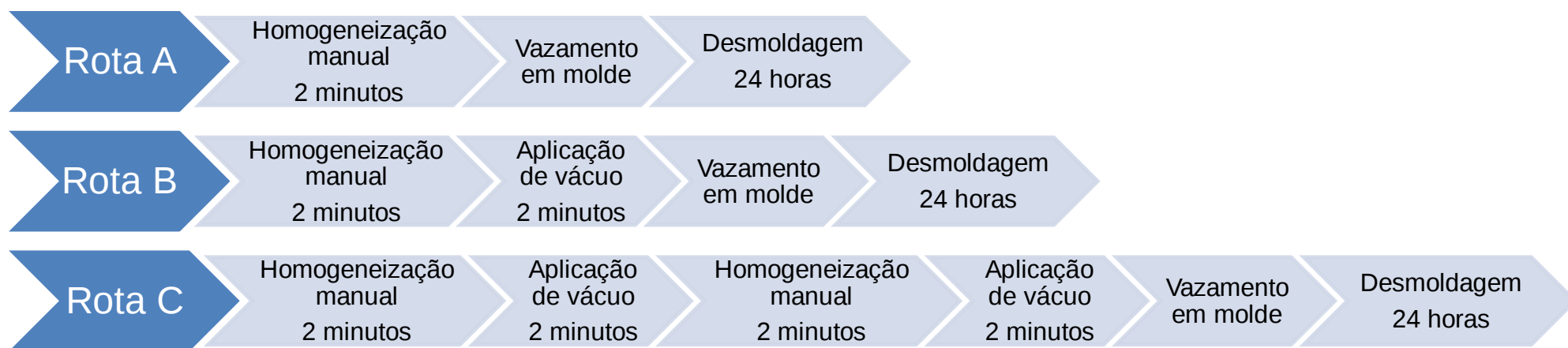
Outra possibilidade para a eliminação ou redução da quantidade de bolhas encontradas seria a compactação ou restrição de expansão em molde fechado da massa polimérica durante sua cura.

Optou-se pelo vácuo como forma de controle da quantidade de bolhas do produto final devido a simplicidade do procedimento e disponibilidade de ferramental para sua execução, fato que não ocorria por meio da compactação ou restrição de expansão, uma vez que o molde disponível não permitia tais possibilidades.

Para a produção das amostras foram definidas três rotas de processamento.

A figura 12 ilustra esquematicamente as rotas de fabricação adotadas.

Figura 12 – Rotas de fabricação



Fonte: Elaborada pelo autor.

A aplicação de vácuo para o controle de bolhas do processo foi realizada com o auxílio de um dessecador, modelo de 300 mm, da Uniglas e uma bomba de vácuo, modelo 131, da Primatec, com capacidade de vazão de 2,2 m³/h, a figura 13 apresenta o ferramental para aplicação do vácuo. É importante mencionar que a bomba permanecia ligada durante todo tempo de aplicação de vácuo.

Figura 13 – Ferramental para aplicação do vácuo



Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nas composições viáveis para estudo estabeleceu-se para início dos testes a formulação número 5, que possui R_m de 1,00 e a rota de processamento A. Na sequência foi mantido a mesma formulação e as demais rotas foram executadas.

Com a definição das rotas para a fabricação e a formulação escolhida para os ensaios iniciais, iniciou-se a confecção dos corpos de prova (CP) de tração utilizando o molde disponível no laboratório, que é confeccionado de politetrafluoretileno (PTFE) e possui 5 cavidades bipartidas (figuras 14 e 15). Cada lote de produção resulta em 5 CP para o ensaio de tração, sendo estes propositalmente confeccionado para possibilitar uma segurança estatística dos resultados obtidos.

Figura 14 – Molde para a produção dos corpos de prova de tração



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 15 – Exemplo das cavidades bipartidas.



Fonte: Arquivo pessoal.

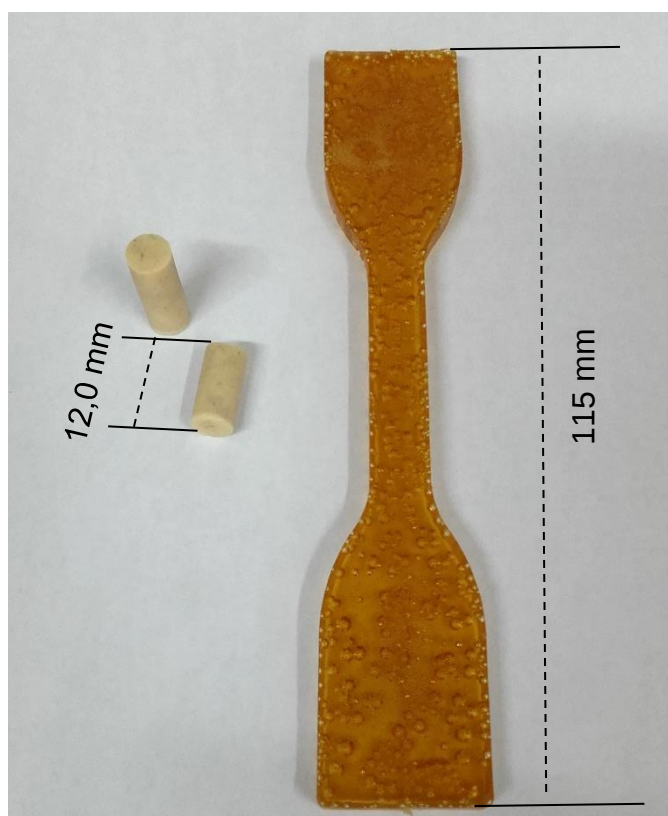
4.4 SUBSTITUIÇÃO DO MOLDE

Optou-se neste ponto pela substituição do molde bipartido com cinco cavidades por outro molde confeccionado seguindo as especificações da NBR ISO 5833 – Implantes para cirurgia – Cimentos de resina acrílica (ABNT, 2004) e com rígidas tolerâncias dimensionais para assegurar a maior estanqueidade

possível. Outro diferencial desse novo molde foi a possibilidade de restrição da expansão e aplicação de pressão durante a etapa de fabricação das peças da PUMO.

Foi necessário também uma mudança no tipo de ensaio mecânico a ser realizado. Essa mudança se deve exclusivamente à geometria do CP, que no ensaio de compressão direta trata-se de um cilindro, enquanto que para o ensaio de tração axial o CP assemelha-se a uma gravata borboleta. A figura 16 apresenta os respectivos corpos de prova lado a lado. A mudança da geometria foi necessária, devido as possibilidades construtivas locais e orçamento disponível para a confecção do novo molde.

Figura 16 – Comparação entre os CP de Compressão (cilíndrico) e Tração (gravata)



Fonte: Elaborada pelo autor.

O novo molde foi projetado segundo as especificações NBR ISO 5833 (ABNT, 2004), contudo algumas adequações menores foram necessárias para assegurar que o molde pudesse ser confeccionado localmente. A norma estabelece em seu anexo E, que para a confecção dos CP para o ensaio de

compressão, seja obtido um cilindro reto com comprimento de $12,0 \pm 0,1$ mm e diâmetro de $6,0 \pm 0,1$ mm.

Como mencionado anteriormente, algumas modificações foram necessárias para adequar as especificações da norma às possibilidades construtivas locais. Para o corpo de prova cilíndrico foi necessário a modificação do diâmetro CP de $6,0 \pm 0,1$ mm, para $6,35 \pm 0,1$ mm. Esta alteração foi necessária pois não foi encontrado no comércio local um material para a fabricação do punção com o diâmetro nominal de 6,0 mm. O mais próximo disponível apresentava diâmetro de $\frac{1}{4}$ " (um quarto de polegada), o que resultou no sistema métrico em um diâmetro de 6,35 mm. Essa modificação não acarretou nenhum prejuízo aos resultados encontrados, pois todos os cálculos são realizados em relação a área transversal do CP que será corrigida para a nova dimensão do CP.

Outro aspecto que eventualmente poderia ocasionar algum tipo de dúvida é em relação ao comprimento do CP, o qual é estabelecido em norma em $12,0 \pm 0,1$ mm. Por esta razão, para assegurar que não ocorreria variações em função de uma eventual alteração no mecanismo de flambagem ou introdução do estado tri-axial de tensões durante a deformação, a relação l/d (comprimento/diâmetro) foi mantida proporcional a relação original de 2:1 estabelecida em norma, o que resulta em um comprimento útil de $12,7 \pm 0,1$ mm, como medida alvo para a confecção dos CP para compressão direta. A figura 17 apresenta o novo molde confeccionado em aço.

Figura 17 – Molde para produção de CP cilíndricos para o ensaio de compressão direta



Fonte: Arquivo pessoal.

As figuras 18, 19 e 20 apresentam, respectivamente, os detalhes das cavidades para inserção da PUMO. Os punções inseridos nas cavidades do elastômero posicionado para distribuir igualmente a pressão de fechamento.

Figura 18 – Cavidades do molde



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 19 – Detalhe dos punções inseridos nas cavidades



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 20 – Detalhe do elastômero para distribuição da pressão de fechamento



Fonte: Arquivo pessoal.

4.5 CONTROLE DE ADESIVIDADE DA PUMO

Mesmo com a substituição do molde bipartido pelo novo molde, sendo esse capaz de controlar a expansão da PUMO durante sua etapa de cura, outro

fator que até o momento ainda não havia sido discutido foi a adesividade da mistura.

Moreira (2014, p. 50) utilizava o material em um estado de baixa viscosidade, o qual é descrito como “solução de consistência firme” para realizar o vazamento da PUMO em seu molde. A figura 21 mostra a mistura em questão sofreu homogeneização manual por 6 min. até atingir a consistência que evidencia o estado do material no momento de seu vazamento.

Figura 21 – Material pronto para o vazamento segundo Moreira (2014)



Fonte: Moreira, 2014.

Nacer (2014) também parte de uma mistura com baixa viscosidade, obtida com cerca de 2 min. de homogeneização, como pode ser observado na figura 22, contudo, ele continua o processo de mistura até que a massa polimérica comece a evidenciar a perda de adesividade.

À medida que os ingredientes eram misturados, o material adquiria um aspecto de massa com grande aderência. A perda da adesividade ocorreu após cerca de 6 minutos de mistura, permitindo assim, a conformação do biomaterial (NACER, p. 36, 2014).

Figura 22 – Material próximo ao ponto de conformação segundo Nacer (2014)

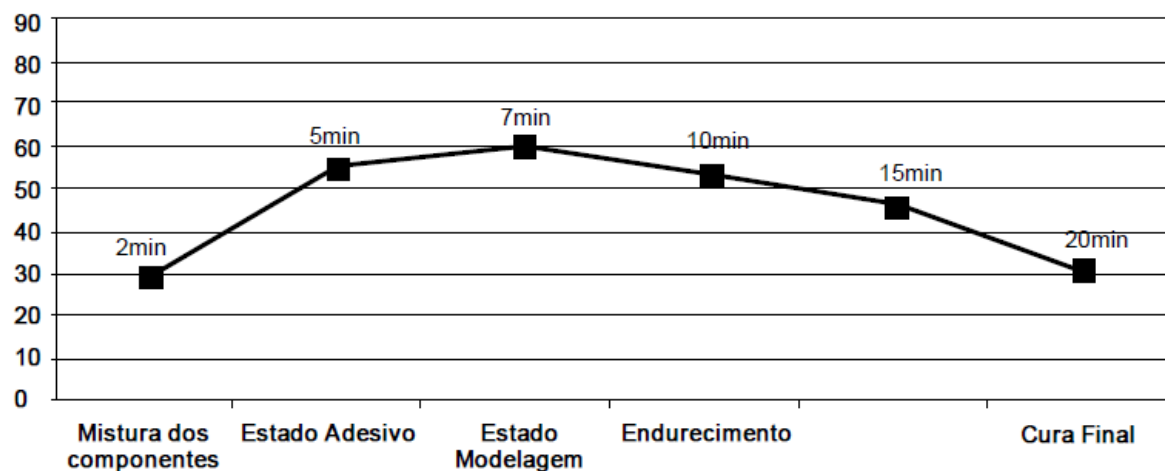


Fonte: Nacer, 2014.

O comportamento que chama atenção é quando a massa polimérica atinge um ponto em que pode ser conformada, isso significa que a viscosidade do material já estava mais elevada do que a apresentada na figura 22. Este aspecto foi um importante referencial para este trabalho, pois demonstrou que a manipulação do material em estados mais avançados de cura também era possível.

As mudanças de viscosidade e seus respectivos estados são evidenciados no Manual Técnico – Bioósteo – Substituto ósseo natural (BIOMECÂNICA, 2013) o qual apresenta o gráfico 1, que descreve o estado do material em função do aumento de temperatura e tempo de mistura até sua cura.

Gráfico 1 – Demonstração do aumento de temperatura durante a reação exotérmica, em função do estado de aplicação



Fonte: Biomecânica, 2013.

Logo, percebe-se que o estado de consistência da PUMO é fundamental para assegurar uma correta moldagem e também tem forte influência em sua desmoldagem, por esta razão, neste trabalho, buscou-se o estado chamado de perda de adesividade, o que é traduzido como o instante em que a amostra de PUMO pode ser facilmente extraída do recipiente de mistura.

4.5.1 Nova rota de processamento

Como apresentado, o estado de aplicação do material interfere no resultado final da PUMO formada, e depende não apenas do tempo de processamento da mistura, mas também da temperatura.

A literatura demonstrou que os parâmetros de processamento são importantes para a obtenção de uma PUMO com características aceitáveis para sua aplicação como cimento, substituto ósseo ou até mesmo peças reabsorvíveis.

O teste piloto com o novo molde projetado deixou claro que o aspecto reológico também é uma questão fundamental para que seja possível a obtenção de peças viáveis.

Em função destes dados iniciais, optou-se por um ajuste no procedimento experimental para permitir a obtenção de peças viáveis. A primeira alteração está relacionada a rota de processamento, diferentemente das rotas A, B e C apresentadas anteriormente, definiu-se uma nova rota, chamada de rota D.

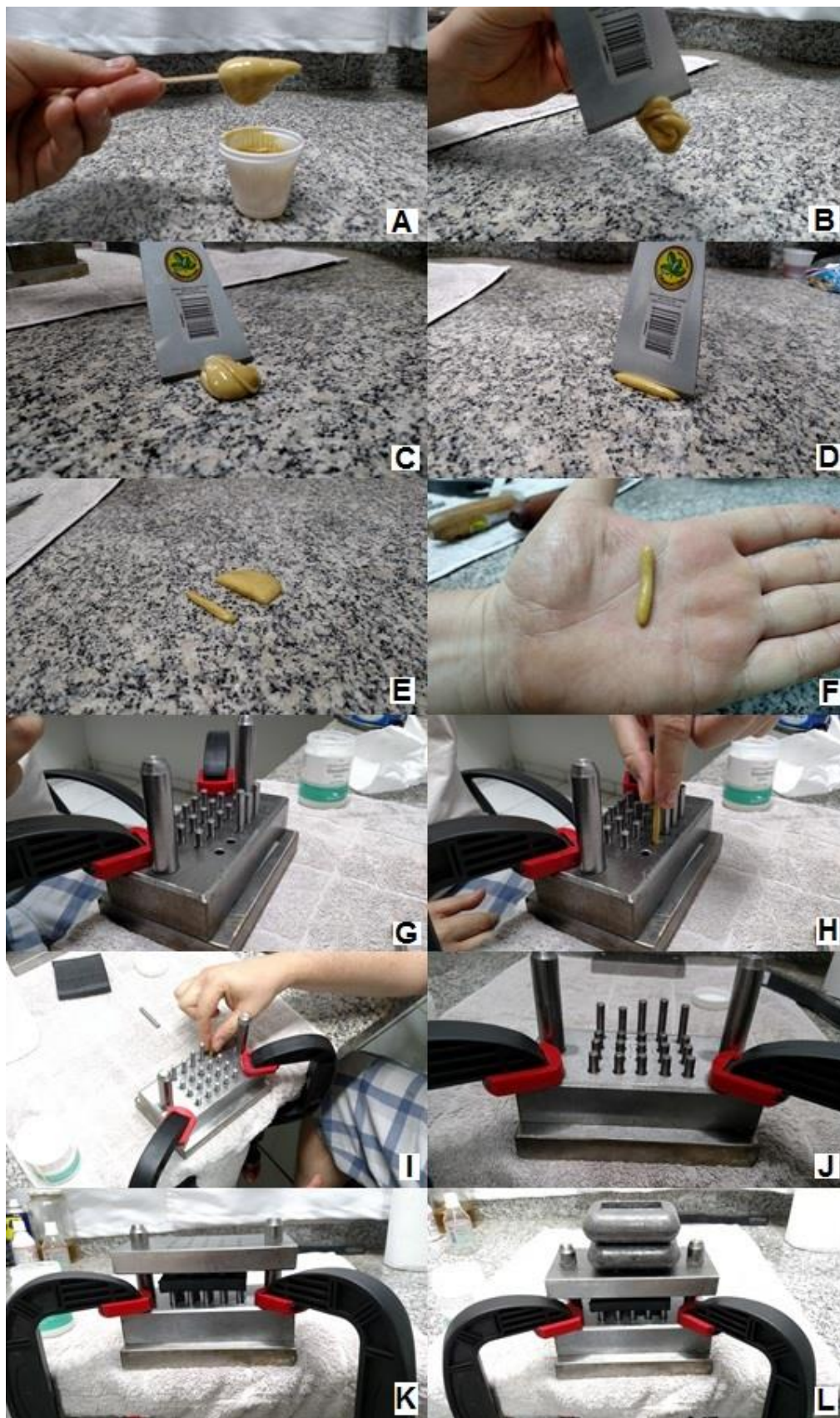
ROTA D

Vazamento do Polioli sobre o MDI seguido pela homogeneização manual vigorosa pelo tempo necessário para que a amostra iniciasse a evidenciar a falta de adesividade com o recipiente descartável de poliestireno, posterior manipulação com o auxílio de espátulas, para obtenção de uma pré-forma cilíndrica, inserção no molde, colocação do punção para restrição da expansão. Sobre o punção eram colocados ainda a placa de fechamento do molde e dois pesos auxiliares (massa total desse conjunto – 3,5kg) em seguida, espera de 6 h para desmoldagem.

Por se tratar de um molde de aço, todos os componentes móveis receberam uma fina camada de vaselina sólida para atuar como lubrificante e desmoldante.

A figura 23 apresenta uma compilação das etapas do novo processo de fabricação dos CP de PUMO.

Figura 23 – Etapas de fabricação da rota D



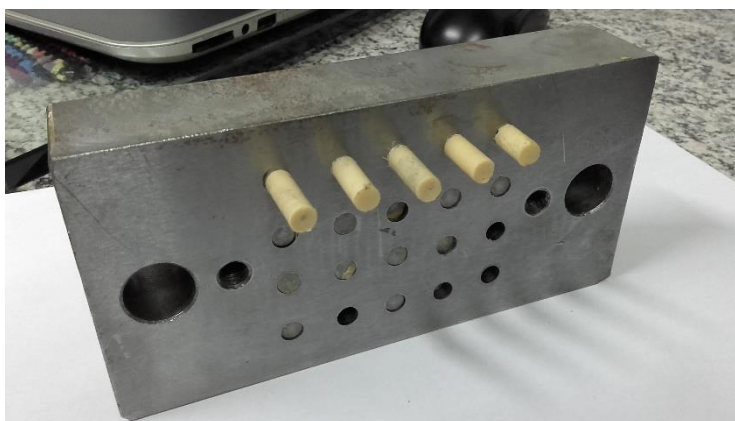
Fonte: Arquivo pessoal.

A – apresenta a PUMO já após o estado de perda de adesividade, chamado de ponto de moldagem; B, C e D – manipulação da PUMO com as espátulas; E e F – moldagem manual de uma pré-forma cilíndrica; G – detalhe da cavidade do molde pronta para receber uma pré-forma; H e I – inserção de pré-forma no molde; J – colocação dos punções para restrição da expansão; K e L – colocação da tampa de fechamento e pesos auxiliares para restrição da expansão.

Nota-se também, a partir da etapa G, a presença de grampos tipo C em nylon, apenas para auxiliar o fechamento da placa base do molde e fixação deste na bancada de ensaios.

Fica evidente, portanto, que a nova rota permitiu o processamento mais adequado da PUMO, não ocasionando travamentos ou vazamentos do molde, e tornando possível a extração dos CP, conforme apresentado na figura 24.

Figura 24 – Exemplo de extração dos CP de PUMO.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.6 NOVO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com as dificuldades inicialmente encontradas no processamento e manipulação da PUMO solucionadas, foi possível a elaboração final da metodologia experimental para a caracterização das diferentes formulações estudadas, a fim de se obter a melhor matriz polimérica para a introdução das cargas cerâmicas particuladas.

Com a criação da nova rota, optou-se também por uma mudança na forma como as misturas de PUMO foram nomeadas, essa mudança visou a praticidade na identificação e referência das formulações para auxiliar na análise dos

resultados. Continuou-se ainda respeitando a R_m (razão mássica) conforme definido na equação 1, contudo, a maneira como as misturas serão apresentadas segue a relação dos percentuais utilizados, **XX/YY**, onde **XX** representa a porcentagem em massa do MDI e **YY** representa a porcentagem em massa do Polioliol, assim sendo, no seguinte exemplo, **35/65**, entende-se como uma mistura de **35%** de MDI e **65%** de Polioliol, simplificando assim o entendimento da relação entre os componentes durante as análises.

A quantidade de PUMO produzida em cada composição estudada foi fixada em 10g, essa escolha se baseou nos testes preliminares que indicaram que esta quantia de material permitia uma boa homogeneização da mistura e resultava em quantidade suficiente de PUMO para manipulação e confecção dos CP.

As novas relações estudadas para a determinação da matriz polimérica com o melhor desempenho para a introdução das cargas cerâmicas são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Formulação de PUMO estudadas

Formulações	R_m	% MDI	%Polioliol	IDENTIFICAÇÃO
1	0,43	30,0	70,0	30/70
2	0,54	35,0	65,0	35/65
3	0,67	40,0	60,0	40/60
4	0,82	45,0	55,0	45/55
5	0,90	47,5	52,5	47,5/52,5
6	1,00	50,0	50,0	50/50
7	1,11	52,5	47,5	52,5/47,5
8	1,22	55,0	45,0	55/45
9	1,50	60,0	40,0	60/40
10	1,86	65,0	35,0	65/35
11	2,33	70,0	30,0	70/30

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com as formulações definidas, utilizando como referência os ensaios preliminares já discutidos anteriormente, iniciou-se a etapa de confecção dos CP para os ensaios de caracterização das amostras.

Para cada uma das 11 formulações estudadas, foram confeccionados 5 CP cilíndricos, baseados nas dimensões e quantidade de CP estabelecidos na NBR ISO 5833 (ABNT, 2004), e a partir desta etapa, alguns ensaios de caracterização puderam ser realizados.

A caracterização a ser realizada neste trabalho está associada a dois momentos distintos das PUMO, que foram nomeados:

- a) Estado plástico – considerado do momento da mistura dos componentes líquidos (MDI e Poliol) até o da inserção da mistura no molde;
- b) Estado rígido – considerado a partir da desmoldagem dos CP de PUMO.

ESTADO PLÁSTICO

No estado plástico foi acompanhada a evolução da adesividade (viscosidade indireta) e temperatura das diversas formulações estudadas em função do tempo. A perda de adesividade é um parâmetro muito importante pois é ele que determina o momento de moldagem do CP. Já a temperatura apresenta um indicativo sobre a reação de polimerização e pode eventualmente impedir a manipulação durante a etapa de moldagem e inclusive restringir o uso do material dependendo da aplicação desejada.

ESTADO RÍGIDO

No estado rígido, a PUMO já se encontra como um sólido cilíndrico, podendo ser facilmente manipulada. Neste estado, todos os CP confeccionados foram submetidos ao ensaio de compressão direta para a verificação do comportamento mecânico das diferentes formulações de PUMO.

Também foi realizada a determinação de densidade aparente destas amostras. Como a geometria dos CP era conhecida, o cálculo desta propriedade

também foi simples. Sendo assim, o entendimento dessa característica auxilia de maneira direta no entendimento sobre a porosidade do material produzido, o que, para um material com potenciais aplicações biológicas pode ser extremamente desejado.

4.5.2 Influência do tempo na adesividade da PUMO

O controle do estado de processamento das PUMO fabricadas neste estudo foi realizado através do acompanhamento sistemático do comportamento das misturas em função do tempo.

As misturas de PUMO foram acompanhadas do instante $t = 0s$, correspondente ao momento de incorporação do MDI ao Polirol, e a cada 1 minuto foi realizado o registro fotográfico da mistura (esta fase do material foi chamada de estado adesivo) até o momento em que a mistura estudada perde sua adesividade, sendo este chamado de estado de moldagem. A partir da evolução do tempo foi perceptível a mudança do comportamento da adesividade da mistura, até o momento em que o material se desprende do recipiente. A figura 25 apresenta a sequência temporal de uma amostra estudada evidenciando a mudança de sua adesividade.

Figura 25 – Exemplo da mudança da adesividade da PUMO em função do tempo, do instante $t = 0s$ (mistura dos componentes) ao $t = 15 \text{ min.}$ (estado de moldagem – perda de adesividade)



Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser observado, a partir do instante $t = 7 \text{ min.}$, nota-se claramente um aumento na espessura do “fio” de PUMO. Este aumento permanece visível até o instante $t = 11 \text{ min.}$ e a partir deste ponto, a massa polimérica começa a apresentar a perda de adesividade, dos instantes $t = 12 \text{ min.}$ até $t = 14 \text{ min.}$, atingindo o ponto de moldagem em $t = 15 \text{ min.}$.

Como apresentado, em função do tempo foi possível identificar o estado de moldagem para todas as composições estudadas. Este tempo foi registrado e os resultados para as diferentes composições apresentados em uma tabela.

Este tempo serviu como base para o início do processo de conformação e moldagem dos CP.

Para cada amostra foram realizados 3 acompanhamentos e os resultados apresentam os valores médios obtidos.

4.5.3 Evolução da temperatura durante o processamento da PUMO

Como o material deste trabalho deverá passar por uma etapa de conformação prévia à sua utilização, e esta poderá eventualmente ser realizada manualmente durante um procedimento cirúrgico. A temperatura poderá exercer uma grande influência no processamento, possibilitando ou não o manuseio e até mesmo podendo causar algum dano aos tecidos em aplicações biológicas.

O registro da temperatura foi realizado com a utilização de uma câmera termográfica que capta a radiação infravermelha e a converte em imagens com diferentes gradientes de cores indicando as temperaturas do sistema. A câmera utilizada é o modelo FLIR i7 da fabricante FLIR (figura 26).

Figura 26 – Câmera termográfica utilizada



Fonte: Arquivo pessoal.

A câmera foi configurada para captar em uma área a maior temperatura do sistema, como pode ser observado na figura 27.

Figura 27 – Detalhe da configuração da câmera termográfica

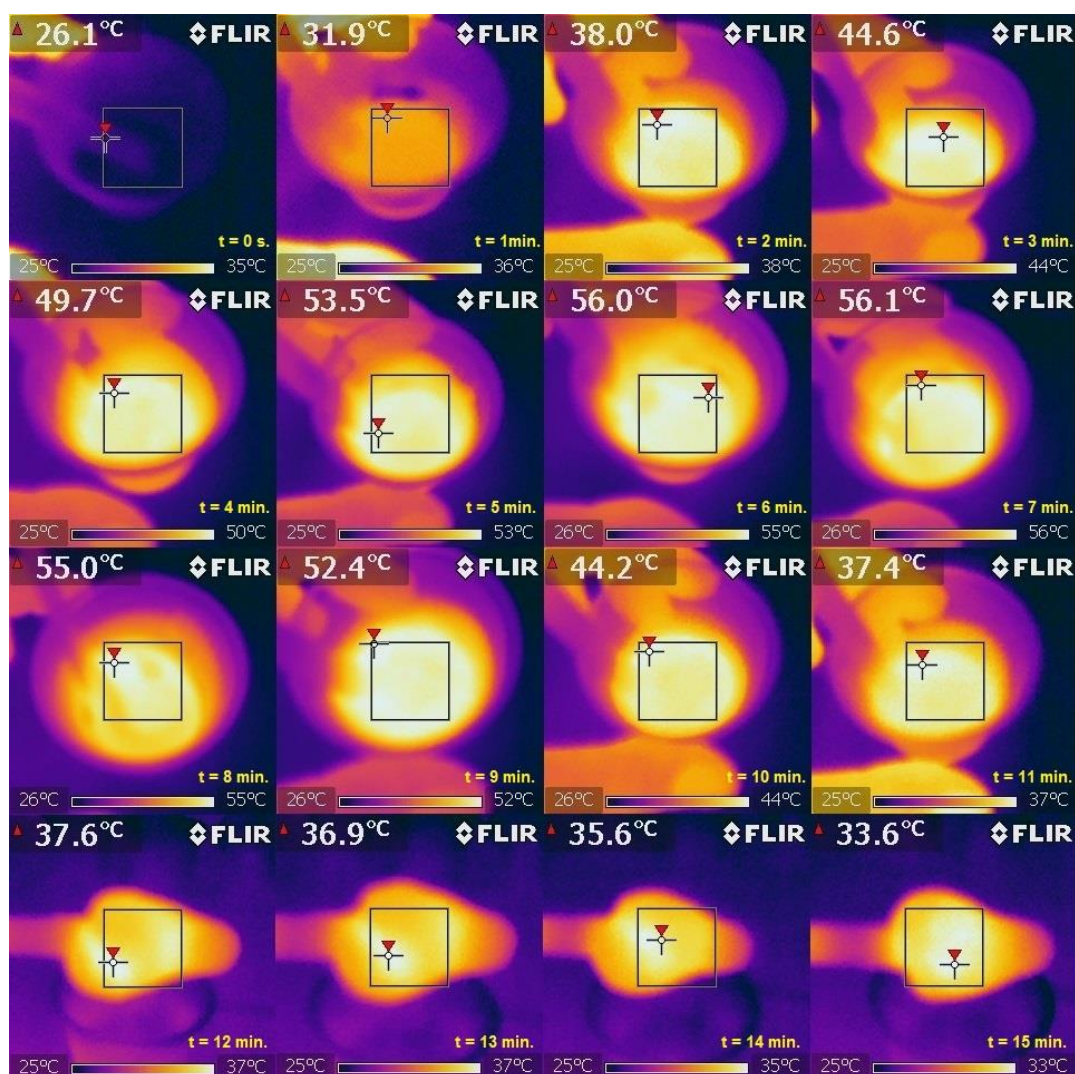


Fonte: Arquivo pessoal.

O acompanhamento do processo de cura da PUMO foi realizado da mesma forma que o acompanhamento da adesividade, conforme descrito no item 4.5.2 deste trabalho, com medições a cada minuto, a partir da mistura dos dois componentes (MDI e Polioli) até o ponto de moldagem. Para a obtenção dos resultados foram realizadas 3 medições para cada composição estudada, sendo utilizado os valores médios para a construção dos gráficos que mostram a evolução da temperatura em função do tempo.

A figura 28 apresenta um exemplo de medição com as imagens geradas pela câmera térmica agrupadas lado a lado em função do tempo.

Figura 28 – Exemplo da mudança de temperatura da PUMO em função do tempo, do instante $t = 0\text{ s}$ (mistura dos componentes) ao $t = 15\text{ min.}$ (estado de moldagem)



Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser observado na sequência de imagens, é possível acompanhar a evolução da temperatura em função do tempo. Este controle foi realizado para todas as composições estudadas como uma forma de acompanhamento da reação de polimerização.

4.5.4 Resistência mecânica à compressão

Com o domínio de uma nova rota de fabricação (Rota D) foi possível a confecção dos CP para a determinação da resistência mecânica à compressão.

Como explicado anteriormente, foram confeccionados 5 CP para cada formulação estudada, mas como o molde utilizado não limita a altura dos CP, apenas restringe a sua expansão, foi necessária uma etapa de preparo dos CP antes que estes pudessem ser submetidos ao ensaio de compressão.

Segundo a NBR ISO 5833 (ABNT, 2014) é permitido que os CP passem por uma etapa de lixamento, a fim de se obter cilindros retos com as dimensões desejadas, no caso deste trabalho, como já apresentado, as medidas desejadas para os cilindros foram $6,35 \pm 0,1$ mm de diâmetro e $12,7 \pm 0,1$ mm.

Para a obtenção dessas dimensões foi preparada uma bancada adaptada para a realização deste procedimento. Foi utilizada uma furadeira elétrica da marca Makita, modelo DF330D, que foi fixada em uma mesa com o auxílio de um grampo tipo C, e nela foi colocado um disco rígido de lixamento. Os CP foram travados em um aparato de MDF que assegurava sua fixação e alinhamento. Todo o aparato foi alinhado com o auxílio de um gabarito e esquadro.

As figuras 29 e 30 apresentam a bancada preparada para a operação de lixamento e o detalhe da fixação do CP, respectivamente.

Figura 29 – Bancada de lixamento



Fonte: Arquivo pessoal.

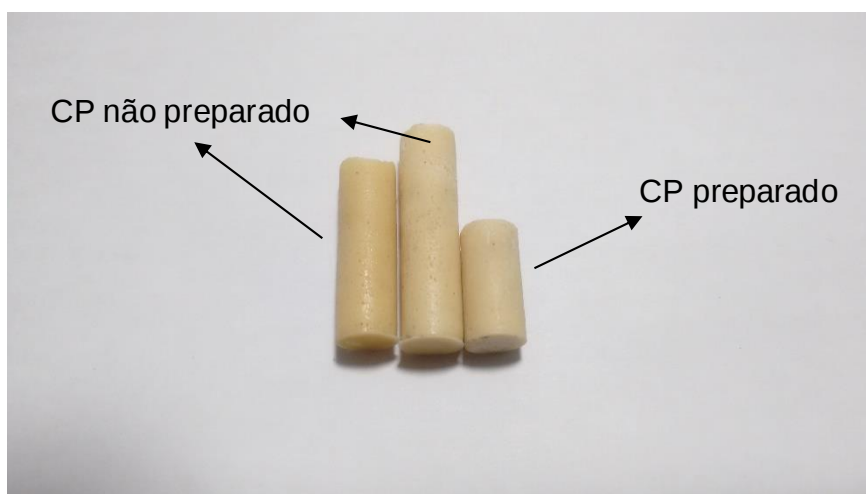
Figura 30 – Detalhe da fixação do CP



Fonte: Arquivo pessoal.

Todas as dimensões dos CP foram mensuradas antes, durante e depois do processo de lixamento, para assegurar que atendessem as especificações necessárias para os ensaios (figura 31). As medições foram realizadas com o paquímetro da marca Insize, modelo de 150 mm, com precisão de 0,02 mm.

Figura 31 – Exemplo de CP em fase de preparação



Fonte: Acervo pessoal.

Ao final desta etapa de medição, os CP foram identificados (figura 32) e suas respectivas dimensões registradas para a realização do cálculo da resistência a compressão e densidade aparente.

Figura 32 – Exemplo de CP preparados e identificados



Fonte: Acervo pessoal.

Na sequência, os CP foram acondicionados em sacos plásticos identificados com suas respectivas formulações (figura 33) aguardando o momento do ensaio mecânico. Os ensaios foram realizados com no mínimo 7 dias após a extração da peça do molde para assegurar que a PUMO já tivesse superado toda sua etapa de cura.

Figura 33 – CP identificados e organizados por formulações (exemplo)



Fonte: Acervo pessoal.

Os CP foram ensaiados em uma máquina de ensaio universal, marca Kratos, Modelo KE capacidade 10.000 kgf, na configuração de compressão e programada com velocidade de deslocamento constante em 20 mm/min,

conforme as faixas de valores estabelecidos na NBR ISO 5833 (ABNT, 2014). A figura 34 apresenta a máquina de ensaios utilizada ajustada para o ensaio de compressão.

Figura 34 – Máquina de ensaio universal utilizada neste estudo



Fonte: Arquivo pessoal.

A figura 35 mostra o detalhe da amostra de PUMO posicionada entre as placas de compressão, momentos antes do início do ensaio.

Figura 35 – Detalhe da amostra posicionada para o ensaio de compressão



Fonte: Arquivo pessoal.

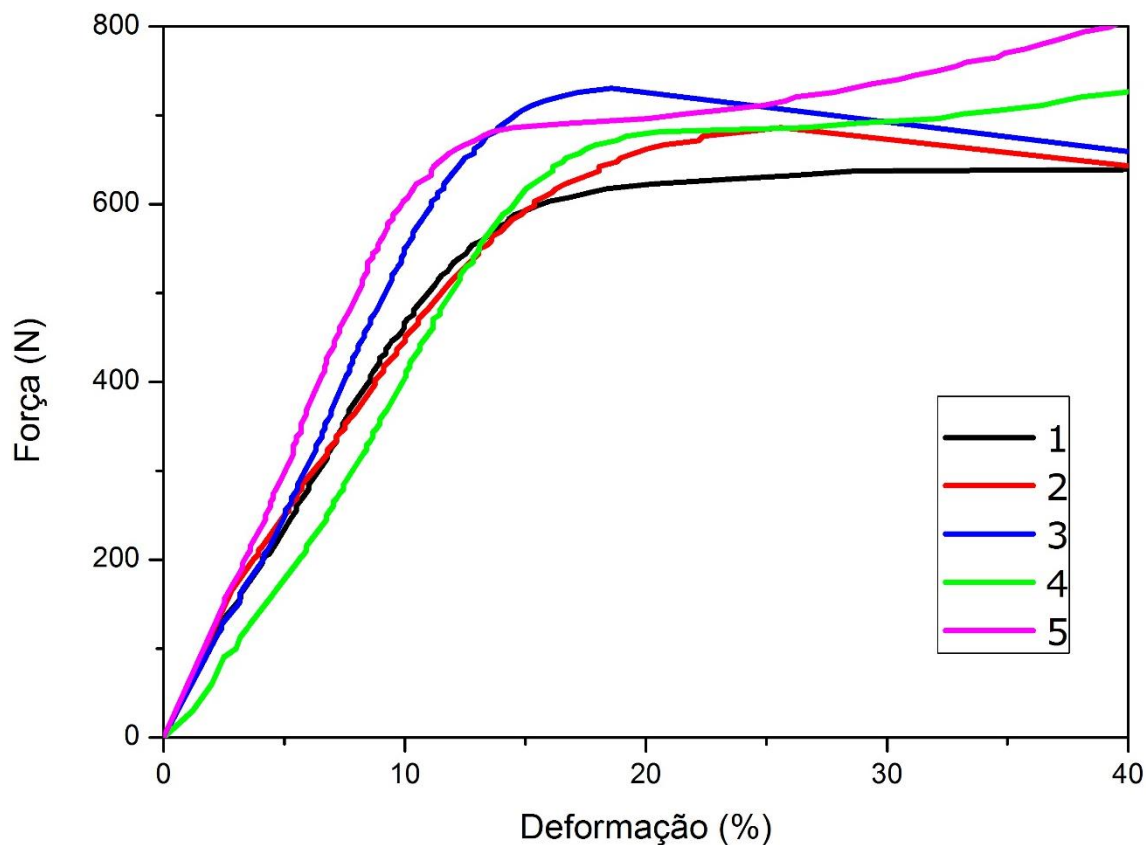
Neste trabalho os valores de resistência à compressão foram obtidos segundo a norma NBR ISO 5833 (ABNT, p. 16, 2014).

Para cada cilindro, registrar a força aplicada para causar fratura ou carga correspondente a 2% de deformação permanente, ou a carga do limite superior de deslocamento, o que ocorre primeiro. Dividir esta força pela área da seção transversal original do cilindro e expressar o quociente como a resistência à compressão, em megapascals. Calcular a resistência a compressão média dos cinco cilindros (ABNT, p. 16, 2014).

Para a obtenção da carga referente a 2% de deformação foi necessário a utilização de um programa que permitisse a plotagem dos resultados na forma gráfica e também a parametrização desses resultados por meio de um equacionamento matemático. Para essa tarefa foi utilizado o Microsoft® Excel® (2013) que possibilitou a análise dos resultados e identificação das cargas desejadas. E para a apresentação dos resultados foi escolhido o programa Origin® versão 8, em função do aspecto visual final dos gráficos gerados.

O gráfico 2 apresenta um exemplo dos resultados dos ensaios mecânicos de compressão de 5 amostras de uma formulação de PUMO estudada.

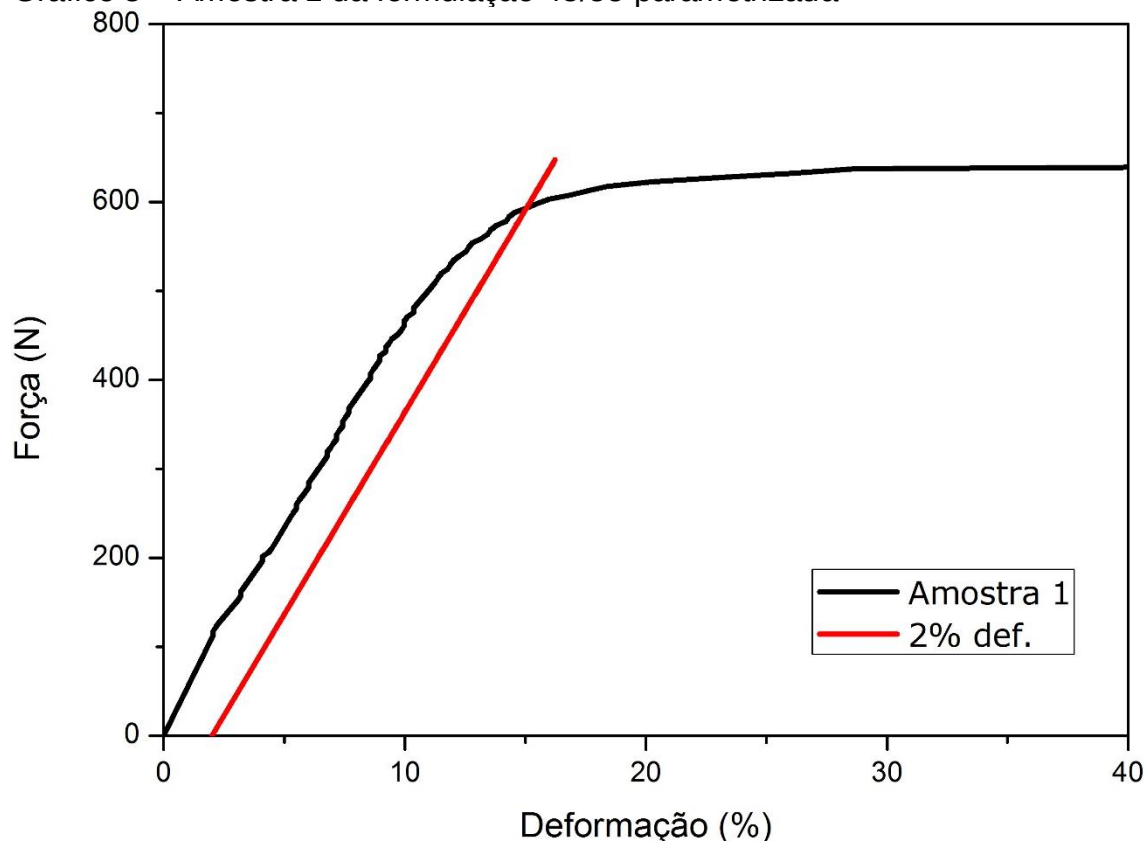
Gráfico 2 – Ensaio de compressão formulação 45/55



Fonte: Elaborado pelo autor.

O regime elástico de cada amostra foi parametrizado em uma equação individual, essas equações foram utilizadas para gerar uma reta a partir de 2% de deformação como apresentado no gráfico 3.

Gráfico 3 – Amostra 1 da formulação 45/55 parametrizada



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico 3 pode ser observado a linha preta que descreve o comportamento da amostra 1 da formulação 45/55 de PUMO quando submetida ao ensaio de compressão, e em vermelho uma reta que descreve a parametrização do comportamento elástico da mesma amostra partindo de 2% de deformação. O ponto de intersecção destas curvas é descrito, segundo a norma NBR ISO 5833 (ABNT, 2014), como sendo a força onde ocorre 2% de deformação no material.

Ainda segundo a norma, o valor da força deve ser dividido pela área inicial do CP e o valor obtido, em MPa, será o resultado de resistência a compressão do material.

O mesmo procedimento foi realizado para todas as formulações estudadas, utilizando sempre 5 amostras para cada formulação.

Os resultados foram compilados em tabelas e gráficos, apresentando os valores individuais, médias e desvio padrão.

4.5.4.1 Influência do tempo na resistência mecânica à compressão

Como apresentado no item 4.5.4, os CP foram submetidos ao ensaio de compressão após no mínimo 7 dias depois da sua extração do molde. A escolha deste tempo baseou-se na cinética de cura das formulações de PUMO.

Como descrito na literatura, o tempo exerce grande influência sobre a viscosidade da PUMO e logo, sobre sua adesividade. A figura 25 mostrou que neste trabalho a adesividade da PUMO utilizada sofre uma grande alteração, por esta razão era esperado que o tempo também influenciasse de alguma maneira nos resultados dos ensaios de compressão.

Para essa verificação, antes da realização dos ensaios mecânicos nas 11 formulações estudadas, foram escolhidas 3, como forma de controle para o acompanhamento das propriedades mecânicas ao longo do tempo. Foram escolhidas as duas formulações próximas aos valores mínimo e máximo da relação mássica (R_m) e a formulação central, com $R_m = 1,0$. A tabela 4 apresenta as formulações escolhidas.

Tabela 4 – Formulação de PUMO escolhidas, influência do tempo na resistência mecânica à compressão

Formulações	R_m	% MDI	%Poliol	IDENTIFICAÇÃO
2	0,54	35,0	65,0	35/65
6	1,00	50,0	50,0	50/50
9	1,50	60,0	40,0	60/40

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para cada uma destas formulações foram confeccionados 30 CP, e a partir de sua desmoldagem foram ensaiados em conjuntos de 5 CP, seguindo a

mesma metodologia já apresentada no item 4.5.4, nos tempos $t = 6$ h, $t = 12$ h, $t = 24$ h, $t = 48$ h, $t = 96$ h e $t = 192$ h.

Este estudo foi realizado para determinar o instante no qual não houvesse mais alterações na resistência mecânica das PUMO estudadas ao longo do tempo, permitindo assim uma análise confiável dos resultados da resistência mecânica à compressão.

Os resultados foram compilados em tabelas e gráficos, apresentando os valores individuais, médias e desvio padrão.

4.5.5 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente desconsidera a existência dos poros e vazios no material, portanto leva em consideração o volume total do material incluindo os vazios presentes no material.

O volume do CP foi determinado a partir de sua geometria, como sua forma é de um cilindro, o volume de cada CP foi calculado segundo a equação 2.

$$V_{CP} = \pi r_{CP}^2 \cdot h_{CP} \quad (2)$$

Onde V_{CP} é o volume do CP, r_{CP} é o raio do CP e h_{CP} a altura do CP.

Com o volume de cada CP previamente calculado o próximo passo foi a determinação da massa de cada CP. Foi utilizada uma balança de precisão da marca MARTE, modelo BL3200H, com duas casas decimais de precisão.

Após a pesagem, para o cálculo da densidade aparente, foi utilizada a equação 3.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{CP}}{V_{CP}} \quad (3)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente do material, m_{CP} é a massa do CP e V_{CP} é o volume do CP.

Os resultados foram obtidos com o cálculo das médias de 5 amostras e então compilados em tabelas e gráficos, apresentando os valores individuais, médias e desvio padrão.

4.6 INCORPORAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS

Após o estudo sistemático da matriz polimérica das PUMO obteve-se a relação entre MDI e Polioli que apresentou a maior resistência mecânica à compressão. A partir desse ponto foi possível realizar a incorporação de duas cargas cerâmicas distintas: CaCO_3 e VB.

4.6.1 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O carbonato de cálcio utilizado foi adquirido no comércio local, fabricado pela empresa Dinâmica Química Contemporânea LTDA. Possui fórmula molecular CaCO_3 , massa molecular de 100,09 u, concentração mínima de 99% e densidade de 2,62 a 2,75 g/cm³ (figura 36).

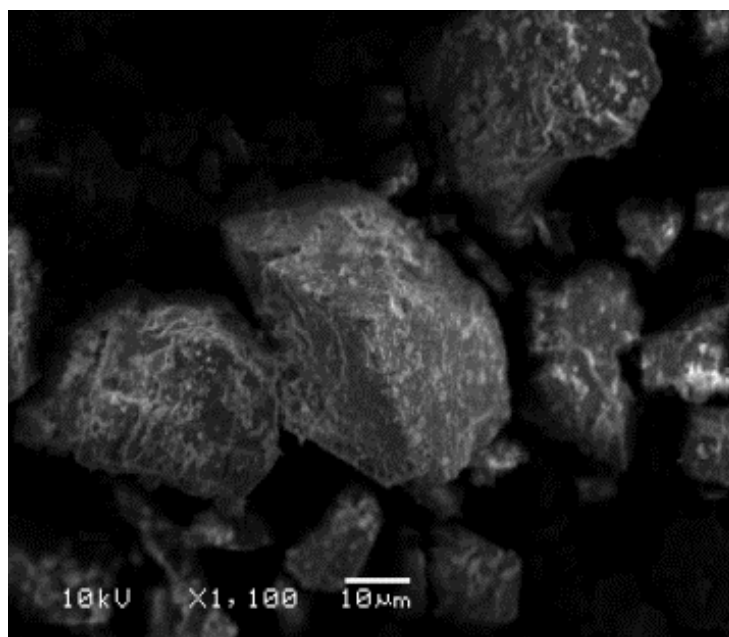
Figura 36 – Carbonato de cálcio



Fonte: Arquivo pessoal.

Esse material apresenta-se na forma de um pó branco e pode ser encontrado geralmente em duas formas cristalinas: aragonita na forma ortorrômbica, e calcita nas formas romboédricas ou trigonal (GARAY, 2010). A figura 37 apresenta um exemplo da forma estrutural deste material.

Figura 37 – Exemplo de micrografia de um CaCO_3 comercial



Fonte: Garay, 2010.

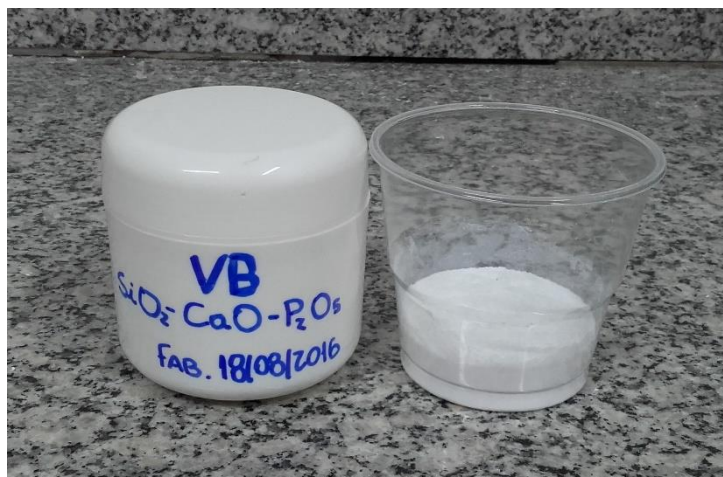
4.6.2 Vidros bioativos (VB)

O VB foi escolhido como carga cerâmica neste trabalho pois além de apresentar uma grande bioatividade, ao se decompor forma uma camada de hidroxiapatita carbonatada, responsável pela ligação do material aos tecidos.

Outro fator de grande importância para sua escolha está relacionado à sua produção, pois pode ser fabricado na própria Universidade, com tecnologia desenvolvida pelo do Grupo de Materiais da UFMS.

Este VB apresenta-se na forma de um pó branco bem fino, com densidade aproximada de $2,55 \text{ g/cm}^3$. A figura 38 apresenta o VB produzido para este trabalho.

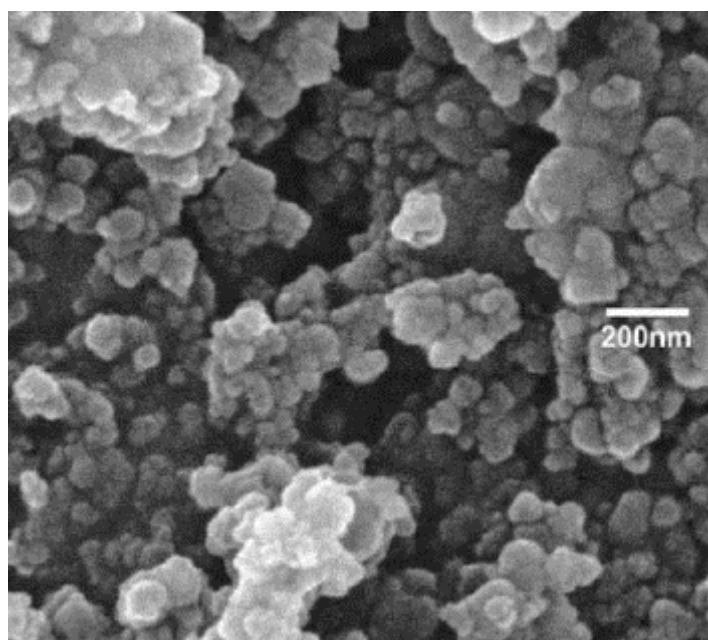
Figura 38 – VB utilizado no trabalho



Fonte: Arquivo pessoal.

As partículas obtidas apresentam tamanho de 80 a 200 nm e aspecto arredondado (figura 39).

Figura 39 – Exemplo do aspecto morfológico do VB



Fonte: Vargas, 2016.

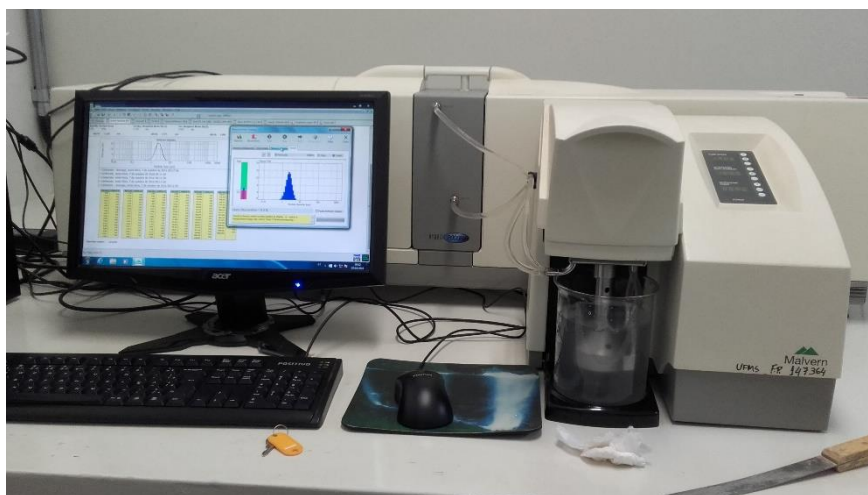
4.6.3 Granulometria dos materiais particulados

Além da quantidade de material a ser incorporado e a forma do particulado, o tamanho deste particulado também interfere nas características

mecânicas do material, por esta razão, foi realizado o ensaio de granulometria a laser das duas cargas cerâmicas utilizadas.

Foi utilizado o granulômetro a laser da marca Malvern modelo Mastersizer 2000 (figura 40), pertencente ao departamento de Engenharia Civil da UFMS. A velocidade da bomba foi ajustada para 1900 rpm, o deslocamento do ultrassom para 10 μm , tempo de aplicação do ultrassom de 1 min e água como dispersante.

Figura 40 – Granulômetro a laser utilizado neste trabalho



Fonte: Arquivo pessoal.

Para cada amostra foram realizadas 6 medições e os resultados apresentados foram obtidos com as médias dos valores encontrados. Além da distribuição granulométrica, o equipamento também fornece a área superficial do material analisado.

4.6.4 Incorporação das cargas cerâmicas

Com as cargas cerâmicas caracterizadas foi possível a incorporação de diferentes teores e a verificação da influência destes na adesividade e temperatura de processamento, bem como na resistência à compressão e densidade aparente das PUMO.

A hipótese inicial se baseou nas referências disponíveis na literatura, onde foram relatadas incorporações de 40 a 54% em relação a massa polimérica o

que ocasionava um aumento na resistência mecânica do compósito PUMO + CaCO_3 .

Devido ao exposto, e como a natureza da matriz polimérica pode interagir de maneira diferenciada com a carga cerâmica a ser incorporada, optou-se pela realização de uma varredura com valores acima e abaixo desses pontos, o que resultou na tabela 5 que apresenta os percentuais de incorporação planejados para as 3 formulações de PUMO, utilizando aquela que obteve o melhor desempenho nos ensaios de resistência à compressão, e duas outras formulações, com R_m superior e inferior.

Tabela 5 – Percentuais de adição das cargas cerâmicas

Carga cerâmica	Formulações de PUMO	Percentuais (%)					
		25	50	75	100	150	200
Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	40/60	25	50	75	100	150	200
	50/50	25	50	75	100	150	200
	60/40	25	50	75	100	150	200
Vidro Bioativo (VB)	40/60	25	50	75	100	150	200
	50/50	25	50	75	100	150	200
	60/40	25	50	75	100	150	200

Fonte: Elaborada pelo autor.

A incorporação foi realizada segundo a Rota D de processamento, mas com um pequeno diferencial, ou seja, antes da incorporação do MDI a carga cerâmica era adicionada ao Polioli e homogeneizada, gerando assim uma melhor dispersão do particulado cerâmico na PUMO.

Para todas as combinações estudadas também foram mantidas as metodologias de moldagem (item 4.5.1), o acompanhamento do tempo de perda de adesividade (item 4.5.2), a evolução da temperatura (item 4.5.3), a determinação da resistência à compressão (item 4.5.4) e o cálculo da densidade aparente (item 4.5.5).

Todos os dados foram compilados em gráficos e tabelas, apresentando os valores individuais, médias e desvio padrão quando pertinentes.

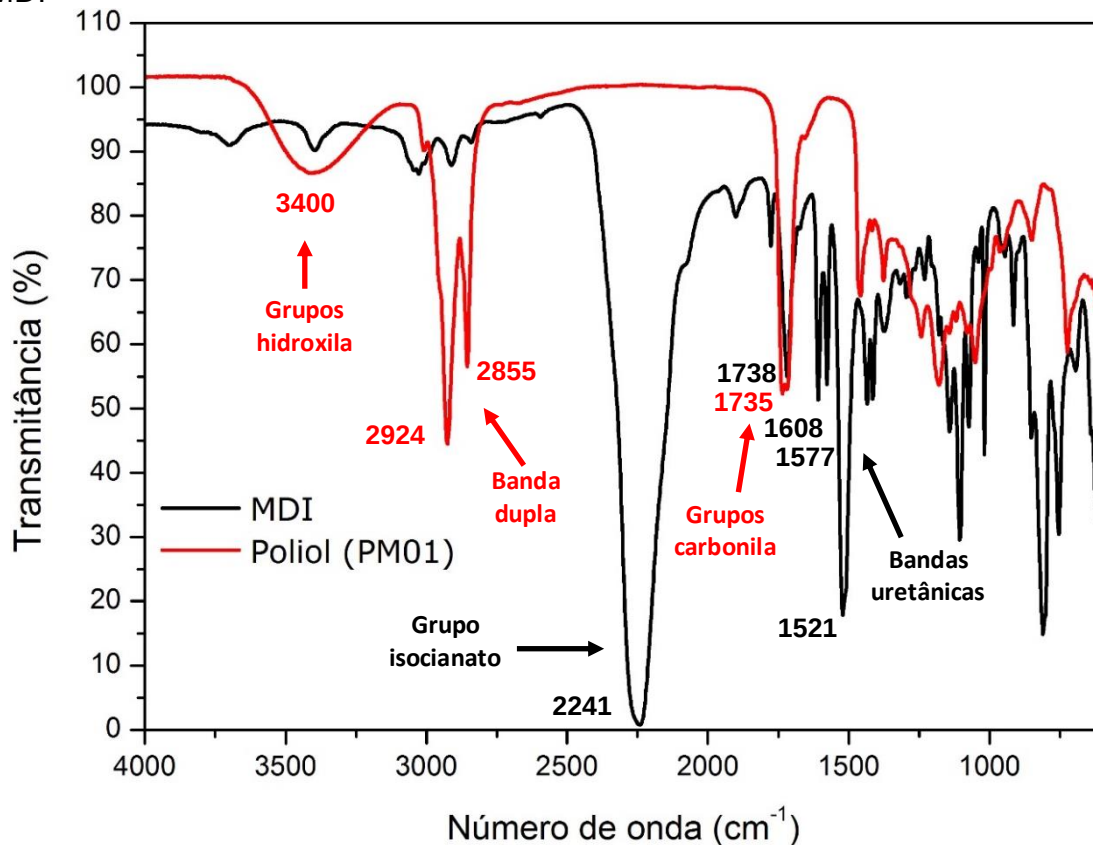
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados das análises e ensaios realizados dos materiais precursores da PUMO e dos produtos sintetizados com tecnologia desenvolvida na UFMS. O sucesso obtido na exploração do processo de preparação do polioli e obtenção da PUMO, bem como na fabricação dos compósitos foi essencial para o desenvolvimento de materiais com propriedades superiores às apresentadas na literatura.

5.1 VALIDAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para validar o material de partida utilizado na fabricação da PUMO realizou-se a medida de absorção na região do infravermelho do Polioli (PM01) e MDI. O gráfico 4, apresenta o resultado do espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais estudados.

Gráfico 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do Polioli (PM01) e MDI



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a literatura o poliol é um poliéster e por esta razão apresenta três regiões características (PEREIRA, 2010). Uma de grupos carbonila na região de 1740 cm^{-1} , outra de grupos hidroxilas na região de 3400 cm^{-1} e a terceira uma banda dupla na região de 2920 e 2850, relacionadas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com o grupo carbonila (CLARO NETO, 1997). Neste trabalho, foram encontradas as três bandas características, com os valores de 1735 cm^{-1} para o grupo carbonila, 3400 cm^{-1} para o grupo hidroxila e 2924 e 2855 cm^{-1} para os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com o grupo carbonila. Todas estas bandas de absorção podem ser visualizadas na curva vermelha do Gráfico 1, com valores próximos ao estabelecido na literatura.

Já no espectro do MDI (curva preta) é possível observar a banda característica do grupo isocianato (N-C=O) na região de 2241 cm^{-1} e dos estiramentos das ligações C=O e N-H, relacionados às bandas de uretana na região dos números de onda de 1738, 1608, 1577 e 1521 cm^{-1} , condizentes com o encontrado na literatura (CLARO NETO, 1997).

A tabela 6 apresenta um paralelo entre as bandas características dos compostos estudado neste trabalho com as extraídas da literatura (CLARO NETO, 1997; SILVERSTEIN, 1979).

Tabela 6 – Relação das bandas características dos compostos estudados de acordo com o autor

Compostos	AUTORES			Atribuição
	NEIVOCK (2017)	CLARO NETO (1997)	SILVERSTEIN (1979)	
MDI	2241	2270	2275 - 2250	NCO
	1738	1750	1760 - 1710	Uretanas, relacionadas aos estiramentos C=O e N-H
	1608	1600		
	1577	1570	1590 - 1495	
	1521	1520		
POLIOL	3400	3400	3600 - 3200	OH
	2924	2920		Estiramentos simétricas e assimétricas da ligação C- H com a carbonila
	2855	2852	2960 - 2720	
	1735	1740	1760 - 1710	
				C=O

Fonte: Organizada pelo autor.

Pode-se observar que os valores das bandas características encontradas na literatura são similares aos das matérias-primas deste trabalho, evidenciando que a rota escolhida para a síntese da matéria-prima principal deste trabalho, o polioli, está adequada e compatível com as discutidas pela literatura.

5.2 VALIDAÇÃO DAS MELHORES COMPOSIÇÕES DE PUMO

Os produtos finais da mistura do MDI com o Polioli PM01 (figura 41) apresentavam características muito próximas em relação ao aspecto visual e de processamento aos produtos descritos na literatura (figura 42). Das formulações estudadas, nem todas resultaram em materiais viáveis, pois após o período de observação de 48 h algumas amostras apresentaram um comportamento rígido desejado, evidenciando a polimerização, enquanto que outras ainda apresentaram características elásticas.

Figura 41 – Testes iniciais de mistura – PUMO



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 42 – Exemplo de materiais similares encontrados na literatura



Fonte: Leite, 2007.

As amostras que após 48 h não apresentaram rigidez ao toque ou que ainda estavam viscosas, não mantendo sua forma ou que poderiam com a aplicação de um leve esforço mecânico manual se deformar, não foram consideradas viáveis para a realização do estudo, uma vez que este trabalho se propõe a encontrar um material para substituição óssea, o que obrigatoriamente requer do material postulante a retenção de sua forma após a etapa de conformação.

A tabela 7 apresenta as formulações testadas para a determinação das composições a serem estudadas, mostra aquelas consideradas viáveis e não viáveis para a realização do trabalho.

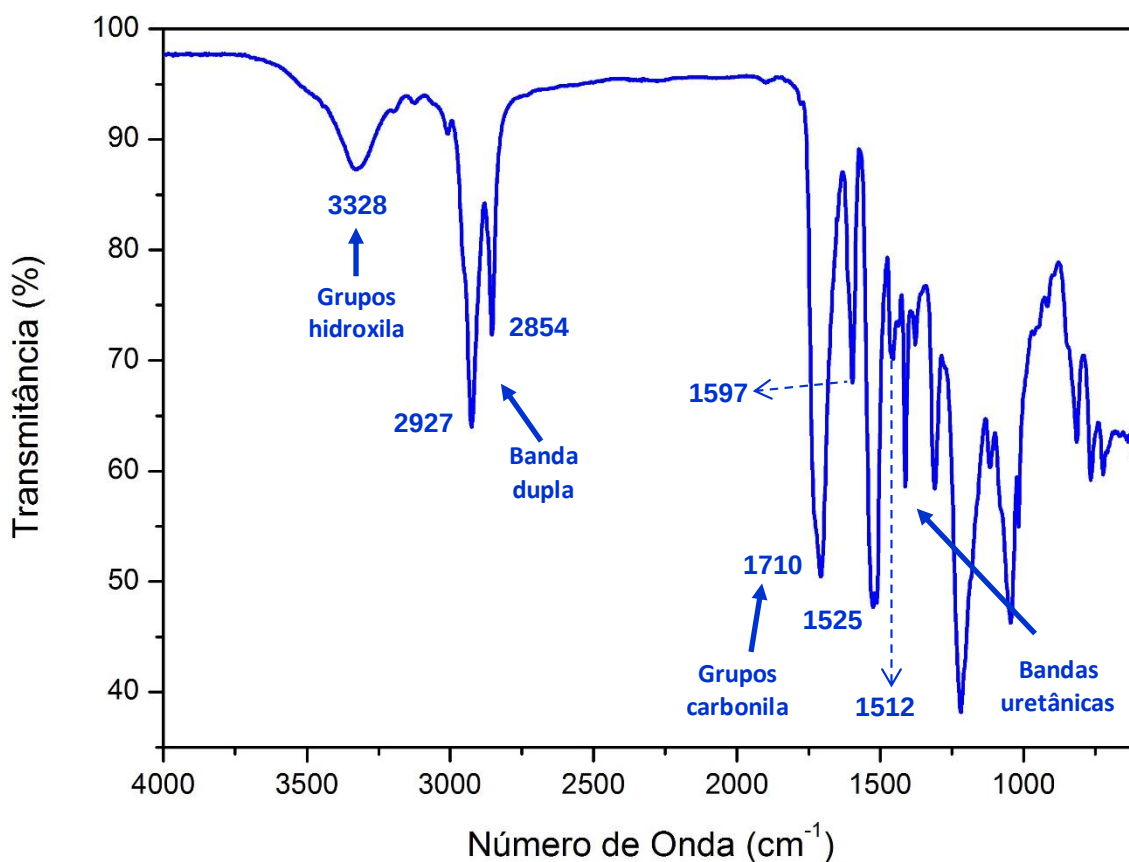
Tabela 7 – Resultado das formulações inicialmente avaliadas

Formulações	R _m	% MDI	%Poliol	% TOTAL	RESULTADO
1	0,40	28,57	71,43	100	Não viável
2	0,60	37,50	62,50	100	Viável
3	0,80	44,44	55,56	100	Viável
4	0,90	47,37	52,63	100	Viável
5	1,00	50,00	50,00	100	Viável
6	1,10	52,38	47,62	100	Viável
7	1,20	54,55	45,45	100	Viável
8	1,40	58,33	41,67	100	Viável
9	1,80	64,29	35,71	100	Não viável
10	2,50	71,43	28,57	100	Não viável

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a confirmação que o material produzido efetivamente tratava-se de uma poliuretana, foi realizado o ensaio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da formulação 5, com R_m 1,0, chamada de PUMO 50/50 (Gráfico 5).

Gráfico 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da formulação 5, R_m 1,0



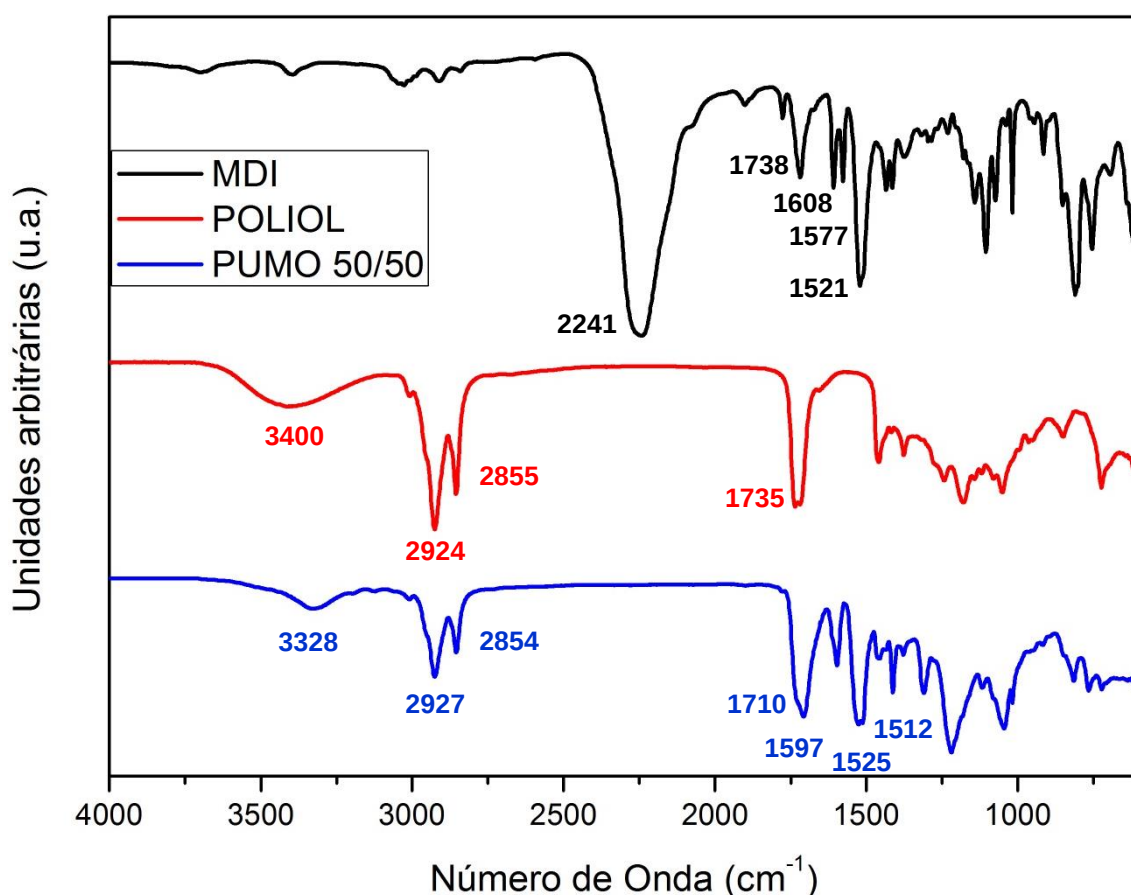
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visualizado, o material resultante da formulação 5 (com R_m 1,0) apresentou características das bandas sobrepostas do MDI e do Polioli (PM01). A banda característica do grupo isocianato (N-C=O) na região de 2241 cm⁻¹ desapareceu, indicando que houve reação completa deste grupamento. Observa-se também que as bandas na região dos números de onda de 1710, 1597, 1525 e 1512 cm⁻¹ estão presentes, indicando a presença das ligações C=O e N-H, características de grupamentos uretânicos, similar aos resultados encontrados na literatura (CLARO NETO, 1997; CANGEMI, 2006; PEREIRA, 2010).

O gráfico 6 apresenta um comparativo entre os espectros de absorção na região do infravermelho, para os precursores utilizados neste trabalho, o MDI e

o Polioli (PM01), e a amostra de PUMO 50/50 confeccionada com a mistura de 50% de cada um dos precursores (formulação 5).

Gráfico 6 – Espectro comparativo de absorção na região do infravermelho do MDI, Polioli (PM01) e da PUMO 50/50



Fonte: Elaborado pelo autor.

Fica claro que a banda de 2241 cm^{-1} , relacionadas às ligações N-C=O , bem presentes no espectro do MDI, desaparecem no espectro da PUMO 50/50, demonstrando que todo composto reagiu. É possível identificar também que as bandas características das ligações uretânicas ($1512\text{ a }1710\text{ cm}^{-1}$) estão presentes no espectro da amostra de PUMO 50/50 e que as bandas de 3400 , 2924 e 2855 cm^{-1} , características do Polioli, perderam intensidade na amostra de PUMO 50/50, indicando que ocorreram reações com estes grupos para a formação de compostos uretânicos. Dessa forma é possível afirmar também que as intensidades relativas se alteram, pois a relação estequiométrica dos compostos também muda.

A tabela 8 apresenta os valores das bandas características dos compostos estudado neste trabalho, já discutidos anteriormente na tabela 7, mas com a inclusão dos valores das bandas encontradas para amostra de PUMO 50-50, comparando-os com os valores encontrados na literatura (CLARO NETO, 1997; SILVERSTEIN, 1979).

Tabela 8 – Bandas características dos compostos estudados neste trabalho e os valores encontrados na literatura

Compostos	AUTORES			Atribuição
	NEIVOCK (2017)	CLARO NETO (1997)	SILVERSTEIN (1979)	
MDI	2241	2270	2275 - 2250	NCO
	1738	1750	1760 - 1710	Uretanas, relacionadas aos estiramentos C=O e N-H
	1608	1600		
	1577	1570	1590 - 1495	
	1521	1520		
POLIOL	3400	3400	3600 - 3200	OH
	2924	2920		Estiramentos simétricas e assimétricas da ligação C-H com a carbonila
	2855	2852	2960 - 2720	
	1735	1740	1760 - 1710	
	3328	3400	3600 - 3200	C=O
PUMO 50/50	2927	2920		Estiramentos simétricas e assimétricas da ligação C-H com a carbonila
	2854	2852	2960 - 2720	
	1710	1740	1760 - 1710	
	1597	1570		Uretanas, relacionadas aos estiramentos C=O e N-H
	1525	1520	1590 - 1495	
	1512	-		

Fonte: Organizada pelo autor.

Todas as bandas características obtidas por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho, seja para os precursores, seja para a PUMO fabricada, apresentaram valores similares e consistentes com aqueles encontrados na literatura, deixando claro, que o produto final obtido, trata-se sem dúvidas de uma poliuretana oriunda da mamona.

5.3 TESTE PILOTO – FORMULAÇÕES VIÁVEIS

As primeiras amostras do teste piloto utilizando as rotas propostas apresentaram muitas bolhas o que inviabilizou o uso das mesmas, além disto a reprodutibilidade foi impossível. Logo, o plano inicial de realizar a mistura das diferentes formulações, utilizando as 3 (três) rotas possíveis não resultariam êxito. Foram realizados testes com as diversas composições e rotas previamente estabelecidas, porém, ao afinal de cada produção o resultado permanecia o mesmo, ou seja, uma grande variação no aspecto final das amostras, assim como pode ser observado na figura 43.

Outro fator alarmante era que a incidência e frequência dos defeitos, especialmente a presença de bolhas, aparentemente estava fora de controle, pois mesmo com o aumento do tempo de vácuo e nova homogeneização os resultados continuavam inconstantes.

Figura 43 – Exemplo das amostras confeccionadas, pelas três rotas inicialmente propostas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser observado, mesmo com a introdução do vácuo, que segundo a literatura poderia auxiliar na redução da quantidade e número de bolhas, ainda é perceptível a presença destes defeitos. Aparentemente a

introdução do vácuo acarretou no aumento do volume das bolhas encontradas, em especial, o detalhe nas rotas B e C.

Após uma análise crítica do processo, dos testes realizados com as formulações consideradas viáveis e com a modificação das variáveis de processamento, percebeu-se que, dentro do aparente caos, havia um certo padrão, que apesar de não se repetir exatamente em todas as amostras, fornecia indícios de um comportamento similar, mas com intensidade diferente nas peças fabricadas com a mesma formulação e rota de fabricação. A figura 44, exemplifica em detalhe os indícios encontrados.

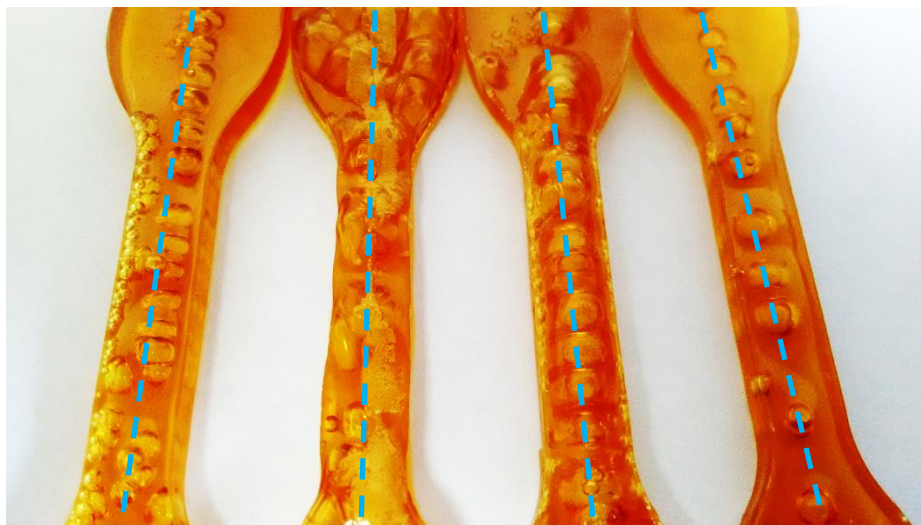
Figura 44 – Detalhe dos defeitos encontrados que sugerem um certo padrão. Formulação 5, R_m 1,0, rota de fabricação A



Fonte: Arquivo pessoal.

Nota-se nas imagens que o defeito em questão são as bolhas, esperadas e oriundas do próprio processo de cura da poliuretana, como descrito anteriormente. No entanto, o que não é esperado é o seu alinhamento, e a figura 44 evidencia uma prevalência de formação de bolhas na região de fechamento das cavidades do molde, pois se trata de uma ferramenta bipartida. A figura 45 apresenta em detalhe a região de fechamento do molde, as linhas tracejadas apontam a direção.

Figura 45 – Detalhe do alinhamento das bolhas ao longo da linha de fechamento do molde



Fonte: Arquivo pessoal.

Após essa observação foi formulada a hipótese de que a provável causa deste defeito nas amostras seria possivelmente a entrada de ar pela linha de fechamento do molde, este ficava aprisionado nesta região, incorporando umidade ao sistema e logo, intensificando a formação de bolhas. A variação encontrada se deve ao fato de que a cada limpeza, as partes do molde não eram remontadas na mesma ordem o que pode ocasionar uma variação na formação de bolhas constante em todas as cavidades. Outro potencial causador, está relacionado ao fechamento destas cavidades, que não possuíam um encaixe muito justo, o que permitia não apenas a entrada de ar, como também a passagem da mistura por estas emendas, o que implicava na necessidade de uma limpeza mais criteriosa, com o uso de materiais abrasivos, contribuindo com o desgaste da junção, agravando ainda mais o problema.

Para averiguar se a hipótese levantada realmente era a causa do problema, um experimento simples foi elaborado. Uma das cavidades do molde foi totalmente revestida com diferentes materiais: fita crepe, fita isolante, papel adesivo de contato, filme polimérico de PVC e papel alumínio. O papel alumínio apresentou os melhores resultados, logo, foi utilizado ao longo de toda a extensão do molde, incluindo as paredes laterais, assim, foi tomado um cuidado especial para evitar que o papel alumínio não sofresse qualquer tipo de dano que pudesse comprometer a estanqueidade do conjunto.

Para este experimento foi preparada uma formulação do tipo 5 e seguiu-se a rota de preparação A, que até o momento havia se mostrado como a mais estável em relação ao aparecimento de bolhas e com a menor incidência também. A figura 46 apresenta um comparativo entre uma amostra produzida sem vedação do molde e uma amostra utilizando a vedação de alumínio. Para este experimento utilizou-se a mesma massa polimérica, e duas cavidades lado a lado, apenas com o diferencial da vedação em alumínio em uma destas.

Figura 46 – Amostra confeccionada **sem** a vedação de alumínio



Fonte: Arquivo pessoal.

A – amostra confeccionado sem vedação; B – amostra confeccionada com vedação de alumínio.

Como pode ser observado, o resultado foi satisfatório, sobre todos aspectos, tanto em relação a quantidade de bolhas formadas quanto em relação ao seu alinhamento.

O resultado confirma a hipótese inicialmente formulada e aponta uma direção para a resolução deste problema. Para se obter uma constância no processo de fabricação em relação a presença de bolhas e seu agrupamento seria necessário um molde que impedisse ao máximo a entrada de ar. E no que tangia a realização do vácuo ao longo do processo de moldagem, aparentemente este não refletia em ganho na redução da formação de bolhas, logo, restava-se apenas a rota A, como potencial caminho para obtenção das poliuretanas.

Entretanto, após a análise mais refinada dos resultados, não se pôde atribuir unicamente a vedação do molde na melhora de redução das bolhas, afinal a interface envolvida também foi modificada com a inclusão do papel alumínio, ou seja, anteriormente encontrava-se a interface polímero-polímero representada pela PUMO e as paredes de PTFE do molde, com a vedação de alumínio a interface mudou para polímero-metal, o que de alguma forma poderia estar interferindo na cinética de polimerização, talvez catalisando as reações e diminuindo a quantidade de bolhas produzidas.

Como a vedação de todas as cavidades com papel alumínio não foi considerada viável devido a quantidade de CP a ser produzida, a solução encontrada foi a modificação do molde para considerar uma interface polímero-metal e principalmente aprimorar a vedação deste.

5.4 TESTE PILOTO DAS FORMULAÇÕES VIÁVEIS – NOVO MOLDE

Após a inserção de um novo molde partiu-se para a fase experimental utilizando a rota A como caminho de fabricação adotado. Entretanto, a inserção do material no estado líquido nas cavidades do novo molde se apresentou como um desafio maior que no molde anterior, pois o diâmetro atual de 6,3 mm dificultava a inserção da PUMO na cavidade. Este problema foi contornado com a utilização de seringas hipodérmicas de 5 ml, que eram descartadas após a introdução do material nas cavidades.

Este procedimento também se mostrou viável para introdução da PUMO nas cavidades, contudo, mesmo o novo molde possuindo tolerâncias dimensionais menores, o fechamento entre o punção e a cavidade, ainda

permitia vazamentos da PUMO entre as folgas, o que ocasionava o travamento dos punções após a cura da PUMO e não permitia a extração dos CP. A figura 47 ilustra o problema encontrado com essa técnica de fabricação, evidenciando o excesso de poliuretana que acabava escoando pela folga do punção e cavidade, e se polimerizava no lado externo da cavidade, ocasionando o travamento e inviabilizando a extração do CP.

Figura 47 – Vazamento da PUMO pelas folgas do molde



Fonte: Arquivo pessoal.

O vazamento e a expansão descontrolada da PUMO ocorriam devido à baixa viscosidade do material durante seu processamento. Para contornar essa dificuldade foi necessário encontrar uma maneira para aumentar a viscosidade do material.

A solução encontrada com base na literatura foi a utilização da PUMO em um estágio de polimerização mais avançado, onde o seu comportamento deixa de se assemelhar a um líquido e passa a se comportar como um corpo plástico, permitindo sua moldagem e manipulação. Observou-se também, que a homogeneização manual introduzida na rota D auxiliava na eliminação dos gases gerados pelo processo de polimerização, contribuindo para a redução das bolhas formadas no produto final. A agitação mecânica causada pela homogeneização manual se mostrou como peça fundamental para a redução

das bolhas, pois ao longo do processo, as bolhas geradas acabavam entrando em colapso, permitindo que os gases não ficassem aprisionados no interior da PUMO.

5.5 RESULTADOS DA MATRIZ POLIMÉRICA

Ao total foram analisadas 11 formulações de PUMO, utilizando como forma de processamento a rota D, criada para permitir a manipulação, conformação e moldagem dos CP. A exemplo dos resultados já discutidos anteriormente, algumas formulações, após não apresentarem rigidez ao toque ou ainda estarem viscosas, não mantendo sua forma, inviabilizavam sua manipulação e moldagem.

A tabela 9 apresenta os resultados das formulações estudadas apontando aquelas viáveis e não viáveis a passar por todas as etapas de caracterização posteriores.

Tabela 9 – Formulação de PUMO estudadas e com potencial para serem processadas

Formulações	R _m	% MDI	%Poliol	IDENTIFICAÇÃO	RESULTADO
1	0,43	30,0	70,0	30/70	Não viável
2	0,54	35,0	65,0	35/65	Viável
3	0,67	40,0	60,0	40/60	Viável
4	0,82	45,0	55,0	45/55	Viável
5	0,90	47,5	52,5	47,5/52,5	Viável
6	1,00	50,0	50,0	50/50	Viável
7	1,11	52,5	47,5	52,5/47,5	Viável
8	1,22	55,0	45,0	55/45	Viável
9	1,50	60,0	40,0	60/40	Viável
10	1,86	65,0	35,0	65/35	Não viável
11	2,33	70,0	30,0	70/30	Não viável

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado, as formulações 30/70, 65/35 e 70/30 foram consideradas não viáveis para o processamento pois apresentaram duas

características indesejadas: tempo de perda de adesividade e desmoldagem muito elevados.

As composições 30/70 e 65/35 apresentaram início de perda de adesividade com cerca de 2h30 e a composição 70/30 em cerca de 4h20, o que inviabilizaria sua utilização em casos de moldagem *in loco*, como em intervenções cirúrgicas.

Outro fator que também contribuiu para que estas composições não fossem utilizadas está relacionado ao seu tempo de desmoldagem ser muito superior a 6h, como definido na rota D de fabricação. A composição 30/70 apresentou tempo de desmoldagem de 18h, a composição 65/35 de 28h, enquanto que a 70/30, mesmo após 72 h, não apresentou rigidez suficiente para ser extraída, comportando-se ainda como uma massa plástica.

A figura 48 apresenta um comparativo entre as amostras de PUMO fabricadas para as composições estudadas.

Figura 48 – Amostras das diferentes composições de PUMO



Fonte: Arquivo pessoal.

Como pode ser visualizado nas figuras 48 e 49, em função do aumento do percentual do MDI, houve aparentemente um aumento na quantidade de bolhas geradas, o que indica que mesmo após a espera de 6 h para desmoldagem a reação de polimerização continuou para quantidades de MDI superiores a 50%. A figura 58 apresenta um comparativo mais detalhado da expansão encontrada.

Figura 49 – Detalhe da expansão encontrada



Fonte: Arquivo pessoal.

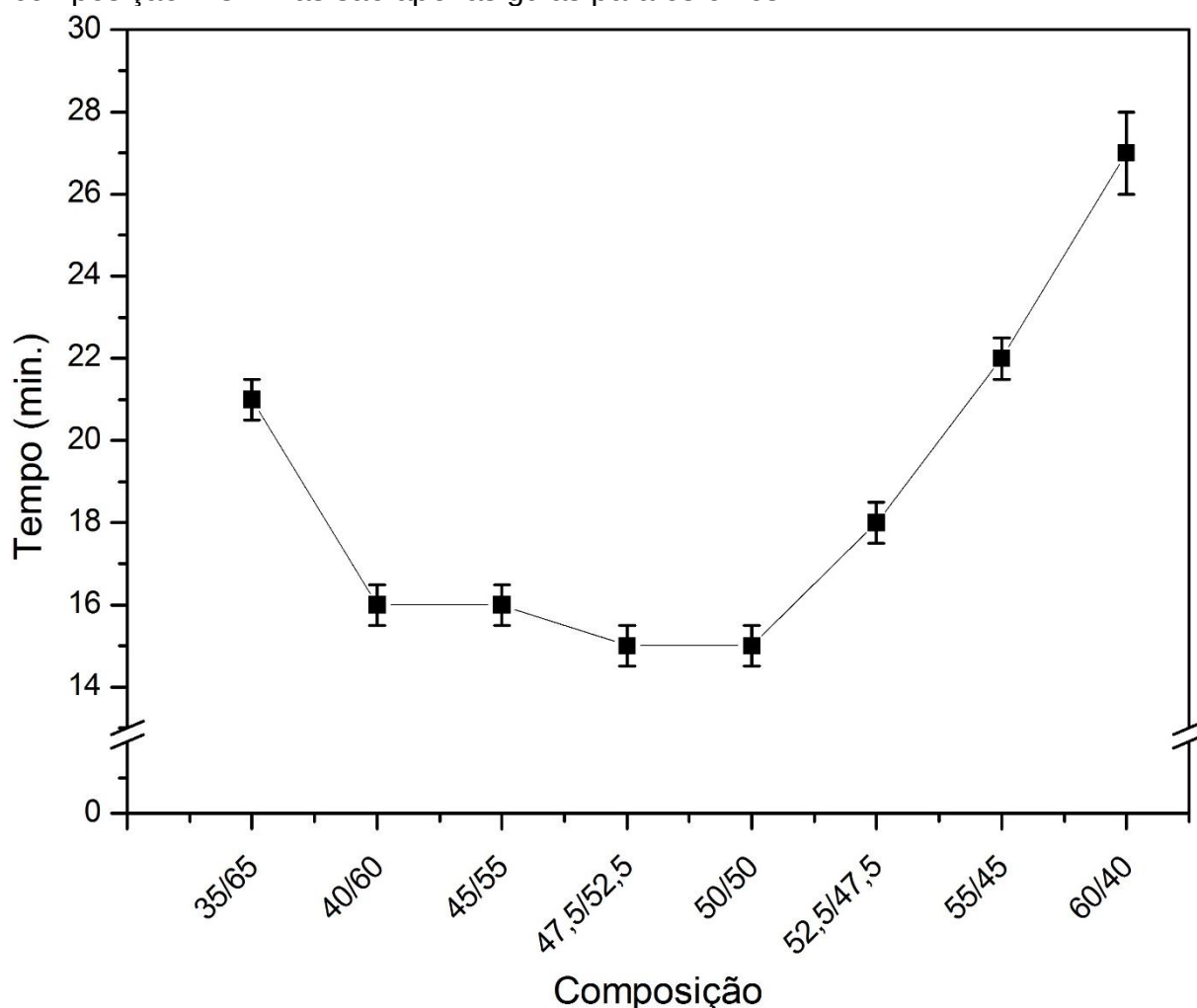
As composições de 47,5/52,5 e 52,5/47,5 não aparecem nas imagens pois foram confeccionadas posteriormente. Foram preparadas como forma de controle mais detalhado da resistência à compressão do material. Mas também apresentaram comportamento similar as composições apresentadas.

5.5.1 Influência do tempo na adesividade das PUMO

A adesividade das PUMO se mostrou como um fator chave para o sucesso na etapa de moldagem dos CP, pois como apresentado, seu estado de adesividade influenciava não apenas na manipulação e conformação das pré-formas, mas também fazia com que o material permanecesse ou não dentro do molde.

O gráfico 7 apresenta os resultados obtidos para todas as composições viáveis de PUMO.

Gráfico 7 - Evolução do tempo de perda de adesividade em função da composição. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os menores tempos de perda de adesividade foram obtidos para as formulações 47,5/52,5 e 50/50 com o tempo de 15 min. contados a partir da mistura dos componentes (MDI + Polioli) até o momento em que puderam ser retiradas do recipiente de mistura e conformadas para serem introduzidas no molde.

Como pode ser observado nas extremidades do gráfico, as concentrações menores e maiores de MDI/Polioli apresentaram tempos superiores, ficando a composição 35/65 com o tempo de 21 min. e a composição 60/40 com o tempo de 27 min., ajudando a evidenciar que as composições descartadas

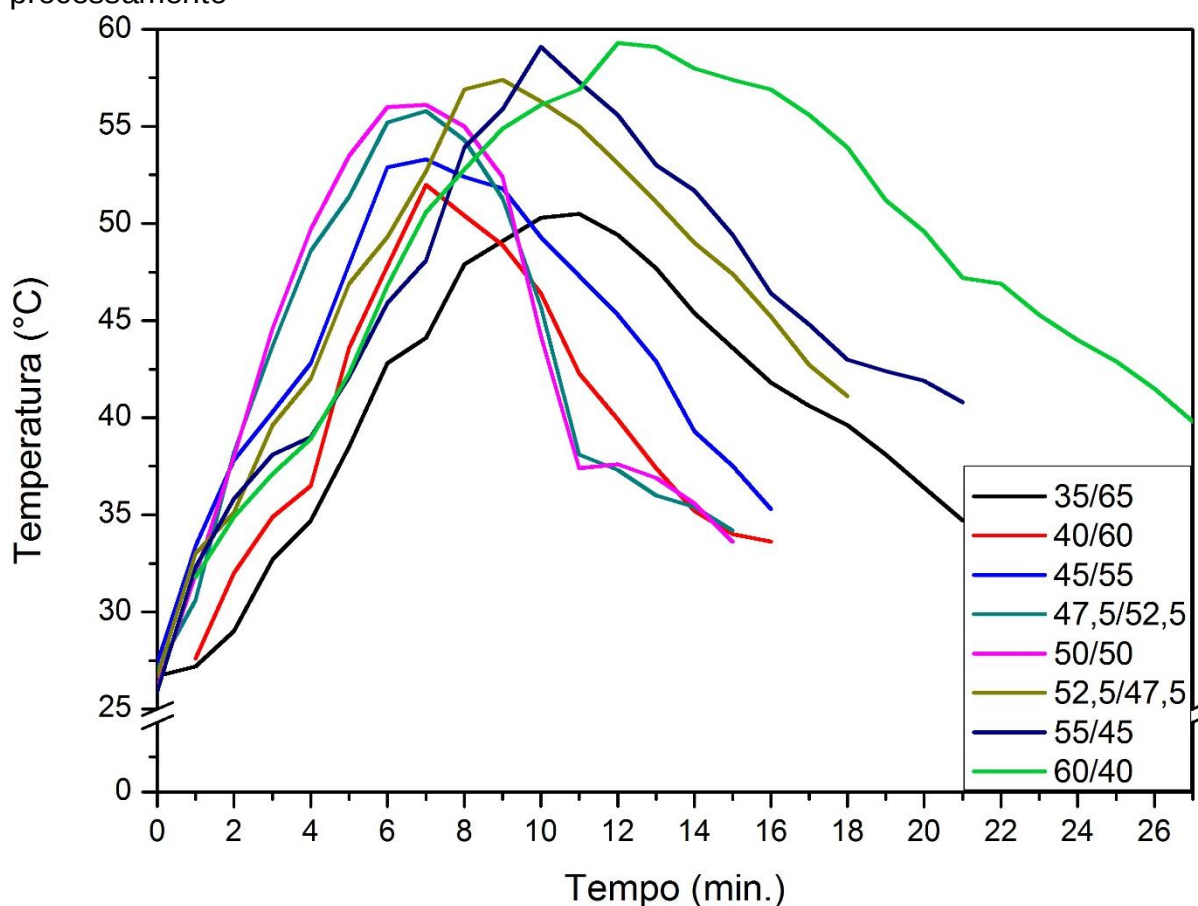
anteriormente realmente não apresentariam um desempenho satisfatório neste quesito.

5.5.2 Evolução da temperatura das PUMO durante seu processamento

Outro parâmetro que auxilia na compreensão da cinética de polimerização da PUMO é a evolução da temperatura ao longo tempo. As reações de polimerização são exotérmicas, o que acarreta em um aquecimento do sistema.

O gráfico 8 apresenta a evolução das temperaturas médias para todas as composições viáveis de PUMO.

Gráfico 8 – Evolução da temperatura média da PUMO em função do tempo de processamento



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado as maiores temperaturas foram registradas para as composições que apresentam maior concentração de MDI em relação ao Polioliol, em especial a composição 60/40 que atingiu 59,3 °C, isso provavelmente se deve ao fato de nestas composições existir uma maior oferta de isocianato livre para reagir, o que intensifica a cinética das reações.

Outro fator que pode ser observado é que as temperaturas finais destas composições são consideravelmente maiores, mesmo estas atingindo o tempo de perda de adesividade em tempos mais longos.

Em média as composições com percentual maior de MDI atingiram o tempo de perda de adesividade com 6,0 °C a mais que as composições com menor quantidade de MDI em relação ao Polioliol, mostrando que o MDI continua reagindo quando em excesso na mistura.

Para as formulações intermediárias (R_m próximas a 1,0) e com Polioliol em excesso, a temperatura final, quando o material apresenta a perda de adesividade, ficou em torno de 34,0 °C mostrando que aparentemente grande parte do MDI presente reagiu com o Polioliol desacelerando a cinética da reação de polimerização, diminuindo assim a liberação de calor.

Para as composições de 47,5/52,5 e 50/50 que apresentaram os menores tempos de perda de adesividade (15 min.) como apresentado no gráfico 8, as temperaturas máximas registradas foram respectivamente 55,8 °C e 56,1 °C e ambas foram registradas no instante $t = 7$ min.

Percebe-se também no instante $t = 15$ min., referente a perda de adesividade das amostras das composições de 47,5/52,5 e 50/50, as amostras atingem uma temperatura próxima ao do corpo humano, o que evidencia a possibilidade de conformação manual, aspecto importante para a utilização deste material como potencial cimento ou substituto ósseo.

5.5.3 Influência do tempo na resistência à compressão

Conforme apresentado, em função do tempo, a adesividade das PUMO fabricadas neste trabalho sofre alteração, refletindo diretamente no avanço do processo de cura destas.

Como a adesividade se relaciona à capacidade do material em escoar e os materiais apresentados mostram comportamento elástico e plástico, a transição entre estes dois comportamentos, é caracterizada justamente pelo limite de proporcionalidade que marca o início do escoamento do material (SOUZA, 1982).

Para a validação dos resultados apresentados foi necessário um experimento de controle para determinar o tempo no qual a resistência à compressão do material já não sofria mais alteração, determinando assim, a idade mínima onde a resistência à compressão não sofria mais alteração em função do tempo, permitindo que os resultados pudessem ser comparados.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em três formulações de PUMO consideradas viáveis, as composições 40/60, 50/50 e 60/40, abrangendo todo o espectro de composições estudadas.

A tabela 10, que apresenta os valores de resistência à compressão média (MPa) de cada composição ao longo do tempo e os respectivos valores de desvio padrão.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de resistência à compressão das matrizes poliméricas em função do tempo

Tempo (h.)	Composições					
	40/60		50/50		60/40	
	$\bar{\sigma}_{Comp.}$ (MPa)	D. P. (MPa)	$\bar{\sigma}_{Comp.}$ (MPa)	D. P. (MPa)	$\bar{\sigma}_{Comp.}$ (MPa)	D. P. (MPa)
6	0,54	0,04	15,87	1,25	3,42	0,32
12	1,15	0,12	19,21	1,60	4,94	0,35
24	1,78	0,08	22,46	1,93	6,87	0,17
48	1,77	0,09	29,26	2,03	7,06	0,12
96	1,73	0,11	29,35	1,83	7,07	0,11
192	1,75	0,15	29,29	1,33	7,09	0,16

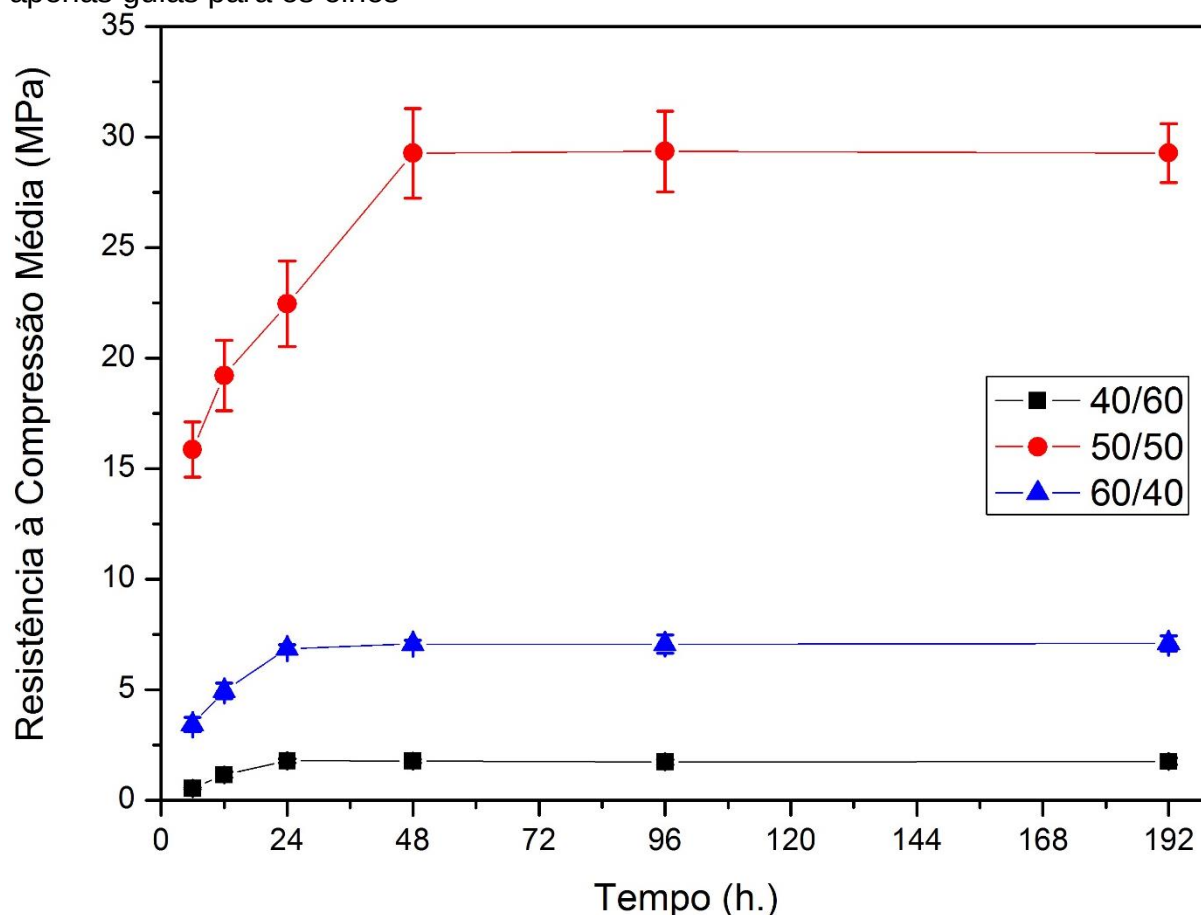
$\bar{\sigma}_{Comp.}$ = Tensão média de compressão

D. P – Desvio Padrão

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para auxiliar na interpretação dos resultados o gráfico 9 apresenta os resultados da tabela 10.

Gráfico 9 – Influência do tempo na resistência à compressão. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas 3 composições estudadas nota-se que o valor da resistência à compressão se estabiliza em um determinado momento.

Para a amostra 40/60 e 60/40, a partir do instante $t = 24h$ já é possível observar que ambas composições apresentam uma estabilidade, atingindo em média 1,75 MPa e 7,0 MPa respectivamente.

Para a amostra 50/50, observa-se que a estabilidade dos valores de resistência à compressão ocorreu em $t = 48h$, atingindo valores constantes aproximados de 29 MPa.

Esse resultado demonstra que os ensaios mecânicos a serem realizados neste estudo devem ocorrer após 48 h, garantindo assim, que as propriedades mecânicas não sofram mais alteração em função do tempo o que permite sua comparação com os resultados obtidos para todas as formulações.

A partir deste resultado, todos os ensaios para a determinação da resistência mecânica à compressão foram realizados após um mínimo de 7 dias, a partir da desmoldagem dos CP.

5.5.3.1 Resistência Mecânica à Compressão

Os ensaios de resistência a compressão foram realizados nas formulações de PUMO consideradas viáveis. Foram utilizados 5 CP de cada composição para o cálculo da resistência a compressão média de cada formulação.

Os resultados foram compilados na tabela 11, que apresenta os resultados da tensão de resistência à compressão média (MPa) de cada composição e os respectivos valores de desvio padrão.

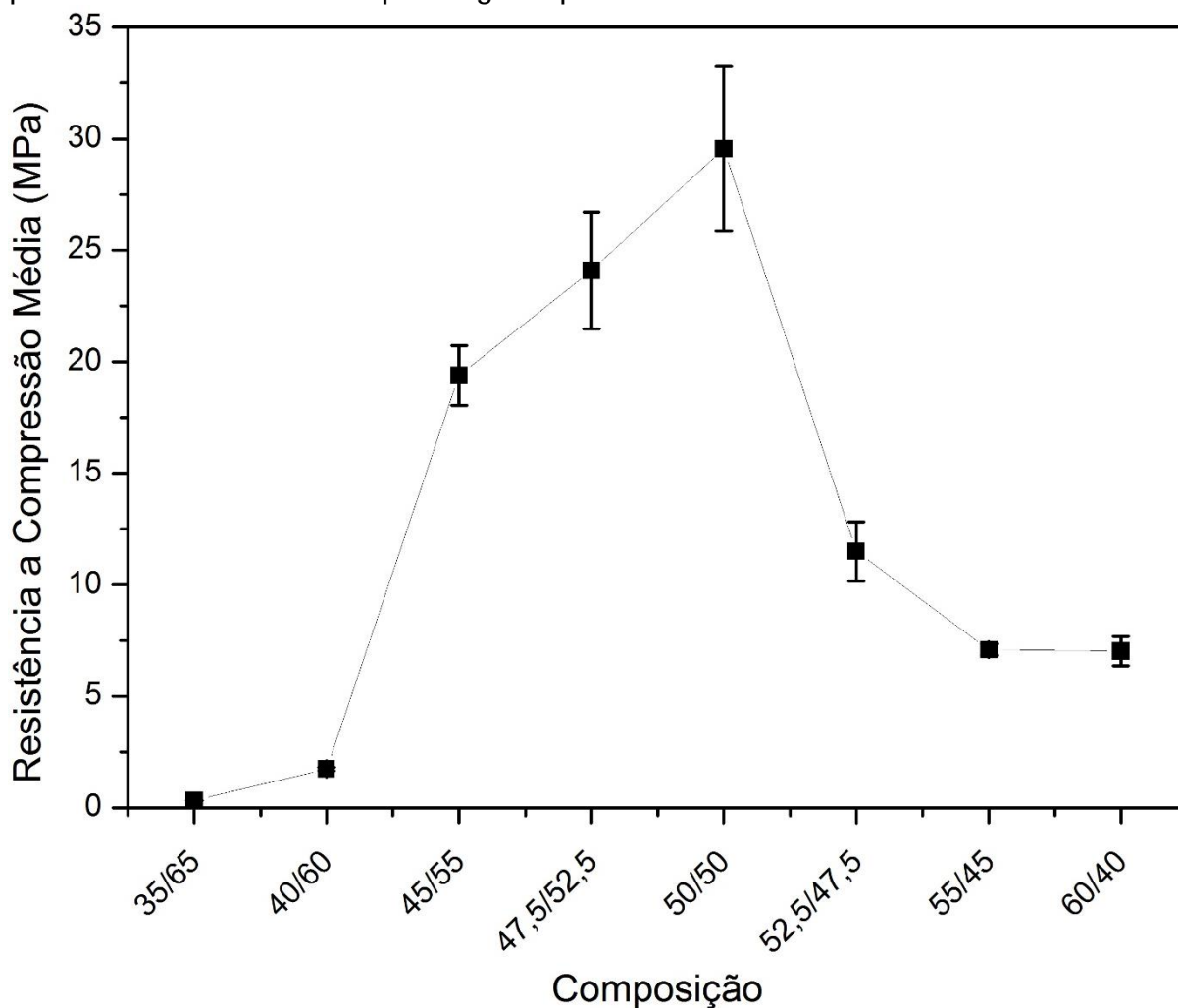
Tabela 11 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica

Formulações	Resistência Média à Compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
35/65	0,33	0,01
40/60	1,73	0,08
45/55	19,38	1,34
47,5/52,5	24,10	2,62
50/50	29,55	3,71
52,5/47,5	11,50	1,33
55/45	7,09	0,27
60/40	7,03	0,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico 10 apresenta os valores da tabela 11, permitindo uma melhor interpretação dos resultados.

Gráfico 10 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado, a maior resistência à compressão média foi registrada para a composição 50/50 ($R_m = 1,0$), com o valor de $29,55 \pm 3,71$ MPa.

O excesso de MDI exerce um efeito negativo às propriedades mecânicas da PUMO, pois um acréscimo de 2,5%, como demonstrado na composição 52,5/47,5, ocasionou uma redução de cerca de 60% na resistência média à compressão, enquanto que um excesso de 2,5% de Polioli, como mostrado na composição 47,5/52,5, causa uma redução aproximada de 18%.

Para Claro Neto (1997), Filho (2006) e Ferneda (2006) o valor médio de resistência à compressão de suas melhores formulações de PUMO oscilou entre

45 e 48 MPa, mas os mesmos relataram o uso de compressão para a fabricação de seus CP. Já Van de Graaf (2012), que realizou uma comparação entre CP não compactados (livre expansão) e compactados, mencionou valores de 7,55 MPa e 45,8 MPa, respectivamente. Filho et al. (2006) não utiliza nenhum tipo de compactação e obteve valores de 1,006 a 5,145 MPa para suas diferentes formulações.

Isto demonstra que os resultados obtidos para a PUMO fabricadas neste trabalho, com tecnologia própria e ferramentais inteiramente disponíveis na UFMS, está dentro dos valores médios encontrados na literatura e apresenta um grande potencial de desenvolvimento.

Além desse fato, os trabalhos apresentados utilizam matérias primas diferentes para a fabricação de suas PUMO e também incorporaram a pressão de compactação durante a confecção dos CP, o que exerceu uma influência significativa nos resultados por eles obtidos.

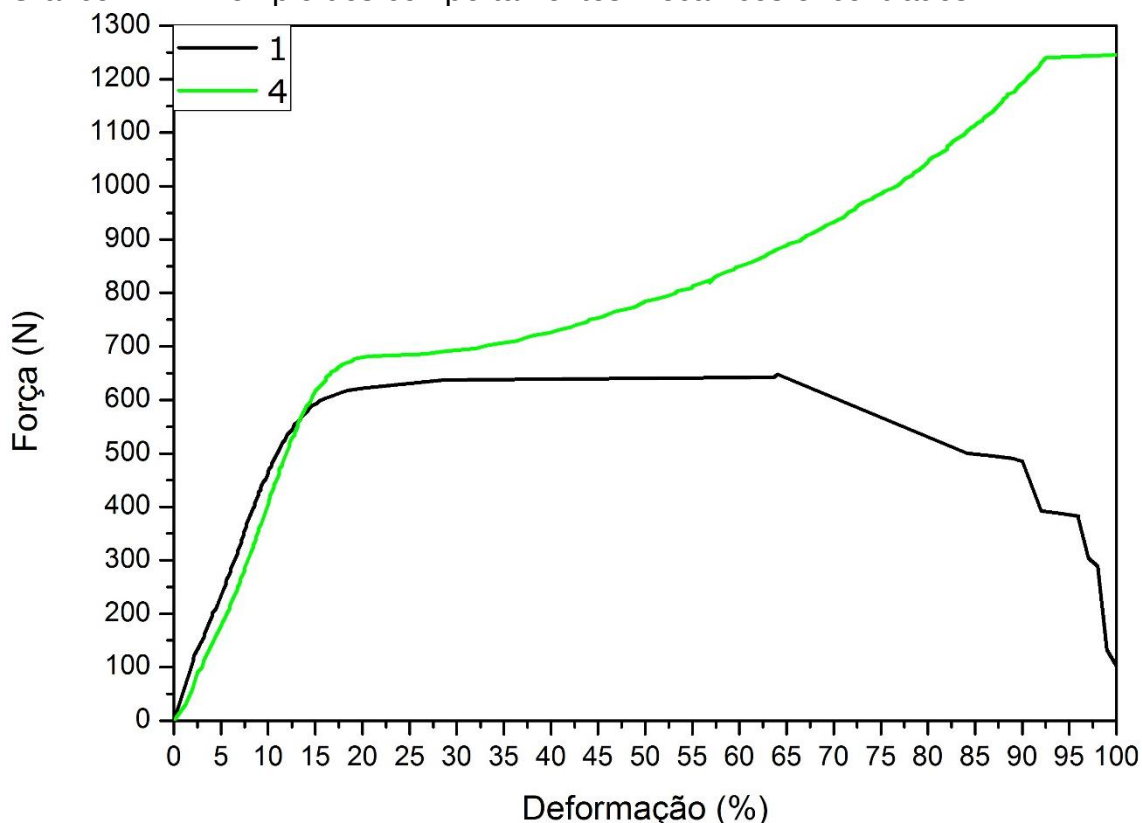
Como um dos objetivos deste trabalho é a otimização da matriz polimérica para a incorporação das cargas cerâmicas, considerou-se para esta etapa a composição 50/50 devido ao seu maior desempenho no ensaio de resistência à compressão.

5.5.3.2 Comportamento mecânico característico

Ao longo dos ensaios mecânicos foi observado um comportamento característico que se repetia em todas as composições estudadas. Após o início da deformação plástica algumas amostras apresentavam um aumento na resistência mecânica enquanto outras apresentavam uma diminuição.

O gráfico 11 apresenta um exemplo do comportamento encontrado nas amostras de PUMO da composição 45/55 para ilustrar o comportamento (amostras 1 e 4, já apresentadas no gráfico 2).

Gráfico 11 – Exemplo dos comportamentos mecânicos encontrados



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que no regime elástico o comportamento de ambas amostras é similar, contudo ao ingressarem no regime plástico, onde a deformação se torna permanente, a amostra 1 mantém um patamar com valor próximo a tensão de escoamento e em seguida diminui até a ruptura do CP, enquanto que a amostra 4 apresenta um breve patamar próximo dos valores da tensão de escoamento, mas em seguida apresenta um aumento significativo da resistência à compressão, mantendo este incremento até a finalização do ensaio.

Ao observar-se as imagens dos CP após o ensaio (figura 50), pode-se observar que a amostra 1 praticamente se desfez após o ensaio enquanto a amostra 4 também sofreu danos, mas manteve sua integridade, mostrando que os poros entraram em colapso de maneira similar, fazendo com que a amostra se compactasse sobre ela própria dando uma falsa impressão de ganho de resistência.

Figura 50 – Comparação do comportamento após ensaio de compressão (Amostras 1 e 4)



Fonte: Arquivo pessoal.

Esse comportamento está associado a rigidez do material e também a distribuição dos poros pela amostra, o que contribui para a introdução de um estado tri-axial de tensões. Isso faz com que a força aplicada pela máquina saia de alinhamento com o eixo vertical da amostra ocasionando a falha catastrófica da amostra 1 ou se este estado tri-axial não for tão intenso, permite que a força continue alinhada ao eixo da amostra, gerando um resultado similar ao encontrado na amostra 4.

5.5.4 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente auxilia no entendimento e fornece uma ideia sobre a quantidade de poros presente no material. Em materiais com potencial de aplicação biológica, a porosidade é desejada pois permite que novas células se depositem nos poros, atuando como arcabouço, o que facilita a irrigação vascular, além de auxiliar também na cinética de decomposição do biomaterial.

A tabela 12 apresenta os valores de densidade aparente para as formulações estudadas.

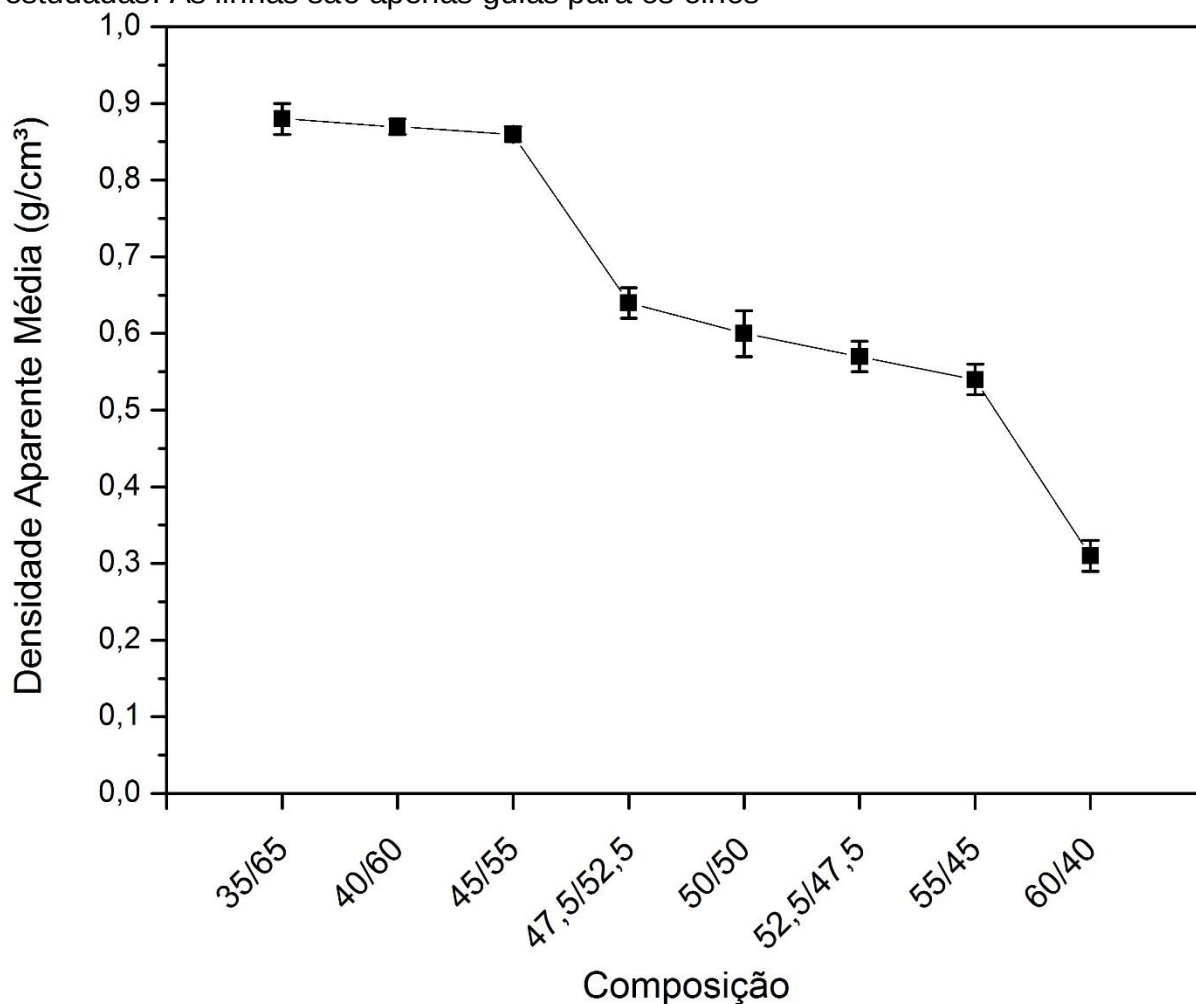
Tabela 12 – Densidade aparente das formulações válidas de PUMO

Formulações	Densidade aparente média (g/cm³)	Desvio Padrão (g/cm³)
35/65	0,88	0,02
40/60	0,87	0,01
45/55	0,86	0,01
47,5/52,5	0,64	0,02
50/50	0,60	0,03
52,5/47,5	0,57	0,02
55/45	0,54	0,02
60/40	0,31	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados demonstram que conforme o teor de MDI aumenta na PUMO, a densidade aparente diminui, o que acarreta um aumento da porosidade do material. O gráfico 12 apresenta os resultados de forma visual para auxiliar na interpretação dos resultados.

Gráfico 12 – Densidade aparente em função das composições de PUMO estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse resultado era esperado, pois como apresentado nas figuras 48 e 49, para concentrações maiores de MDI foi encontrado também uma maior geração de bolhas a partir das formulações com 50% de MDI em sua composição. O acompanhamento da temperatura também evidenciou que nestas concentrações, a reação de polimerização continuou após a extração do CP do molde.

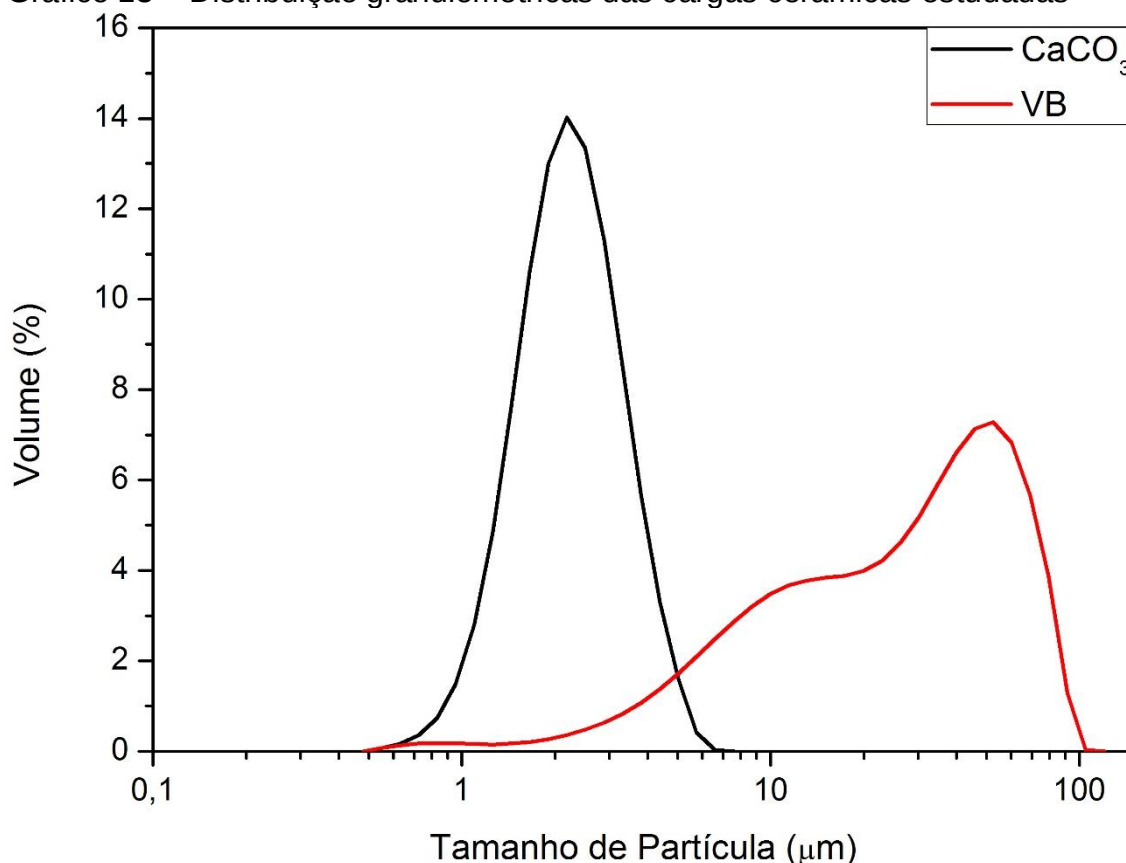
5.6 GRANULOMETRIA DAS CARGAS CERÂMICAS

Com os resultados da matriz polimérica indicando para a composição 50/50 como a mais viável para a incorporação das cargas cerâmicas, antes de

iniciar esta etapa foi realizada a granulometria deste particulado para permitir posteriores comparações entre os resultados.

O gráfico 13 apresenta as curvas granulométricas para os dois particulados estudados, CaCO_3 e VB.

Gráfico 13 – Distribuição granulométricas das cargas cerâmicas estudadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mostrado, entre as duas cargas cerâmicas estudadas, o CaCO_3 , apresentou o menor tamanho de partícula médio, ou seja, em torno de $2,37\mu\text{m}$, seguido pelo VB com $26,11\mu\text{m}$.

A área superficial dos particulados também se diferenciou bastante. O CaCO_3 apresentou área superficial média de $2,75\text{ m}^2/\text{g}$, enquanto o VB registrou $0,508\text{ m}^2/\text{g}$.

O objetivo do trabalho neste momento não é a adequação do particulado cerâmico à matriz polimérica, apenas sua incorporação, e por esta razão, não foi realizado nenhuma operação de moagem sobre o estado original dos

componentes para compatibilizar seu tamanho de partícula, utilizando-os como disponíveis no mercado ou como fabricados.

5.7 INCORPORAÇÃO DAS CARGAS CERÂMICAS À MATRIZ POLIMÉRICA

Após o estudo da matriz polimérica e a caracterização granulométrica das cargas cerâmicas foi possível a fabricação dos compósitos.

Como apresentado anteriormente, a composição 50/50 apresentou o melhor desempenho entre todas as formulações estudadas e por esta razão foi escolhida para a confecção dos compósitos. Como forma de controle, foram escolhidas duas outras formulações 40/60 e 60/40 para determinar se o particulado cerâmico promove algum tipo de alteração no comportamento mecânico do compósito.

Com o início da incorporação do particulado cerâmico ficou claro que o planejamento inicial, apresentado na tabela 5, com incorporações a partir de 25% até 200% em massa para todas as composições não seria possível, pois no momento das misturas não foi possível a homogeneização destes particulados em determinadas concentrações. A tabela 13 apresenta os percentuais de adição que foram possíveis.

Tabela 13 – Percentuais finais de adição das cargas cerâmicas

Carga cerâmica	Formulações de PUMO	Percentuais (%)		
Carbonato de Cálcio (CaCO₃)	40/60	25	50	75
	50/50	25	50	75
	60/40	25	50	75
Vidro	40/60	25	50	-
Bioativo (VB)	50/50	25	50	-
	60/40	25	50	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

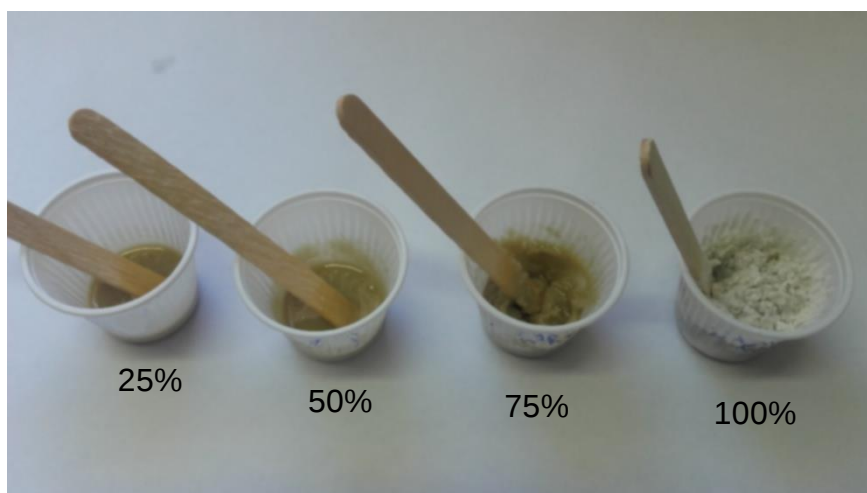
A hipótese inicial estabelecia um valor de adição de 25% a 200% sobre o total da massa polimérica para todas as amostras, mas esses valores não foram

atingidos. Para o CaCO_3 foi obtido um valor máximo de 75% de adição e para o VB apenas 50%.

As incorporações com percentuais maiores não foram possíveis pois mesmo com elevado tempo de homogeneização, o particulado não se incorporou a matriz, ou seja, não formou uma massa plástica inviabilizando sua manipulação e posterior moldagem.

A figura 51 apresenta um exemplo de incorporação realizado com o CaCO_3 , demonstrando o resultado final após a etapa de homogeneização.

Figura 51 – Incorporação de CaCO_3 na matriz polimérica



Fonte: Arquivo pessoal.

A incorporação para o CaCO_3 foi possível até 75% já com dificuldade, mas nota-se com a partir de 100% não é possível mais realizar a incorporação. Ou seja, o particulado não é mais envolvido pela matriz, o que transforma a mistura em uma espécie de material granular grosseiro.

5.7.1 Influência do tempo na adesividade das PUMO com carga cerâmica

As cargas cerâmicas ao serem incorporadas na matriz polimérica ocasionaram uma leve mudança nos tempos inicialmente registrados. A tabela 14 apresenta os tempos registrados para as três formulações estudadas em função do percentual e tipo de carga incorporada.

Tabela 14 – Tempo em minutos de perda de adesividade para as diferentes formulações e percentuais de adição de carga cerâmica

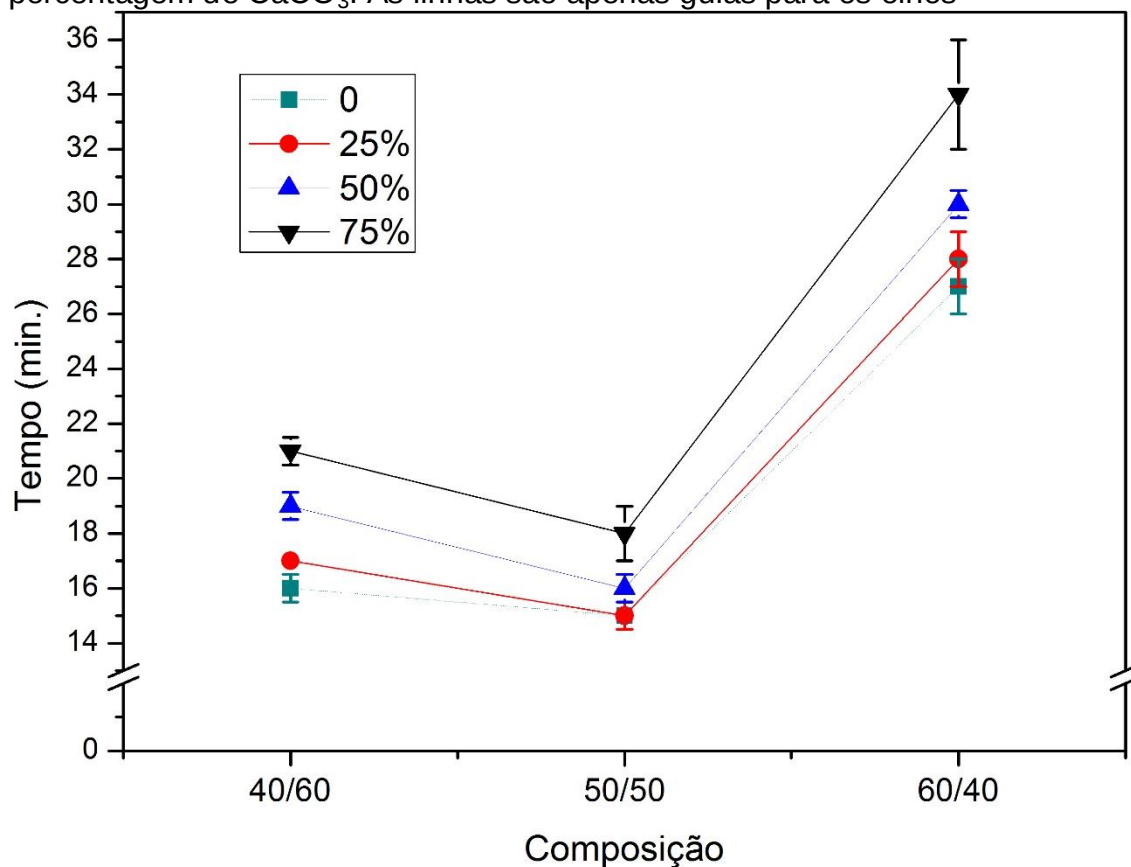
Formulações de PUMO	Carga Cerâmica	Percentuais (%)							
		0		25		50		75	
		Tempo	D.P.	Tempo	D.P.	Tempo	D.P.	Tempo	D.P.
40/60	CaCO ₃	16,0	0,5	17,0	0,0	19,0	0,5	21,0	0,5
	VB			19,0	0,5	20,0	0,5	-	
50/50	CaCO ₃	15,0	0,5	15,0	0,5	16,0	0,5	18,0	1,0
	VB			17,0	1,0	18,0	0,5	-	
60/40	CaCO ₃	27,0	1,0	28,0	1,0	30,0	0,5	34,0	2,0
	VB			31,0	0,5	33,0	1,0	-	

D.P. – Desvio Padrão

Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico 14 mostra a evolução do tempo de perda de adesividade para as três formulações estudadas e diferentes incorporações de CaCO₃.

Gráfico 14 – Tempo de perda de adesividade em função da composição e porcentagem de CaCO_3 . As linhas são apenas guias para os olhos



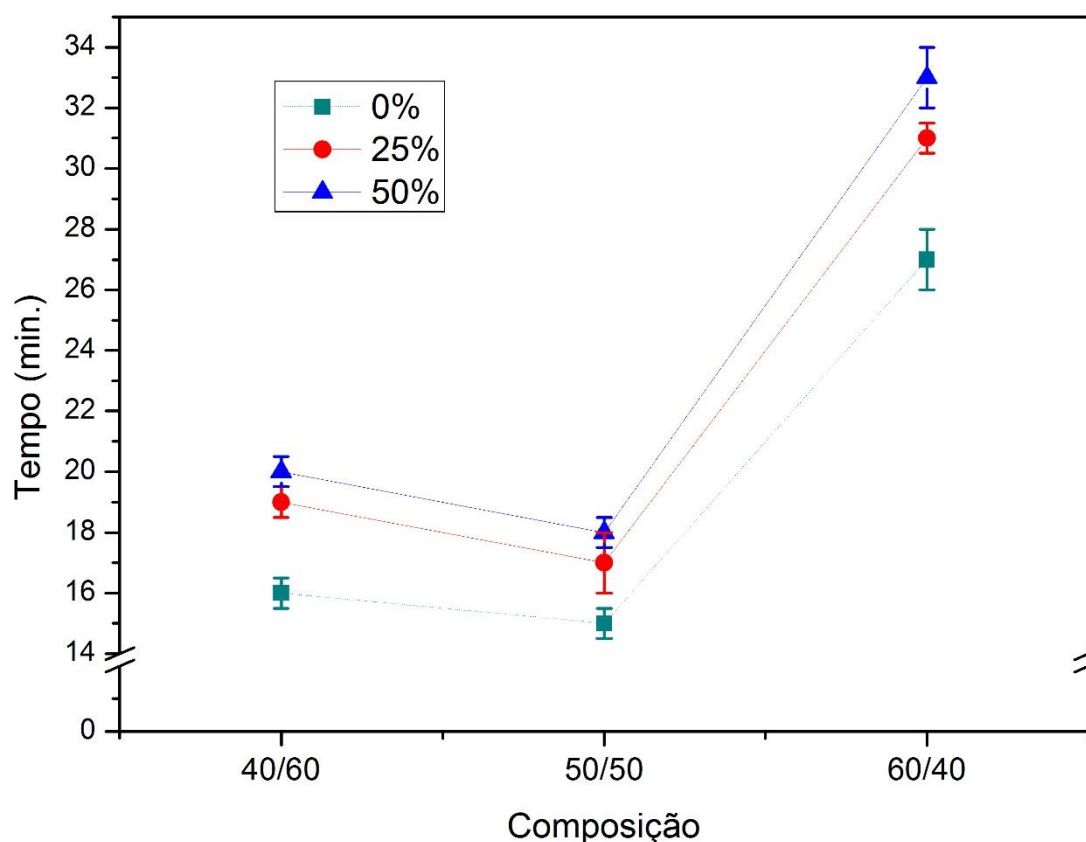
Quantidade de amostras por ponto: 3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que com o aumento da quantidade adicionada de CaCO_3 , o tempo de perda de adesividade também aumenta, com exceção da adição de 25% de CaCO_3 na formulação 50/50 que se manteve estável em 16 min. O aumento no tempo de perda de adesividade está relacionado à incorporação do particulado, que tem capacidade calorífica própria. Sua incorporação altera os mecanismos de troca e condução de calor da mistura, quando comparado apenas PUMO sem adição de cargas, o que explica o aumento no tempo de perda de adesividade.

O gráfico 15 apresenta a evolução do tempo de perda de adesividade para as três formulações estudadas e diferentes incorporações de VB.

Gráfico 15 – Tempo de perda de adesividade em função da composição e porcentagem de VB. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 3

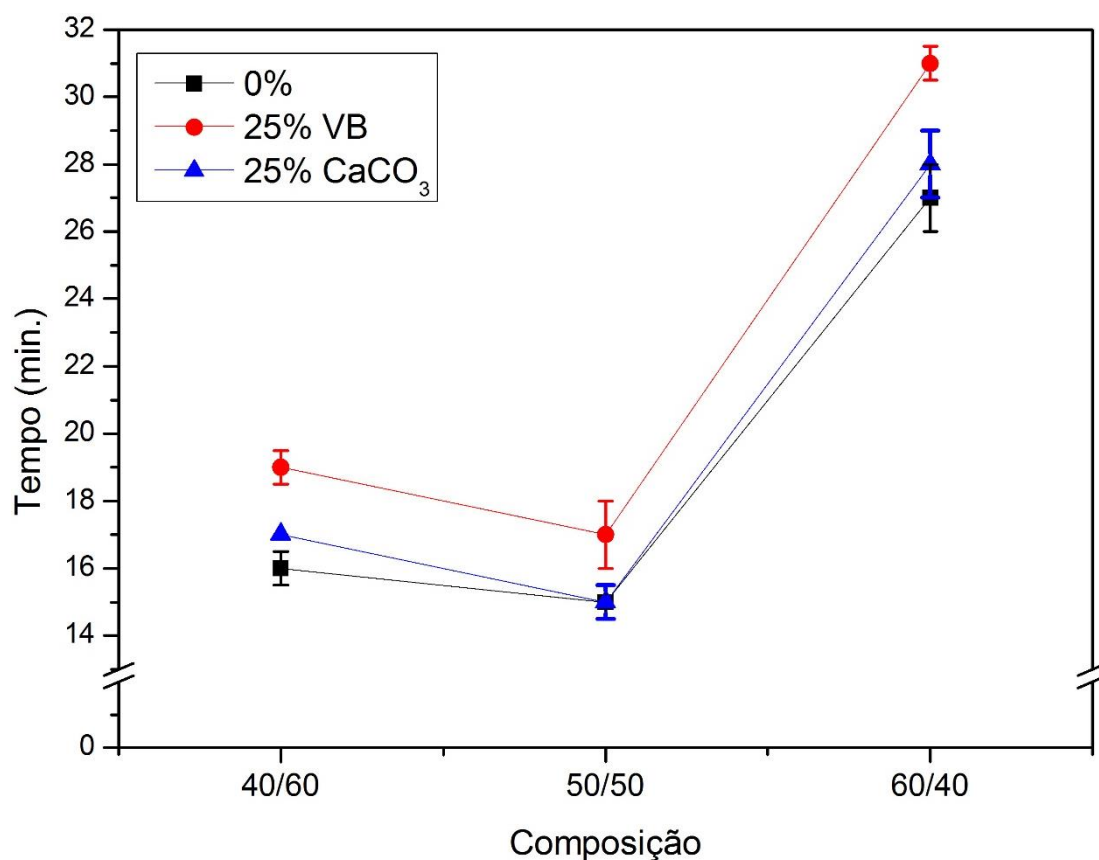
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o VB, como apresentado anteriormente, não foi possível a incorporação de 75%, por esta razão apenas os percentuais de 25% e 50% são apresentados.

O mesmo efeito encontrado no CaCO_3 também foi observado para o VB, ou seja, com a introdução deste particulado, a capacidade calorífica resultante do sistema também se alterou. O tempo de perda de adesividade aumentou em função da adição do particulado cerâmico para as três composições estudadas. No entanto, a influência do particulado cerâmico de VB demonstra uma maior influência no tempo de perda de adesividade quando comparado com a composição sem adição de carga cerâmica (0%).

O gráfico 16 ilustra a comparação entre os dois materiais, para as três composições e 25% de adição de particulado cerâmicos.

Gráfico 16 – Tempo de perda de adesividade para as três formulações com 25% de adição de particulado cerâmico. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 3

Fonte: Elaborado pelo autor.

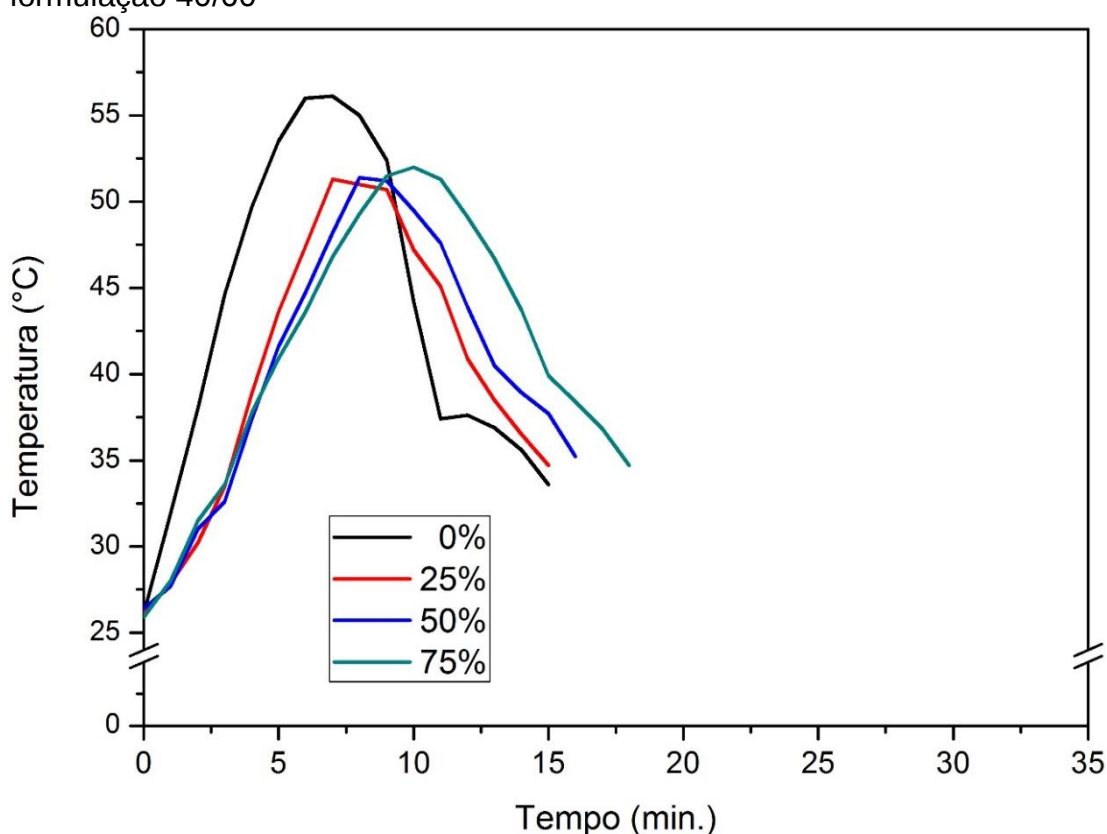
Em média o VB apresentou um aumento de 2,5 min. no tempo de perda de adesividade, enquanto o CaCO₃ cerca de 1 min. Essa diferença além da própria capacidade calorífica do material, pode ser atribuída também a área superficial destes particulados, como a área superficial do CaCO₃ é cerca de 5 vezes maior que a do VB. É possível que a influência causada pelo carbonato de cálcio tenha uma influência menor pois com o recobrimento das partículas a mistura tem uma área superficial maior para realizar suas reações de polimerização, troca e condução de calor.

5.7.2 Evolução da temperatura das PUMO com carga cerâmica durante seu processamento

O acompanhamento da temperatura ao longo do processo auxilia na compreensão da cinética de polimerização das diferentes composições estudadas e também fornece indícios sobre o manuseio do material.

Os gráficos 17, 18 e 19 apresentam a influência da adição de diferentes percentuais de CaCO_3 , na evolução da temperatura em função do tempo para as três composições estudadas, 40/60, 50/50 e 60/40.

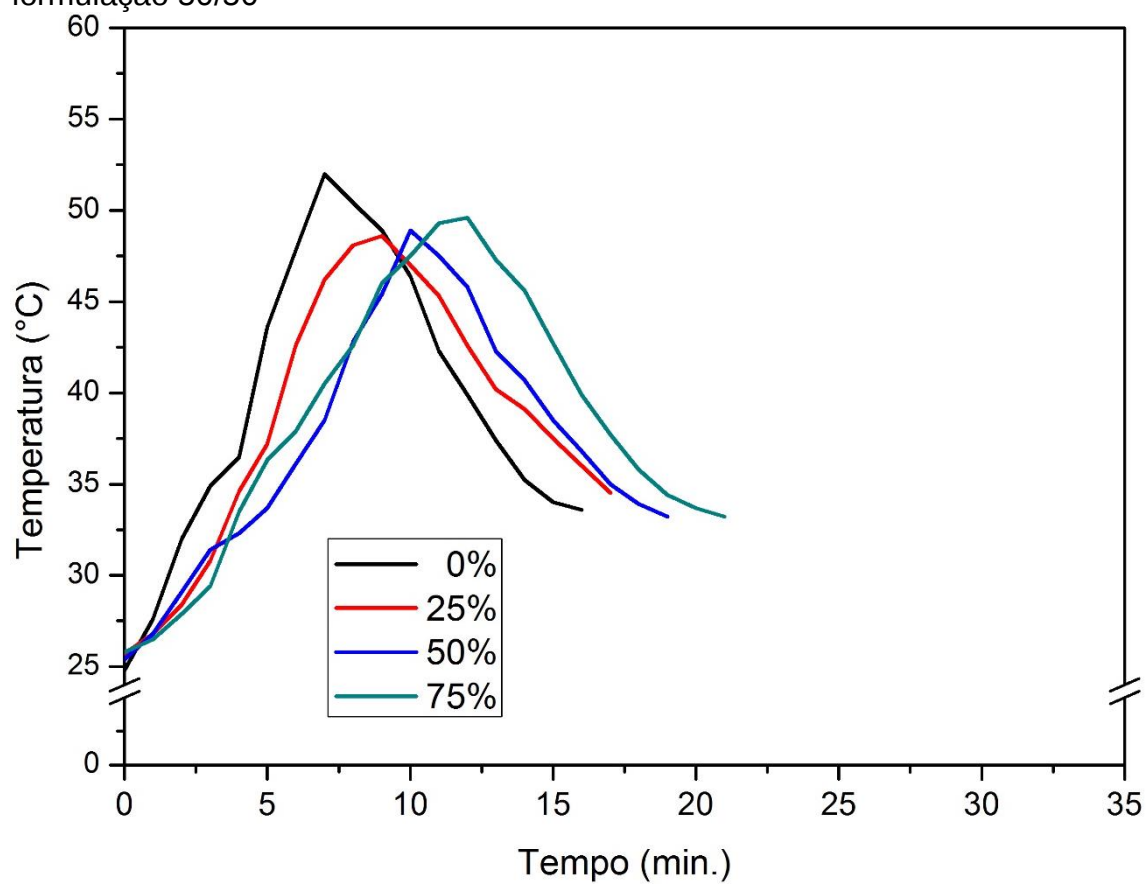
Gráfico 17 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 40/60



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

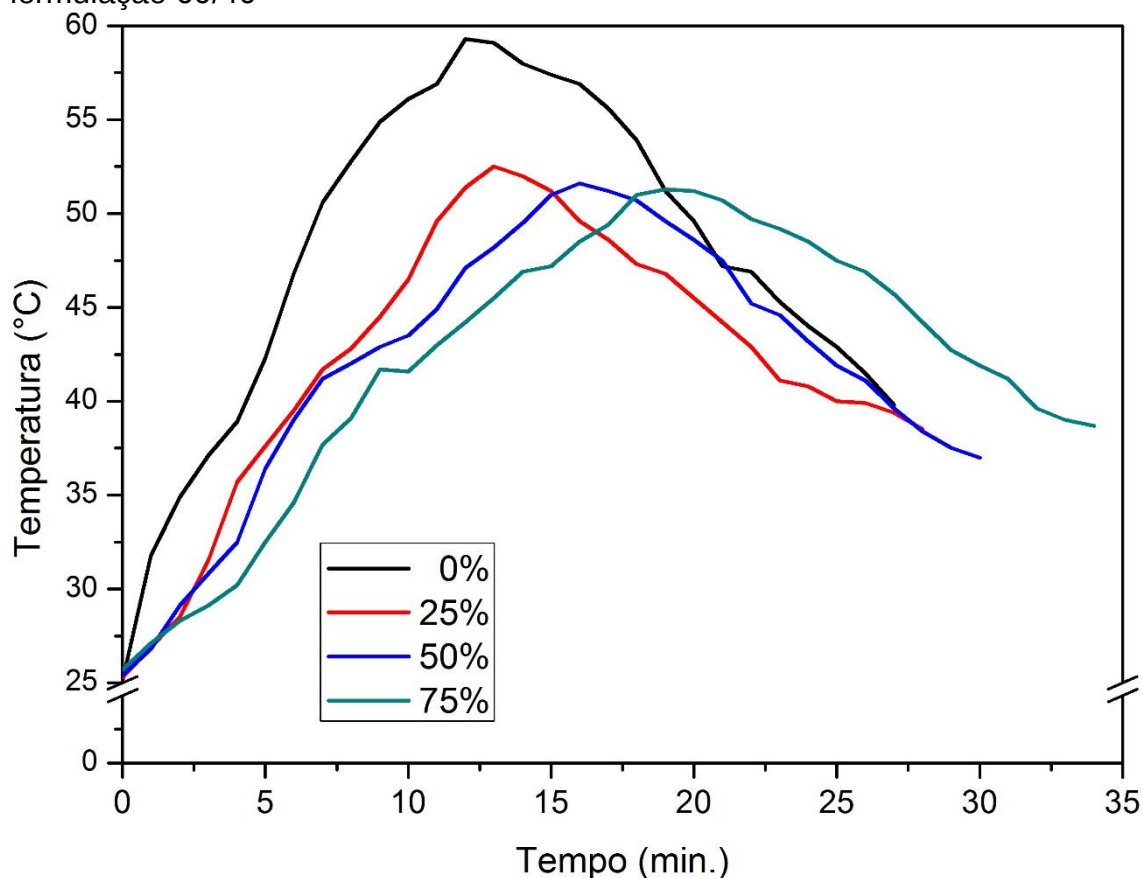
Gráfico 18 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 50/50



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 19 – Influência da adição de CaCO_3 na evolução da temperatura para a formulação 60/40



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

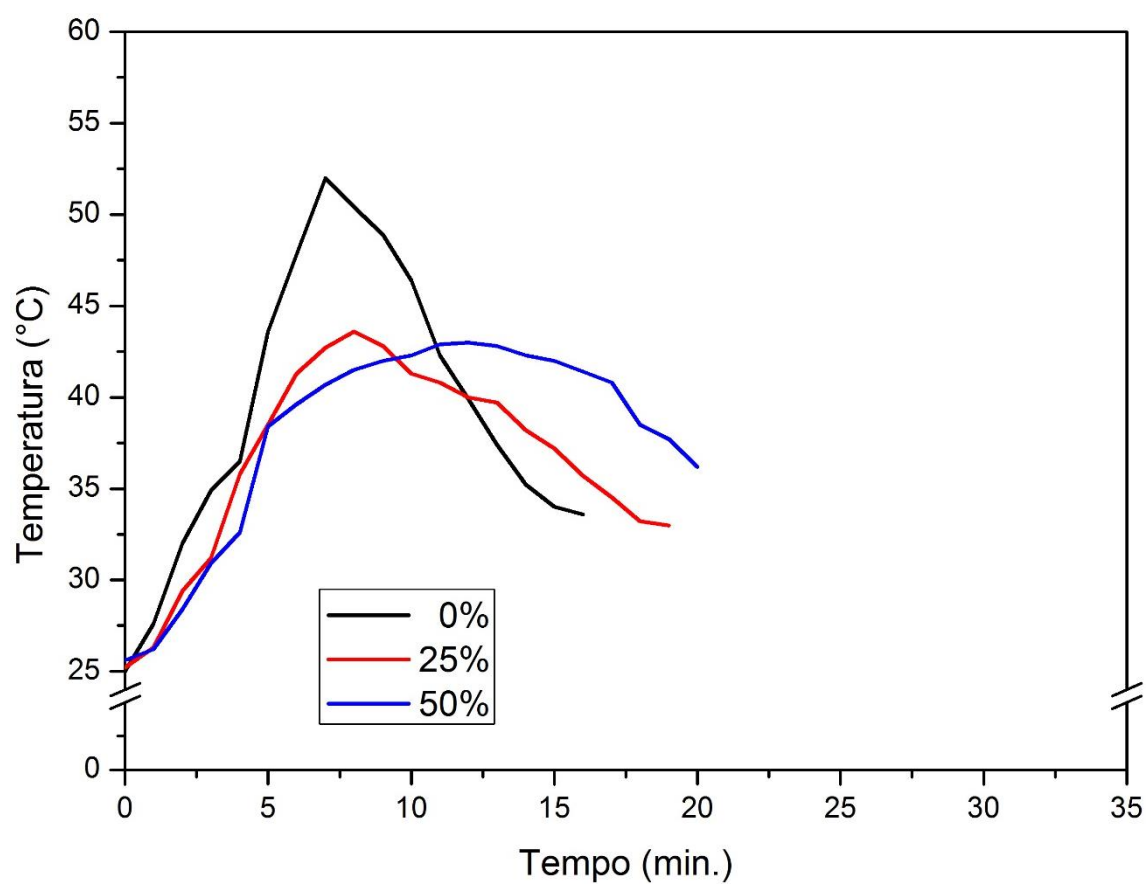
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado, para todas as composições de PUMO os valores da temperatura com a incorporação do CaCO_3 reduziram em relação a matriz polimérica sem carga. Este comportamento era esperado uma vez que a quantidade de calor gerado se manteve constante e a massa do material aumentou.

A incorporação da carga cerâmica, assim como esperado, aumentou o tempo para manipulação e moldagem de todas as composições, e conforme o percentual de incorporação de CaCO_3 aumentou, o tempo para atingir o estado de manipulação também aumentou.

Os gráficos 20, 21 e 22 apresentam a influência da adição de diferentes percentuais de VB, na evolução da temperatura em função do tempo para as três composições estudadas, 40/60, 50/50 e 60/40.

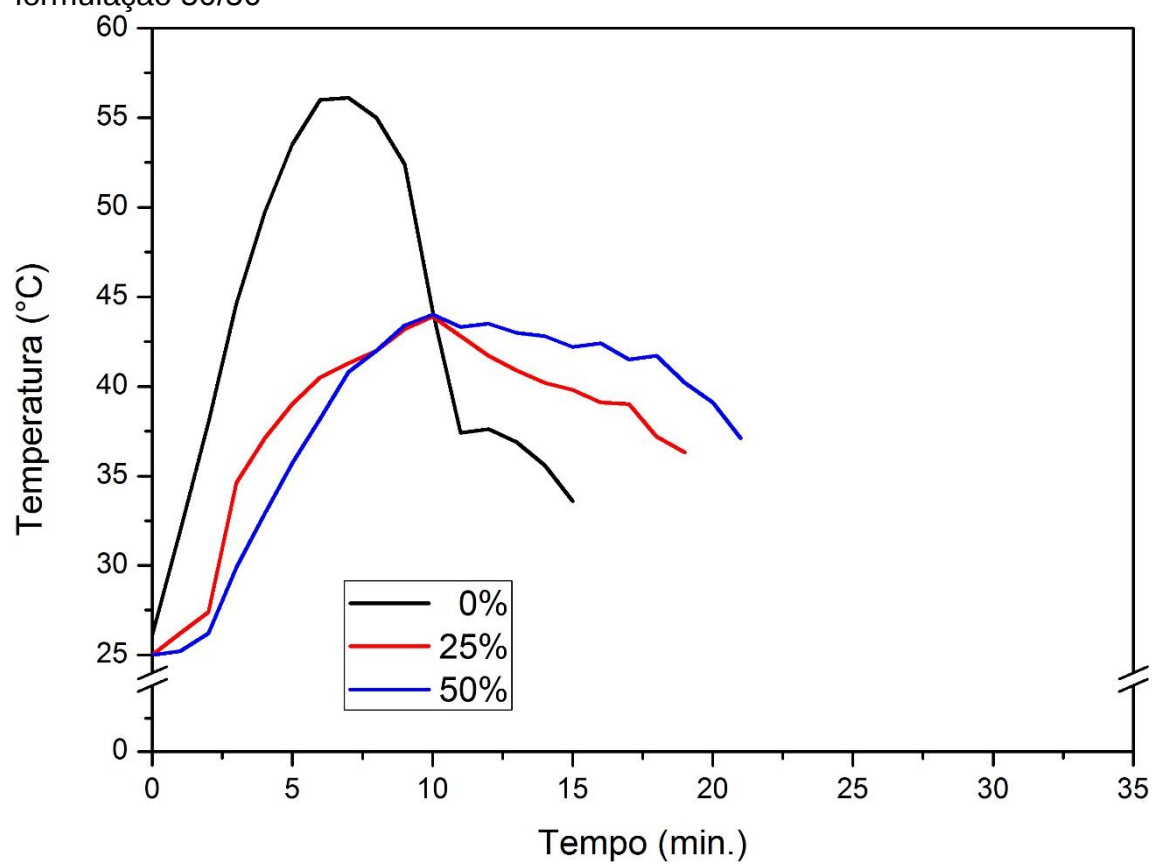
Gráfico 20 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 40/60



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

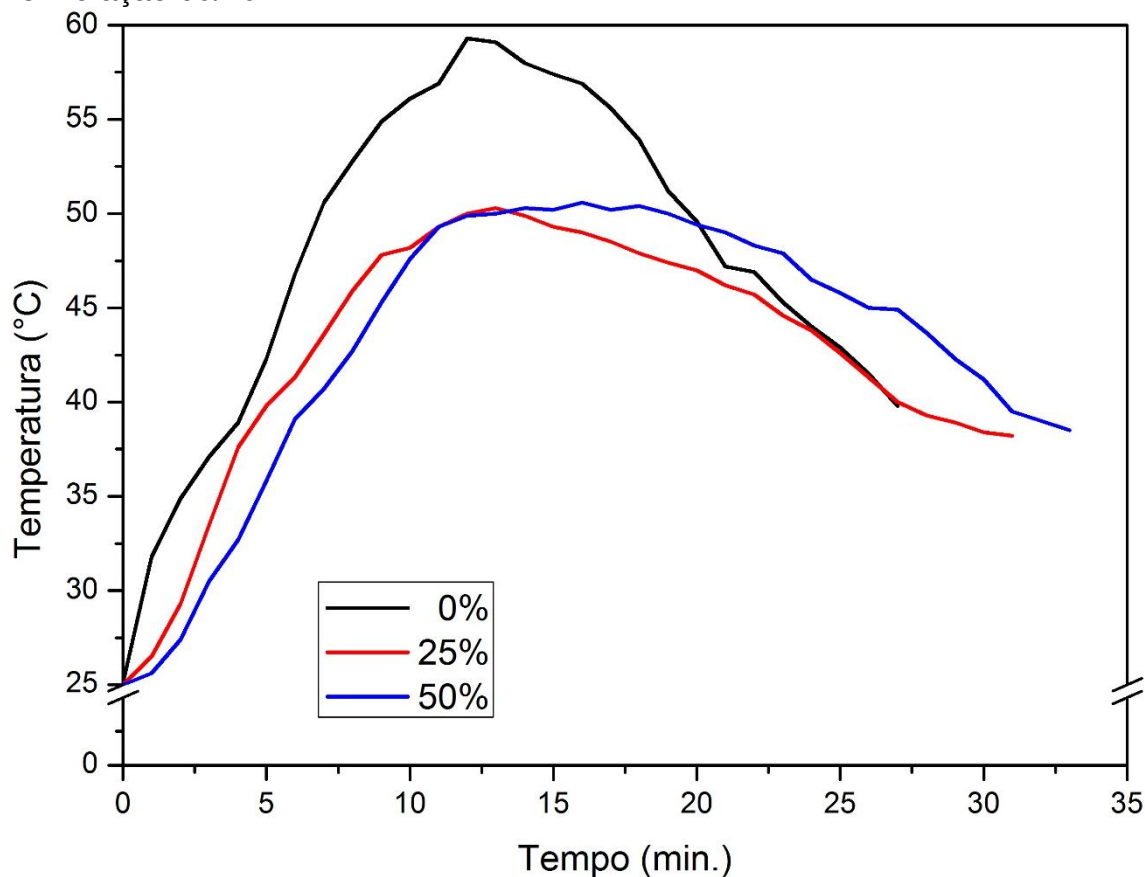
Gráfico 21 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 50/50



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 22 – Influência da adição de VB na evolução da temperatura para a formulação 60/40



As curvas apresentam os tempos médios de 3 fabricações.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Da mesma forma como ocorreu com o CaCO_3 , para todas as composições de PUMO os valores da temperatura com a incorporação do VB reduziram em relação a matriz polimérica sem carga.

Como esperado, e já observado na incorporação de CaCO_3 , a quantidade de calor gerada continuou a mesma e a massa do material aumentou, logo, a queda de temperatura é justificada.

A incorporação do VB também aumentou o tempo para manipulação e moldagem do CP para todas as composições, e conforme o percentual de incorporação de VB crescia, o tempo para atingir o estado de manipulação também aumentava.

Para auxiliar a comparação dos resultados da influência da adição de CaCO_3 e VB nas diferentes formulações, a tabela 15 apresenta as maiores temperaturas registradas ao longo do processo.

Tabela 15 – Maiores temperaturas registradas ao longo do processo de adição de diferentes teores de cargas cerâmicas

Formulações de PUMO	Carga Cerâmica	Percentuais (%)			
		0	25	50	75
40/60	CaCO ₃	52,0 °C	48,6 °C	48,9 °C	49,6 °C
	VB		43,6 °C	43,0 °C	-
50/50	CaCO ₃	56,1 °C	51,3 °C	51,2 °C	52,0 °C
	VB		43,9 °C	43,5 °C	-
60/40	CaCO ₃	59,3 °C	52,5 °C	51,6 °C	51,3 °C
	VB		50,3 °C	50,6 °C	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como já apontado anteriormente a incorporação das cargas cerâmicas ocasionou uma redução da temperatura em todas as formulações para todos os percentuais de adição de CaCO₃ e VB, sendo esta queda mais acentuada para o VB. Ocorreu uma redução média de cerca de 18% na temperatura para as adições de VB e de 9% para as adições de CaCO₃, mostrando que o VB aparentemente retarda o aquecimento da PUMO. A possível causa dessa diminuição pode ser atribuída a sua menor área superficial que acaba alterando a cinética química do sistema.

Diferentemente do esperado, a quantidade de material incorporado para as duas cargas cerâmicas, não exerce grande influência na temperatura. É provável que a relação líquido/sólido já atingida com 25% garanta a existência de líquido suficiente para recobrir totalmente as partículas cerâmicas e esta situação persista até teores da ordem de 75%.

5.7.3 Influência da carga cerâmica na resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados para as três formulações, 40/60, 50/50 e 60/40, com os três teores de CaCO₃, 25%, 50% e 75% e com os dois teores de VB, 25% e 50%.

Os resultados são apresentados na tabela 16, que mostra a resistência média à compressão e o desvio padrão para cada composição em função do teor de incorporação das cargas cerâmicas.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de resistência à compressão da matriz polimérica para diferentes adições de cargas cerâmicas

Formulações de PUMO	Carga Cerâmica	Percentuais (%)							
		0		25		50		75	
		$\bar{\sigma}_{Comp.}$	D.P.	$\bar{\sigma}_{Comp.}$	D.P.	$\bar{\sigma}_{Comp.}$	D.P.	$\bar{\sigma}_{Comp.}$	D.P.
40/60	CaCO ₃ VB	1,73	0,08	2,13	0,24	2,73	0,16	2,99	0,18
				6,52	1,27	11,86	0,74	-	-
50/50	CaCO ₃ VB	29,55	3,71	31,23	2,29	36,43	6,29	38,95	4,02
				37,08	2,79	58,87	4,99	-	-
60/40	CaCO ₃ VB	7,03	0,65	17,30	5,63	21,22	1,43	36,08	1,87
				27,66	3,89	41,86	2,90	-	-

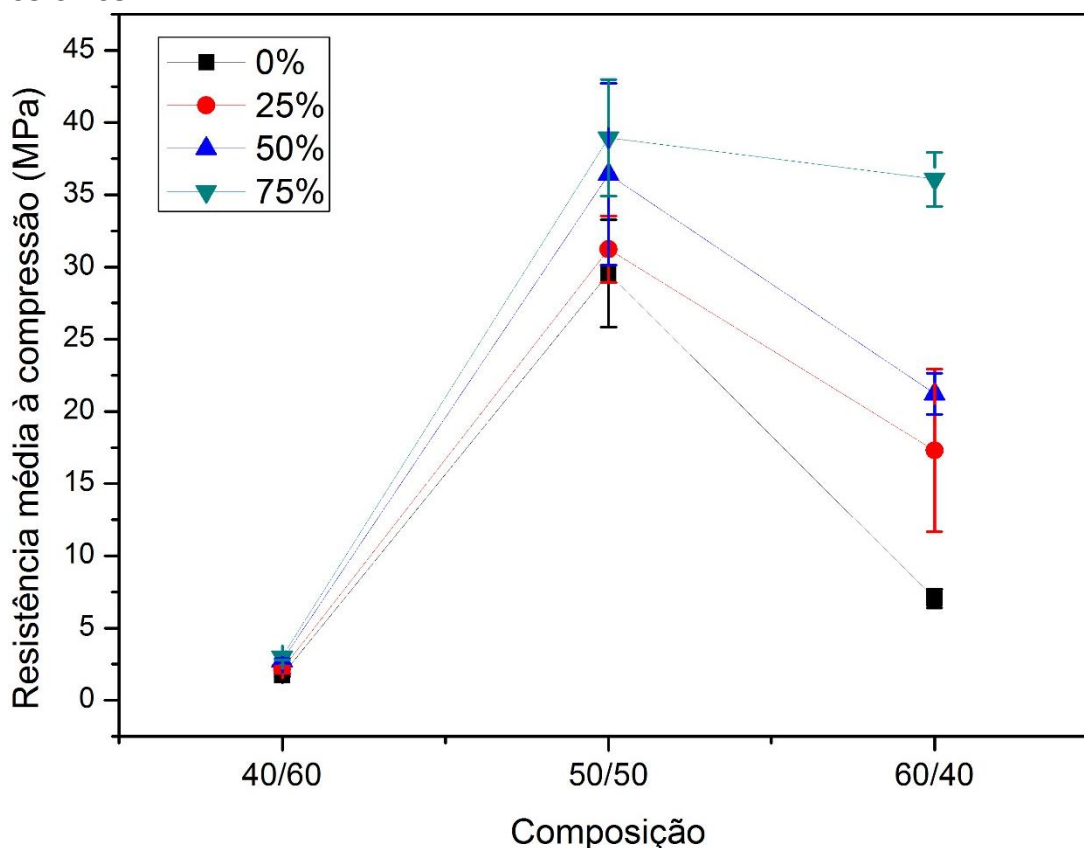
$\bar{\sigma}_{Comp.}$ = Tensão média de compressão.

D.P. = Desvio Padrão

Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico 23 apresenta os resultados da resistência à compressão para as três formulações e percentuais de adição de CaCO₃.

Gráfico 23 – Influência da adição de CaCO_3 na resistência mecânica à compressão para as 3 formulações estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos



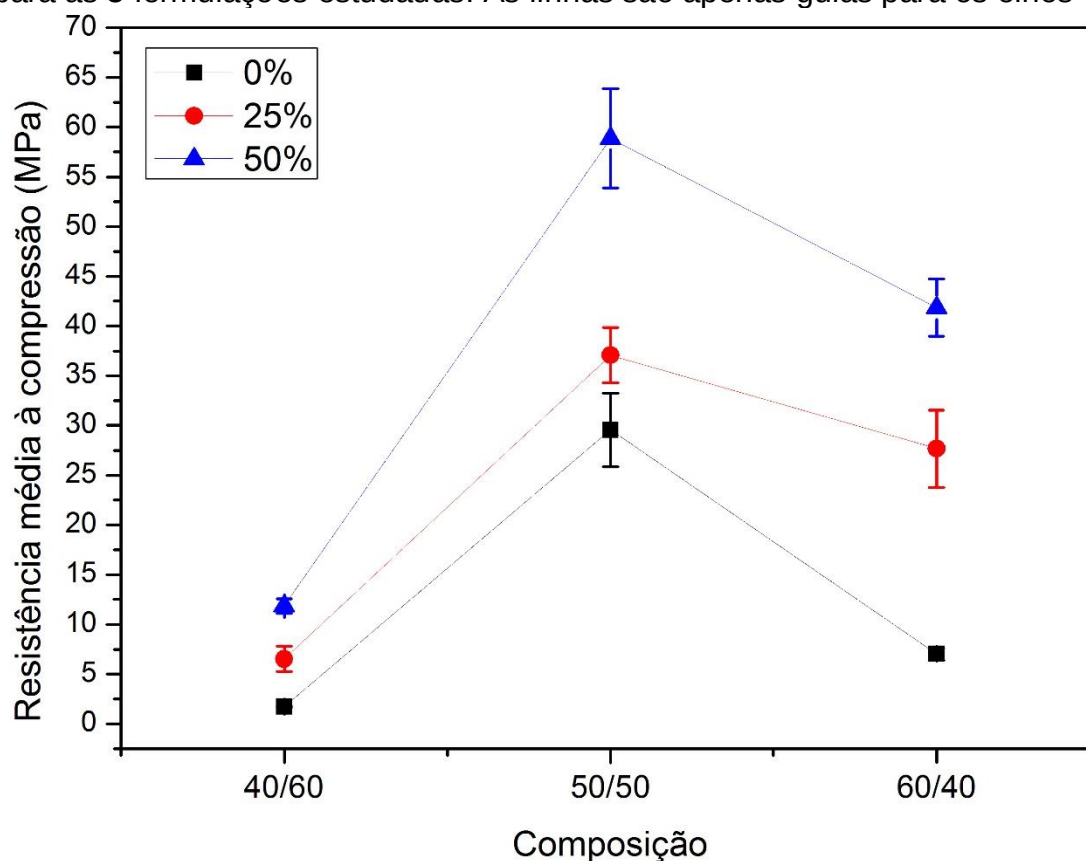
Quantidade de amostras por ponto: 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A incorporação de CaCO_3 promoveu o aumento da resistência à compressão para todas as composições estudadas. O maior resultado foi obtido para a combinação da formulação 50/50 + 75% de CaCO_3 com o valor de 38,95 MPa, entretanto a formulação 50/50 + 50% de CaCO_3 também apresentou um valor próximo de 36,43 MPa. Considerando o desvio padrão dos resultados, os valores podem ser considerados matematicamente iguais, contudo, a incorporação de CaCO_3 na dosagem de 75% apresenta uma certa dificuldade para a sua completa homogeneização na matriz polimérica. Por esta razão, aponta-se a composição 50/50 + 50% CaCO_3 como sendo a que obteve o melhor resultado em termos de resistência à compressão e fabricação, atingindo um incremento de cerca de 23% em relação ao resultado de 29,55 MPa para a matriz polimérica na composição 50/50 sem adição de carga cerâmica.

O gráfico 24 mostra os resultados da resistência à compressão para as três formulações e percentuais de adição de VB.

Gráfico 24 – Influência da adição de VB na resistência mecânica à compressão para as 3 formulações estudadas. As linhas são apenas guias para os olhos



Quantidade de amostras por ponto: 5

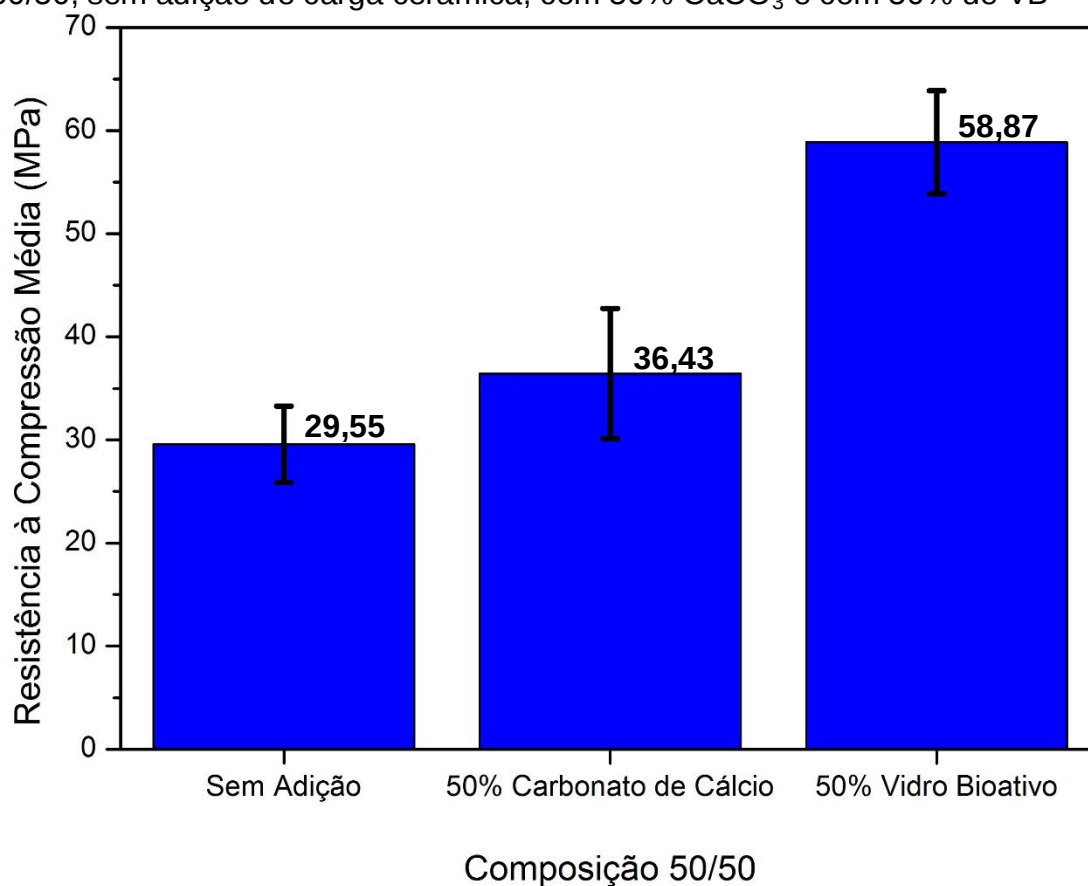
Fonte: Elaborado pelo autor.

A introdução do VB também ocasionou aumento na resistência à compressão média para todas as composições de PUMO estudadas. O melhor resultado foi obtido para a composição 50/50 + 50% de VB com o valor de 58,87 MPa, gerando um incremento aproximado de 100% sobre a resistência à compressão média para a composição 50/50 de PUMO sem adição de carga cerâmica, portanto, deixando claro, que o VB tem um grande potencial como carga cerâmica para fabricação de compósitos bioativos a base de PUMO, não apenas em relação ao seu comportamento biológico como já descrito por Candelório (2011), mas também para aplicações que necessitem de resistência mecânica, como por exemplo, placas, pinos e parafusos ortopédicos.

Realizando uma comparação direta entre os melhores resultados da matriz polimérica sem adição de cargas cerâmicas, com os melhores resultados obtidos para o CaCO_3 e VB, percebe-se claramente que o VB obteve o melhor desempenho como adição cerâmica.

O gráfico 25 apresenta um comparativo para os melhores resultados encontrados para a composição 50/50 sem carga e com 50% de adição das cargas cerâmicas.

Gráfico 25 – Comparativo dos melhores resultados obtidos para a composição 50/50, sem adição de carga cerâmica, com 50% CaCO_3 e com 50% de VB



Quantidade de amostras por ponto: 5

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico deixa ainda mais explícito o desempenho obtido com a adição de 50% de VB sobre a formulação 50/50 de PUMO, ficando próximo a 100% de incremento quando comparado a matriz polimérica sem adição de carga e cerca de 60% quando comparado com a adição de CaCO_3 para a mesma formulação de PUMO.

Este resultado demonstra que o compósito de PUMO + VB apresenta grande potencial para ser utilizado comercialmente como substituto ósseo viável ou material para confecção de insertos e dispositivos ortopédicos.

5.7.4 Influência da carga cerâmica na densidade aparente

Como demonstrado anteriormente, com o aumento da quantidade de MDI nas formulações de PUMO, ocorre um decréscimo na densidade aparente, ou seja, um aumento considerável na porosidade final do material. A tabela 17 apresenta os resultados para as três formulações estudadas, sem e com adição de diferentes percentuais de CaCO_3 e VB.

Tabela 17 – Densidade aparente média para as formulações e adições cerâmicas realizadas

Formulações de PUMO	Carga Cerâmica	Percentuais (%)							
		0		25		50		75	
		$\bar{\rho}_{ap.}$	D.P.	$\bar{\rho}_{ap.}$	D.P.	$\bar{\rho}_{ap.}$	D.P.	$\bar{\rho}_{ap.}$	D.P.
40/60	CaCO_3	0,87	0,01	0,85	0,02	0,91	0,02	1,22	0,03
	VB			1,02	0,02	1,34	0,03		-
50/50	CaCO_3	0,60	0,03	0,80	0,03	0,86	0,03	1,17	0,04
	VB			0,94	0,04	1,24	0,03	-	-
60/40	CaCO_3	0,31	0,02	0,51	0,01	0,58	0,02	1,10	0,02
	VB			0,60	0,03	0,66	0,02	-	-

$\bar{\rho}_{ap.}$ – Densidade aparente média

D.P. – Desvio Padrão

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme esperado, com o aumento da quantidade de MDI na mistura ocorreu uma diminuição na densidade aparente média das amostras. A incorporação de carga cerâmica ocasionou um aumento na densidade quando comparado às amostras sem adição de carga cerâmica.

Os resultados sugerem que a compatibilização do VB na matriz polimérica foi mais eficaz, pois os valores de densidade aparente média foram maiores para todas as formulações e adições quando comparado ao CaCO_3 . Candelório (2011) atribui essa maior compatibilização do VB à PUMO provavelmente à presença dos grupos de hidroxila no VB, capazes de formar pontes de hidrogênio com a poliuretana.

Essa maior interação e afinidade podem explicar a razão dos maiores valores de densidade aparente obtidos pelo VB quando comparado com a PUMO sem adição de carga e com CaCO_3 .

Esse resultado ajuda a corroborar o comportamento mecânico do compósito PUMO + VB, onde maiores densidades apontam menores porosidades, o que auxilia aumento da resistência a compressão do material.

6 CONCLUSÕES

Como demonstrado ao longo do trabalho, ficou claro que o objetivo geral foi atingido com sucesso, afinal, mesmo com as dificuldades encontradas, em especial, na obtenção dos precursores para fabricação da Poliuretana de Mamona, foi possível a descrição de uma rota viável para a fabricação de compósitos de PUMO e cargas cerâmicas (CaCO_3 e VB).

Para a realização do estudo foi necessário a fabricação dos precursores da PUMO na própria Universidade, e com a ajuda do grupo de materiais do DQI/UFMS, essa tarefa também foi cumprida satisfatoriamente, pois como demonstraram os espectros de absorção na região do infravermelho, foram encontrados as bandas características de grupos carbonila e hidroxila característicos para o polioliol (PEREIRA, 2010) e características de grupo isocianato e estiramentos das ligações C=O e N-H para o MDI (CLARO NETO, 1997) comprovando assim que os precursores da PUMO condizem com o encontrado na literatura.

Também através dos espectros de absorção na região do infravermelho foi possível encontrar, após a combinação do MDI e Polioliol, a presença de grupamentos uretânicos característicos da PUMO conforme descrito na literatura (CLARO NETO, 1997; CANGEMI, 2006; PEREIRA, 2010), comprovando assim que o material utilizado neste trabalho realmente é uma poliuretana de mamona.

Foi realizado um estudo para determinar a relação mais indicada para a combinação entre MDI e Polioliol para a obtenção da PUMO, obtendo-se 8 combinações viáveis com relação mássica de MDI/Polioliol de 0,54 a 1,86. Dentre estas, a que apresentou os melhores resultados foi a formulação com relação mássica de 1,0, sendo a combinação de 50% de MDI + 50% de Polioliol.

Verificou-se que, como esperado, com o aumento do teor de MDI na mistura a temperatura durante a cura também aumentava, registrando a maior temperatura, 59,3 °C, para a composição 60/40. Esse aumento de temperatura ocorre devido a maior presença de isocianato livre para reação.

O tempo de perda de adesividade é fundamental para o processamento da PUMO, afinal, representa o instante em que a massa polimérica pode ser manipulada e moldada.

O tempo de perda de adesividade apresenta uma curva tipo sino, com o vértice próximo a 15 min. para a composição 50/50. O maior tempo registrado ocorreu para a composição 60/40 com cerca de 27 min. Já a composição 35/65, no outro extremo das composições, marcou um tempo de 21 min.. Este resultado também indica que a PUMO pode eventualmente ser manipulada por tempo suficiente para permitir sua moldagem e utilização em um procedimento cirúrgico.

Como produto final das diferentes misturas entre MDI e Polioliol, foram obtidas diferentes PUMO, estas foram transformadas em CP com formato cilíndrico para permitir a determinação da resistência à compressão.

Verificou-se também que para todas as formulações estudadas, após 48h não ocorriam mais alterações nas propriedades mecânicas, indicando que as reações de polimerização já haviam cessado.

Os resultados demonstraram que com o aumento da quantidade de MDI na formulação, ocorre uma diminuição da densidade aparente média. Para a formulação 35/65 obteve-se valores de $0,88\text{g/cm}^3$, para formulação 50/50 valores de $0,60\text{g/cm}^3$ e para a formulação 60/40, valores de $0,31\text{g/cm}^3$. Essa diminuição na densidade aparente média pode ser explicada pela maior produção de gás carbônico em função da maior quantidade de MDI presente. Após os ensaios, a melhor resposta mecânica à compressão foi obtida para a formulação 50/50 com o valor de 29,55 MPa, esta composição já havia registrado o menor tempo de perda de adesividade (15 min.), indicando que esta combinação apresenta os melhores requisitos para a incorporação das cargas cerâmicas de CaCO_3 e vidro bioativo.

Para ambas as cargas cerâmicas verificou-se que com o aumento do percentual de adição, também ocorre um aumento no tempo de perda de adesividade, que pode ser explicado pela dificuldade que o material particulado exerce sobre as reações de polimerização. Os menores tempos registrados ocorreram para a formulação polimérica 50/50 e 25% de adição das cargas cerâmicas, sendo 15 min. para CaCO_3 e 17 min. para o VB. Os maiores tempos registrados ocorreram para a formulação polimérica 60/40 + 75% de CaCO_3 com 34 min. e de 33 min. para a formulação 60/40 + 50% de VB.

A adição de cargas cerâmicas também exerceu influência na temperatura, ocasionando uma redução desta com o aumento dos teores de incorporação. A menor temperatura registrada ocorreu para a composição 40/60 + 50% de VB com o valor de 43,0 °C, uma redução de cerca de 18% em relação a mesma formulação sem adição. O VB registrou menores temperatura quando comparado com o CaCO_3 , este comportamento pode ser explicado por sua menor área superficial e capacidade calorífica, o que acaba consumindo o calor liberado pelas reações de polimerização, reduzindo a temperatura geral do sistema.

Como demonstrado anteriormente, o melhor desempenho mecânico foi obtido para a formulação 50/50, e isto se manteve para as adições cerâmicas.

A formulação 50/50 + 75% de CaCO_3 obteve o valor médio de $38,95 \pm 4,02$ MPa, todavia, a dificuldade de incorporação deste teor é muito grande, o que dificulta o seu processamento. Por esta razão, a formulação 50/50 + 50% de CaCO_3 foi escolhida como tendo o melhor desempenho para esta carga cerâmica, pois além de apresentar resistência à compressão de $36,43 \pm 6,29$ MPa também possibilitou a incorporação da carga sem dificuldade.

Para a adição de VB o melhor desempenho também ocorreu para a formulação polimérica de 50/50 + 50% de VB, alcançando o valor médio de resistência à compressão de $58,87 \pm 4,99$ MPa, mostrando um incremento de cerca de 100% para a formulação sem adição de particulado cerâmico e cerca de 60% para o melhor resultado do CaCO_3 , apontando o VB como um material com grande potencial para utilização em componentes biológicos.

Para a densidade aparente também foi observado uma diminuição desta propriedade com o aumento da quantidade de MDI na mistura. A incorporação de carga cerâmica ocasionou um aumento na densidade quando comparado às amostras sem adição de carga cerâmica. Os resultados sugerem que a compatibilização do VB na matriz polimérica foi mais eficaz, pois os valores de densidade aparente média foram maiores para todas as formulações e adições quando comparado ao CaCO_3 .

Ao final deste trabalho conclui-se que a PUMO fabricada inteiramente na UFMS apresenta grande potencial, não deixando nada a desejar em relação as

descritas na literatura. É fato que ainda necessita de maiores estudos e adequações, mas seu potencial é indiscutível.

O VB apesar de já ser descrito na literatura como um material com grande potencial biológico e já ter sido estudado em combinação com PUMO, ainda não possuía nenhum estudo sobre sua influência na resistência à compressão quando associado à PUMO, e este trabalho demonstrou não apenas que sua associação é possível, mas que o compósito obtido apresentou um resultado superior ao CaCO_3 , já disponível para comercialização associado a PUMO e que as propriedades mecânicas são compatíveis com a utilização deste material como substituto ósseo.

O processo de fabricação, ou seja, a obtenção da rota adequada para a confecção dos CP, também foi peça chave para o controle e padronização dos resultados obtidos, afinal, sem este não seria possível a confecção dos CP para a realização dos ensaios deste trabalho.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A maioria dos trabalhos realizados com PUMO, assim como já discutido neste trabalho, citam dois caminhos principais para a sua obtenção: por meio do Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros – GQATP do Instituto de Química de São Carlos – USP, ou a partir da utilização de componentes do Bioósteo, um substitutivo ósseo natural, comercializado pela empresa Biomecânica que apresenta dois precursores da PUMO e CaCO_3 . Por esta razão, recomenda-se que um trabalho minucioso seja realizado na UFMS para discutir detalhadamente os procedimentos para a obtenção dos precursores da PUMO, verificando a influência de parâmetros como a temperatura, tempo e proporções de reagentes nas propriedades finais da poliuretana fabricada.

Não apenas a alteração dos parâmetros de processamento pode ser realizada, como também a alteração do óleo vegetal precursor do polioli. Esse estudo é viável e possível, pois como demonstrado, toda a infraestrutura necessária para esse desenvolvimento já é conhecida e disponível na UFMS. Neste sentido, recomenda-se também a utilização de frutos oleaginosos nativos do cerrado, ou então a utilização de outros óleos vegetais extraídos de folhas, caules e raízes.

Também é possível a utilização de outras cargas cerâmicas, e a determinação da influência de diferentes teores nas propriedades mecânicas dos compósitos formados. Nacer (2014) utilizou SiO_2 e BaTiO_3 encontrando respostas biológicas interessantes como o aumento do potencial osteogênico do implante, no entanto não descreveu a influência destas sobre o comportamento mecânico do compósito, fator muito relevante para o desenvolvimento de um produto e sua inserção no mercado.

Não apenas a composição química e quantidade das cargas cerâmicas incorporadas devem ser estudadas, mas também a forma e tamanho do particulado, pois estes interferem nas características mecânicas do material (VENHOVEN et al., 1996).

Levy Neto & Pardini (2006) demonstram que materiais com uma configuração geométrica de pequeno diâmetro (d) e grande comprimento (l), dimensões características de materiais fibrosos, apresentam o que é chamado

de elevada razão de aspecto (l/d), esta característica permite uma maior interação fibra/matriz, em função da área de contato interfacial, contribuindo assim para um melhor desempenho mecânico do compósito, ou seja, a utilização de materiais cerâmicos com as mesmas composições químicas já estudadas, mas no formato de fibras, pode ocasionar um grande aumento na resistência mecânica do compósito.

Recomenda-se ainda um estudo detalhado da influência da massa molecular das poliuretanas sintetizadas e sua influência na resistência mecânica do compósito formado.

Outro aspecto que também apresenta grande potencial é a confecção de pré-formas para aplicações biológicas. Com a pesquisa realizada neste trabalho foi possível compreender melhor a rota de processamento do compósito de PUMO e cargas cerâmicas, inclusive com a obtenção de algumas formas como apresentado na figura 52.

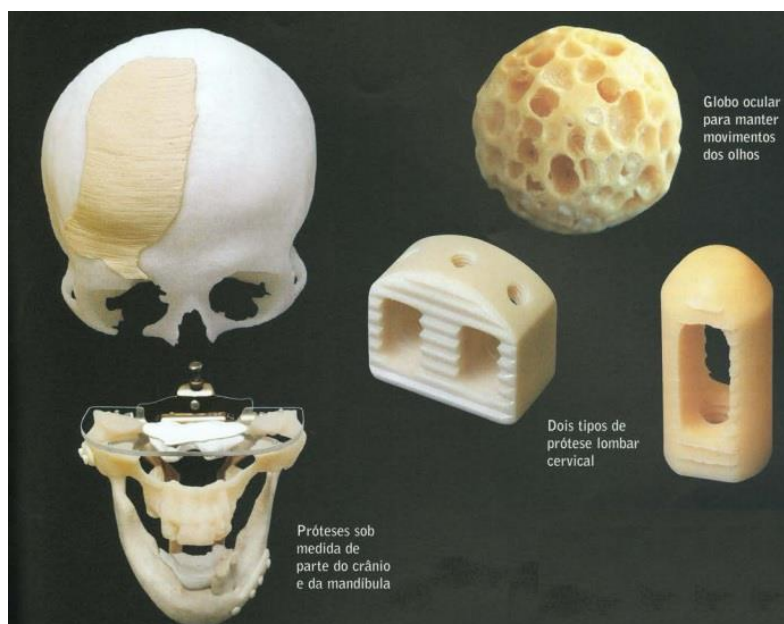
Figura 52 – Componentes confeccionados ao longo deste trabalho



Fonte: Arquivo pessoal.

Portanto, a manipulação do material pode evoluir muito como demonstrado por Ereno (2003), onde próteses a base de PUMO já foram confeccionadas e testadas em organismos vivos (figura 53). É possível realizar um estudo semelhante, mas confeccionando compósitos com diferentes cargas cerâmicas e utilizando a PUMO fabricada na própria UFMS.

Figura 53 – Exemplo de próteses de PUMO.



Fonte: Ereno, 2003.

Como demonstrado, é possível aliar ao material desenvolvido neste trabalho outras técnicas de fabricação para permitir a confecção das mais diversas formas, permitindo o material possa se adequar o local exato de implante ou substituição.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Abreu, M. F. M., Gobbi, R. G., Zenaide, M. R., Campos, G. C., Pereira, C. A. M., Pécora, J. R., Camanho, G. L., **Avaliação biomecânica do cimento ortopédico combinado com antibiótico e azul de metileno**. Acta Ortop. Bras. 2009; 17(3):162-166. Disponível em: <http://www.scielo.br/aob>, acesso em 13/03/2014;
- 2- Akcelrud, L., **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**, Barueri, SP, 1ª. Ed., Editora Manole Interesse Geral, 2007. ISBN 85-2041-561-X;
- 3- Alves, W. F., **Preparação e caracterização mecânica, térmica e elétrica de misturas de poliuretano derivado do óleo de mamona e poli (o-metoxianilina) para avaliação na aplicação como sensores para língua eletrônica**. 2010. 125 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010;
- 4- Andrade, Â. L., Domingues, R. Z., **Cerâmicas bioativas: estado da arte**. Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 100-104, Feb. 2006. Disponível em: goo.gl/WhmtR1, acesso em 14/10/2016;
- 5- Araújo, E. B. **Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia**. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325-329, Setembro, 1997;
- 6- Associação de Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO 5833:2004. Implantes para cirurgia – Cimentos de resina acrílica**. São Paulo: Associação de Brasileira de Normas Técnicas, 2004;
- 7- Azevedo, E. C., **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2009. 153 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009;
- 8- Barsoum, M. W., **Fundamentals of ceramics**. 1ª. ed., McGraw-Hill, U.S.A., 1997;
- 9- Bento, D. A., **Análise de resistência mecânica em implantes de osso: um enfoque numérico e experimental**. 2003. 158f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003;
- 10- Bellantone, M., Coleman, N. J., Hench, L. L., **Bacteriostatic action of a novel four-component bioactive glass**. Journal of Biomedical Materials Research. v.51, n.3, p. 484-490, 2000;
- 11- Biomecânica Indústria e Comércio de Produtos Ortopédicos Ltda. **Manual técnico – Bioósteo – Substituto ósseo natural**. Revisão 05, Biomecânica, 2013;

- 12- Callister, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002;
- 13- Candelório, P. D., **Avaliação de compósitos de poliuretana de mamona e vidros bioativos dopados, com e sem prata, como material protético**. 2011. 100 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2011;
- 14- Cangemi, J. M., Claro Neto, S., Chierice, G. O., Santos, A. M. ***Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy***. Polímeros [online]. 2006, vol.16, n.2, pp.129-135. ISSN 0104-1428;
- 15- Cangemi, J. M., **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2006. 163f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006;
- 16- Cimatti, B., **Desenvolvimento e caracterização de um cimento ósseo esponjoso para preenchimento de falhas ósseas. Análise morfométrica e ensaio mecânico**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012;
- 17- Claro Neto, S., **Caracterizações físico-químicas de um poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997;
- 18- Clupper, D. C., Hench, L. L., ***Bioactive response of Ag-doped tape cast Bioglass® 45S5 following heat treatment***. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. v.12, n.10, p. 917-921, 2001;
- 19- Cornell, C. N., Lane, J. M., **Current understanding of osteoconduction in bone regeneration**. *Clin. Orthop.*, n.355, p.267-273, 1998;
- 20- Costa, R. R. C., **Aplicabilidade de modelos constitutivos para analisar o comportamento mecânico de um biopolímero**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006;
- 21- Cowin, S. C., Van Buskirk, W. C., Ashman, R. B., ***Chapter 2 - Properties of bone***. In: Skalak, R., Chien, S., ***Handbook of Bioengineering***. New York, 1ª. Ed., McGraw-Hill, 1987. ISBN 0-0705-7783-8;
- 22- De Farias, R. F., Airoidi, C., **Síntese e reatividade de sílica lamelar**, *Química Nova*, v.23, p.88-93, 2000;

- 23- Del Carlo, R. J., Kawata, D., Vilorio, M. I. V., Oliveira, D. R., Silva, A. S., Marchesi, D. R., Galvão, S. R., Azevedo, P., Monteiro, B. S., **Polímero derivado de mamona acrescido de cálcio, associado ou não à medulaóssea autógena na reparação de falhas ósseas**. *Ciência Rural*, v. 33, n. 6, p. 1081-1088, 2003;
- 24- Emadi, R., Tavangarian, F., Esfahani, S. I. R., ***Biodegradable and bioactive properties of a novel bone scaffold coated with nanocrystalline bioactive glass for bone tissue engineering***. *Materials Letters* 64,1528–1531, 2010;
- 25- Enoch, J. M., ***A Mesolithic (Middle Stone Age!) Spanish artificial eye: please realize this technology is circa 7000-years-old***. *Hindsight*, Apr, 2009; 40(2):47-62, 2009;
- 26- Ereno, D., **Engenharia de materiais - próteses de mamona**. *Pesquisa Fapesp* nº 91, pág. 66-71, 2003;
- 27- Ferneda, A. B., **Estudo teórico-experimental do comportamento elastoplástico de poliuretano derivado do óleo de mamona (*ricinus communis*)**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006;
- 28- Filho, G. D. S., **Projeto e análise estrutural de haste femoral de implante de quadril em material compósito polimérico**. 2006. 89 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006;
- 29- Garay, A. C., **Efeito da adição de carbonato de cálcio em compósitos poliméricos moldados por RTM e RTM *light***. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010;
- 30- Garber, M., ***The Perfect, 3,000-Year-Old Toe: A Brief History of Prosthetic Limbs***. *Atlantic Monthly*, nov. 2013. Disponível em <https://goo.gl/GiqlpC>, acesso em 18/07/2016;
- 31- Goltzman, D., ***Interactions of PTH and PTHrP with the PTH/PTHrP receptor and with downstream signaling pathways: exceptions that provide the rules***. *J. Bone Miner. Res.* Vol. 14, pág. 173 – 177, 1999;
- 32- Greenspan, D. C., Zhong, J. P., La Torre, G. P., Booher, M., ***23rd Annual Meeting of the Society for Biomaterials***, New Orleans, EUA, 1997;
- 33- Guarino, V., Causa, F., Ambrosio, L., ***Bioactive scaffolds for bone and ligament tissue***. *Expert. Rev. Med. Dev.*, 4(3), 405–18. 2007;

- 34- Guo, X. E., *Mechanical Properties of Cortical Bone and Cancellous Bone Tissue*. In: Cowin, S. C., **Bone Mechanics Handbook**. Boca Raton, 2ª. Ed., CRC Press, 2000. ISBN 0-8493-9117-2;
- 35- Hatze, H., ***The meaning of the term 'biomechanics'***. *Journal of Biomechanics*, Volume 7, Issue 2, p. 189 – 190. 1974;
- 36- Hayes, W. C., *Chapter 15 – Bone Mechanics*. In: Schmid-Schönbein, G. W., Woo, S. L-Y., Zweifach, B. W., ***Frontiers in Biomechanics***. New York, 1ª. Ed., Springer-Verlag, 1986. ISBN 978-1-4612-9337-8;
- 37- Hench, L. L., ***Bioceramics: From Concept to clinic***, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n.7, p.1487-1510, 1991;
- 38- Hench, L. L., *Classes of Materials Used in Medicine. 2.6 Ceramics, glasses, and glass-ceramics*. In: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., ***Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine***. San Diego, 1ª. Ed., Academic Press, 1996. ISBN 0-12-582461;
- 39- Hench, L. L., ***Bioceramics***. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n.7, p. 1705–1728, 1998;
- 40- Hench, L. L., ***The story of Bioglass***. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* v.17, p. 967-978, 2006;
- 41- Hollinger, J. O., Battistone, G. C., ***Biodegradable bone repair materials: Synthetic polymers and ceramics***. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, n°. 207, p. 290 – 305, 1986;
- 42- Ignácio H., Mazzer, N., Barbieri, C. H., Chierici, G., ***Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para preencher defeitos ósseos diafisários segmentares do rádio: estudo experimental em coelhos***. *Revista Brasileira de Ortopedia*, 32(10):815-21, 1997;
- 43- Insaurrealde, E., ***Avaliação da resistência à tração e módulo de elasticidades após reparo ósseo de enxertos de osso bovino e polímero de mamona***. 2009. 89 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2009;
- 44- Jacques, J. W., Fagundes, D. J., de Figueiredo, A. S., Inouye, C. M., Scapulatempo, R. P., Sassioto, M. C. P., ***The role of the ricin polyurethane as substitute of the bone autogenous graft in rabbits***. *Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgias* v.31, n.4, p.236-241, 2004;
- 45- Junqueira, L. C., Carneiro, J. C., ***Histologia Básica***, Editora Guanabara Koogan S.A., 10º Ed., 2004;
- 46- Karageorgiou, V., Kaplan, D., ***Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis***, *Article Review, Biomaterials*, Volume 26, Issue 27, Pages 5474-5491, September, 2005;

- 47- Kharmandayan, P., **Estudo da interface de contato entre osso e implante de poliuretano com e sem carbonato de cálcio, empregando microscopia de luz e eletrônica de varredura em coelhos**. 1997. 175f. Tese (Doutorado) – Escola Paulista de Medicina, Universidade Federal de São Paulo. 1997;
- 48- Kohn, J., Abramson, S., Langer, R., In: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. L., **Biomaterials sciences an introduction to materials in medicine**. London: Elsevier, chapter 2, 2006;
- 49- Leite, F. A., **Desempenho térmico, mecânico e clínico de material à base de polímero derivado do óleo de mamona para confecção de órteses e comparação com outro material existente no mercado**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades Bioengenharia – Escola de Engenharia de São Carlos / Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto / Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007;
- 50- Lepparanta, O., Vaahtio, M., Peltola, T., Zhang, D., Hupa, L., Hupa, M., **Antibacterial effect of bioactive glasses on clinically important anaerobic bacteria in vitro**. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. v.19, n.2, p. 547-551, 2008;
- 51- Levy Neto, F., Pardini, L. C., **Compósitos Estruturais. Ciência e Tecnologia**. São Paulo, 1ª. ed., Ed. Edgard Blücher, 2006. ISBN 8521203977;
- 52- Lima, A. F. M., Rahal, S. C., Muller, S. S., Correa, M. C. E., Padovani, C. R., **Propriedades mecânicas do cimento ósseo e da poliuretana de mamona com e sem catalisador**. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 60(5), pág. 1061-1068, 2008;
- 53- Li, R., Clark, A. E., Hench, L. L., **An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing**. *J. Appl. Biomat.* v.2, p. 231,1991;
- 54- Li, Y., Luo, X., Hu, S., **Bio-Based Polyols and Polyurethanes**. Springer, London, 2015. ISBN 978-3-319-21539-6;
- 55- Lopes, R. V. V., Loureiro, N. P. D., Pezzin, A. P. T., Gomes, A. C. M., Resck, I. S., Sales, M. J. A., **Synthesis of polyols and polyurethanes from vegetable oils–kinetic and characterization**. *Journal of Polymer Research*, 20:238, September, 2013. doi:10.1007/s10965-013-0238-x;
- 56- Maquet, V., Boccaccini, A. R., Pravata, L., Notingher, I., Jerome, R., **Porous poly([alpha]-hydroxyacid)/Bioglass® composite scaffolds for bone tissue engineering**. *Journal of Biomaterials*, 2004;
- 57- Mark, H. F.; Bikales, N.; Overberger, G. C., Menges, G., **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Jonh Wiley & Sons; (eds) 2ed., New York, vol. 13, 243-303, 1988;

- 58- R. B., Burr, D. B., Sharkey, N. A. ***Skeletal Tissue Mechanics***. New York, 1ª. Ed., Springer-Verlag, 1998. ISBN 978-1-4419-3128-3;
- 59- Martins, O. P., **Síntese, caracterização e avaliação da atividade antibacteriana de vidros bioativos obtidos por sol-gel no sistema Si:Ca:P, dopados com prata e triclosan**. 2010. 144 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2010;
- 60- Mendes, R., **Estudo experimental comparativo dos cimentos ósseos nacionais**. 2006. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2006;
- 61- Moreira, R. C., **Avaliação da resistência mecânica à compressão axial da poliuretana de mamona e quitosana associada a cimento de fosfato de cálcio no preenchimento de falhas ósseas do terceiro metacarpiano de equinos**. 2014. 119 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Clínica Cirúrgica Veterinária da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014;
- 62- Mozafari, M., Moztarzadeh, F., Tahriri, M., ***Investigation of the physico-chemical reactivity of a mesoporous bioactive SiO₂–CaO–P₂O₅ glass in simulated body fluid***. *Journal of Non-Crystalline Solids* n°. 356, 1470–1478, 2010;
- 63- Nacer, R. S., **Influência do acréscimo de diferentes concentrações de nanopartículas de titanato de bário (BaTiO₃) e dióxido de silício (SiO₂) sobre a biocompatibilidade e potencial osteogênico do polímero de mamona**. 2014. 123 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014;
- 64- Nóbrega, F. S., **Avaliação da interação biológica entre polímero de poliuretana de mamona acrescido de carbonato de cálcio e tecido ósseo**. 2014. 157 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Clínica Cirúrgica Veterinária da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014;
- 65- Ohara G. H., Kojima, K. E., Rossi, J. C., Telles, M., Soares, T. V. C., Salomão, C., **Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantada intra - óssea e intra - articular em coelhos**. *Acta Ortop. Bras.* 1995; 3(2):62-8, 1995;
- 66- Oliveira, A. A. R., **Síntese e caracterização de Espumas Híbridas Vidro Bioativo/PVA para Aplicação em Engenharia de Tecidos**. 2007. 133 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007;

- 67- Oliveira, L. S. A. F., Oliveira, C. S., Machado, A. P. L., Rosa, F. P., **Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras**. Revista de Ciências médicas e Biológicas, 2010. 9(Supl.1): p. 37 – 44. Disponível em: goo.gl/szDXZB, acesso em 10/10/2016;
- 68- Penghua, Y., Jinqing, W., Sheng, L., Junfei, O., Ziqiang, L., Shengrong, Y., **“Green” synthesis of highly ordered mesoporous bioactive glass using acetic anhydride as the catalyst**, *Journal of Non-Crystalline Solids* n°. 356,1514–1518, 2010;
- 69- Pereira, M. M., Clark, A. E., Hench, L. L., **Calcium phosphate formation on sol-gel-derived bioactive glasses in vitro**. J. Mater. Synth. Process. V.2, p.189, 1994;
- 70- Pereira, P. H. L., **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010;
- 71- Radin, S., Ducheyne, P., Reicin, K. E., Lee, M. H., **23rd Annual Meeting of the Society for Biomaterials**, New Orleans, EUA, 1997;
- 72- Radominski, S. C., Pinto-Neto, A. M., Marinho, R. M., Costa-Paiva, L. H. S., Pereira, F. A. S., Urbanetz, A. A., Ferrari, A. E. M., Baracat, E. C., **Osteoporose em mulheres na pós-menopausa**. Revista Brasileira de Reumatologia, v. 44, n. 6, p. 426-434. 2004;
- 73- Ratner, B. D., *Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor*. In: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. San Diego, 1^a. Ed., Academic Press, 1996. ISBN 0-12-582461, 1996;
- 74- Reed, J. S., **Principles of ceramics processing**. 2^o. ed., Wiley, New York, 1995;
- 75- Rezwan, K., Chen, Q. Z., Blaker, J. J., Boccaccini, A. R., **Biodegradable and bioactiveporous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering**. Biomaterials, vol. 27, pág. 3413 – 3434, 2006;
- 76- Richerson, D. W., **Modern ceramic engineering – Properties, processing and use in design**. 2^o. ed., Marcel Dekker, New York, 1992;
- 77- Rizzolo, R. C., Madeira, M. C., **Anatomia facial com fundamentos de anatomia geral**. 5^a ed. Editora Sarvier, São Paulo, 2015;
- 78- Schepers, E. J. G., De Clercq, M., Ducheyne, P., **Bioactive glass particulate material as a filler for born lesions**. J. Oral Rehabil. 18: 439-452, 1991;

- 79- Silva, R. V., **Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 f. Tese (Doutorado) – Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003;
- 80- Souza, M. C. A., **Caracterização e modificação de poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de órteses**. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades Bioengenharia – Escola de Engenharia de São Carlos / Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto / Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014;
- 81- Souza, S. A., **Ensaio mecânicos de Materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo, 5ª. Ed., Editora Edgard Blücher, 1982. ISBN 8521200129, 1982;
- 82- Strnad, Z., Strnad, J., Povysil, C., Urban, K., ***Effect of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on the osteoconductivity of commercially pure titanium implants***. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 15, n. 4, p. 483-490, 2000;
- 83- Sykaras, N., Iacopino, A. M., Marker, V.A., Triplett, R. G., Woody, R. D., ***Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review***, *The International journal of oral & maxillofacial implants*. v.15, n.5, p. 675-690, 2000;
- 84- Szmukler-Moncler, S., Davarpanah, M., Bernard, J.-P., Jakubowicz-Kohen, B., Khoury, P. M., Resposta dos tecidos duros e moles ao implante. In: Davarpanah, M., Szmukler-Moncler, S., Jakubowicz-Kohen, B., Martinez, H. **Manual de Implantodontia Clínica: Conceitos, Protocolos e Inovações**. São Paulo, 2ª. Ed., Artmed, 2013. ISBN 978-2-84361-119-3;
- 85- Van de Graaf, G. M. M. **Avaliação da resistência mecânica à compressão axial da poliuretana de mamona com carbonato de cálcio e de quitosana com fosfato de cálcio**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Clínica Cirúrgica Veterinária da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012;
- 86- Van Eeden, S. P., Ripamonti, U., ***Bone differentiation in porous hydroxyapatite in baboons is regulated by the geometry of the substratum: implications for reconstructive craniofacial surgery***. *Plast. Reconstr. Surg.*, v.93, n.4, p.959-966, 1994;
- 87- Vargas, L. F. P., **Preparação e caracterização de vidros bioativos contendo prata e triclosan**. 2016. 48 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.
- 88- Vilar, W. D., **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro, 2ª. Ed., Vilar Consultoria Técnica, 1999;

- 89- Venhoven, B. A., de Gee, A. J., Werner, A., Davidson, C. L., ***Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites.*** *Biomaterials*, 17(7): p. 735-40, 1996;
- 90- Visser, S. A., Hergenrother, R. W., Cooper, S. L., *Classes of Materials Used in Medicine*. 2.3 Polymers. In: Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., ***Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine***. San Diego, 1^a. Ed., Academic Press, 1996. ISBN 0-12-582461;
- 91- White, E., Shors, E. C., ***Biomaterial aspects of interpore 200 porous hydroxyapatite.*** *Dent. Clin. North. Am.*, v.30, n.1, p.49-67, 1986;
- 92- Williams, D. F., ***Definitions on Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conferente of the European Society for Biomaterials.*** Chester, England, March 3 to 5, 1986, Vol. 4, Elsevier, New York, 1997;
- 93- Williams, D. F., ***Dictionary of Biomaterials***, Liverpool University Press, 1999;
- 94- Wilson, N. D., "Bonding of Soft Tissues to Bioglass®", in: ***Handbook of Bioactive Ceramics vol. 1: Bioactive Galsses and Glass-Ceramics***, edited by T. Yamamuro, L.L. Hench and J. Wilson, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990;
- 95- Xynos, I. D., Edgar, A. J., Buttery, L. D. K., Hench, L. L., Polak, M., ***Gene-expression profiling of human osteoblasts following treatment with the ionic products of Bioglass 45S5 dissolution.*** *J Biomed. Mater. Res.* 55, pág.151–157, 2001;
- 96- Yang, S., Leong, K., Du, Z., Chua, C., ***The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part I. traditional factors.*** *Tissue Eng.*, 7(6):679–89. 2006;