

3.03.99 - Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

### **EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO NA SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS SILOXANO-P(MMA-CO-HEMA) PARA A PREPARAÇÃO DE BIOVIDROS**

Suely Moraes Alves<sup>1\*</sup>, Victor Hugo Vitorino Sarmiento<sup>2</sup>

1. Estudante de IC UFS, Licenciatura em Química-UFS

2. Pesquisador UFS-Departamento de Química/ Orientador

#### **Resumo:**

Os híbridos orgânico-inorgânicos são uma nova classe de materiais, e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais. Neste trabalho, híbridos à base de sílica (fase inorgânica) e o copolímero de pMMA e pHEMA formando Siloxano-p(MMA-co-HEMA) com adição de 0.2 mol de cloreto de cálcio (CC) foram preparados pelo método sol gel. As propriedades estruturais e térmicas foram estudadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TG), respectivamente e ensaios de taxa de degradação foram realizadas. A partir dos resultados verificou-se que quantidade de cálcio utilizada na síntese não influenciou na estrutura final, entretanto aumentou a estabilidade térmica do material e ainda apresentou baixas taxas de degradação quando comparadas ao híbrido sem cálcio.

**Palavras-chave:** Materiais; orgânicos-inorgânicos; híbridos.

**Apoio financeiro:** Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

#### **Introdução:**

O aumento da longevidade da população mundial, vem caracterizando o século XXI, segundo dados dos órgãos da saúde. Como consequência a uma alimentação mais saudável, medicamentos mais eficientes, e outros fatores. Através da longevidade, constata-se um crescimento no número de pessoas portadoras de doenças ósseas. Além disso, a sociedade moderna é caracterizada por acidentes de trabalho e de trânsito, o que, consequentemente, tem aumentado o número de pessoas com a estrutura óssea comprometida. Deste modo, cresce à procura de materiais que possam substituir de forma apropriada a estrutura óssea danificada [1].

Os materiais metálicos são os mais utilizados para restauração óssea, por possuir excelentes propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão. Apesar das vantagens, esses materiais não interagem satisfatoriamente com o tecido ósseo, podendo ocasionar rejeições e reações alérgicas [1]. Assim, surge a procura por novos materiais que possuam propriedades bioativas e resistência mecânica para aplicações biomédicas. Dentre esses materiais se encontram as biocerâmicas e os biovidros [2].

Os biovidros possuem propriedades que caracterizam a biocompatibilidade, reintegração e capacidade de ligação com o tecido hospedeiro [1,3]. No entanto, um dos principais obstáculos para a aplicação de biovidros no reparo ósseo são as suas baixas propriedades mecânicas, se tornando frágeis e pouco resistentes. Para resolver esses problemas associados às estruturas, os biovidros são compatibilizados com materiais que possuam boas propriedades mecânicas, como é o caso de componentes orgânicos. A união de componentes inorgânicos (biovidros) e orgânicos formam os chamados materiais híbridos [4].

Os materiais híbridos orgânicos e inorgânicos quando otimizados possuem uma larga faixa de aplicações [5,6]. Estes podem ser preparados pelo método sol-gel, que utiliza reações de hidrólise e condensação a baixas temperaturas, fornecendo um material homogêneo com propriedades diferenciadas [6].

Polímeros como poli(metacrilato de metila), PMMA, podem melhorar as propriedades mecânicas de biovidros e quando associados a hidrogéis biocompatíveis como poli(metacrilato de hidroxietila), PHEMA, podem formar biovidros com propriedades inéditas.

Para favorecer a capacidade de biocompatibilidade e a ligação ao tecido hospedeiro no corpo, a adição de cálcio faz-se necessário, pois promove a formação de uma camada ativa de hidroxiapatita o que melhora a interface entre o tecido. Desta forma, estudar a influência da adição de cálcio na síntese de materiais híbridos para a preparação de biovidros é de fundamental importância para otimização das propriedades destes materiais [7].

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição de cálcio em materiais híbridos Siloxano – p(MMA-co-HEMA) para a preparação de biovidros.

#### **Metodologia:**

A síntese dos híbridos se deu em duas etapas: a primeira etapa consistiu na síntese do copolímero p(MMA-co-HEMA) juntamente com o metacrilóxiopropil-trimetoxilano (MPTS) como agente compatibilizante entre a fase orgânica e inorgânica. Para isto preparou-se 20mL da mistura MPTS, MMA e HEMA com peróxido de benzoíla (BPO) como agente iniciador em um balão de três bocas ligado ao condensador para refluxo. As razões molares utilizadas foram de MPTS:MMA:HEMA:BPO de 0,1:0,5:0,5:0,01. Os componentes foram

misturados sob agitação, até a total homogeneização. A solução resultante foi colocada na estufa em temperatura constante (40°C) por vinte e quatro horas.

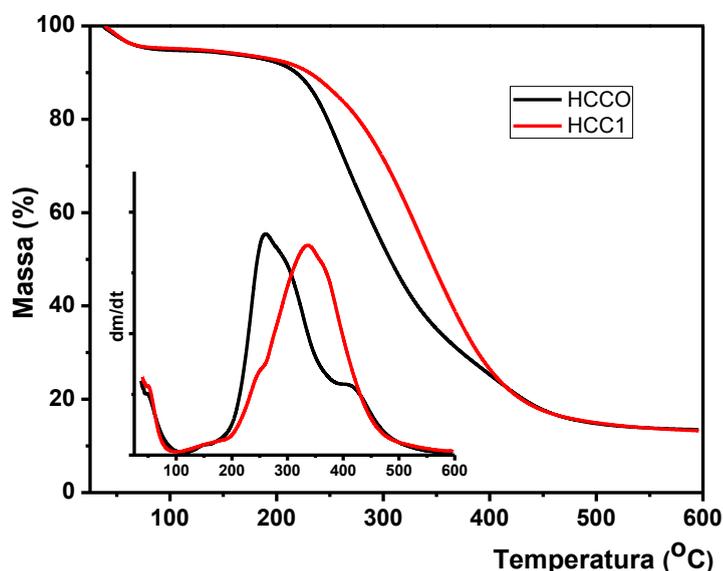
A segunda etapa consistiu na adição do copolímero resultante a fase inorgânica (tetraetoxiortosilicato, TEOS, água acidificada com HCl e cloreto de cálcio, CC) em uma razão (em volume) de copolímero e fase inorgânica de 60:40. Na preparação da fase inorgânica utilizou-se 5mL da mistura TEOS, H<sub>2</sub>O, HCl e CC em uma razão molar de TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl:CC de 1:8:0,01:0,2. Esta fase foi misturada com 20mL da solução do copolímero, e a solução resultante foi levada para agitação até a total homogeneização. A solução homogênea foi armazenada em frascos do tipo eppendorf e levados estufa em temperatura constante (60°C), durante seis horas até total gelificação. O gel foi seco formando um xerogel e macerado até a formação de um pó fino. As amostras sem e com CC foram nomeadas, respectivamente, de HCC0 e HCC1.

A influência da adição de cálcio na nanoestrutura e nas propriedades térmicas dos materiais híbridos (na forma de pó) foi estudada utilizando, respectivamente, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Para as medidas de FTIR foi realizada a técnica de pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) utilizando o módulo de transmitância, e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As curvas TG foram obtidas utilizando 10 mg de amostra com aquecimento sob atmosfera inerte de argônio, no intervalo compreendido entre a temperatura de 25 e 600 °C, com razão de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Para avaliar a taxa de degradação, mediu-se a variação da massa das amostras na forma de monolito (sólida) imersas em água destilada à temperatura ambiente. As amostras foram removidas em diferentes tempos de imersão, secas em papel filtro e pesadas novamente. A medida foi feita em triplicata.

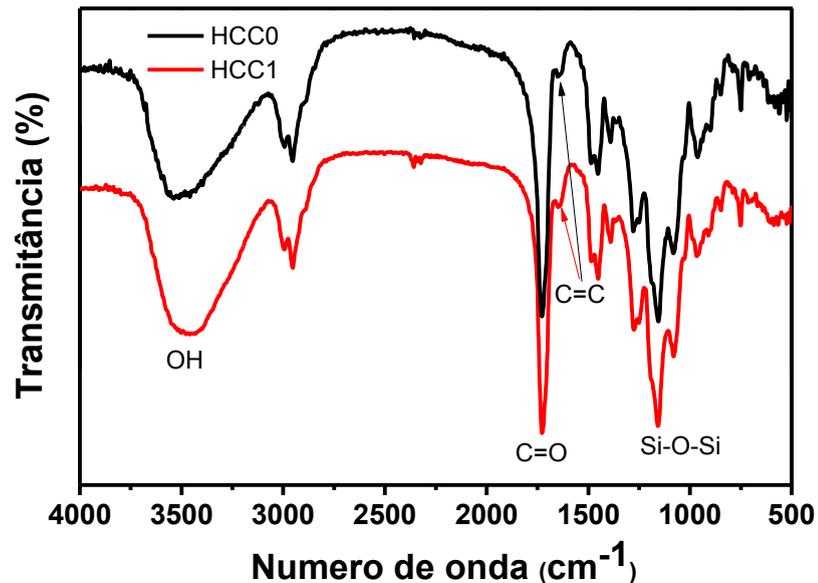
### Resultados e Discussão:

As curvas TG e DTG (inserida) para os materiais híbridos Siloxano-p(MMA-co-PHEMA) sem (HCC0) e com (HCC1) adição de cloreto de cálcio são apresentadas na Figura 4. Pode-se observar uma primeira etapa de perda de massa até 100 °C atribuída a água adsorvida. Para os híbridos sem cloreto (HCC0), a temperatura máxima de degradação ocorre aproximadamente em 263 °C o que pode ser atribuída à despolimerização das cadeias principais do co-polímero. A adição de cálcio (HCC1) promoveu um deslocamento da temperatura máxima para 338 °C indicando que a adição influenciou na estabilidade térmica evitando a cisão das cadeias poliméricas em temperaturas inferiores à 300 °C. Pode-se observar ainda que não só a etapa inicial de perda (intervalo até aproximadamente 200 °C), mas também o resíduo final (aproximadamente 14 % de massa) são idênticas para as ambas as amostras, o que confirma o efeito do cálcio na parte polimérica do híbrido.



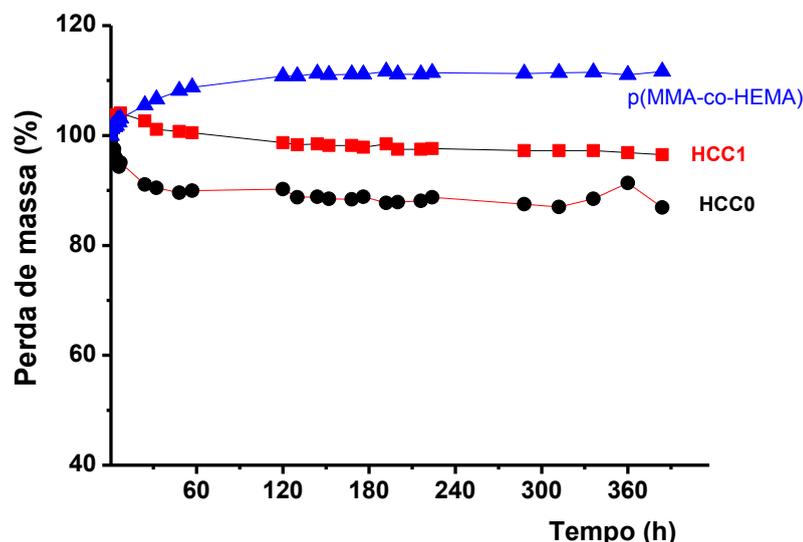
**Figura 1:** Curvas TG e DTG (inserida) de materiais híbridos Siloxano-p(MMA-co-PHEMA) sem (HCC0) e com (HCC1) adição de cloreto de cálcio. Fonte: Próprio autor

Para verificar a influência da adição do cálcio na nanoestrutura dos materiais híbridos, medidas de FTIR foram realizadas e os espectros são apresentados na Figura 2. Pode-se observar em ambos os espectros, a presença das principais bandas atribuídas às vibrações dos grupos OH em aproximadamente 3500 cm<sup>-1</sup>, e em 1725 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, para os grupos carbonila (C=O) e C=C, este último indicando a presença de grupos não polimerizados. A presença da banda em 1070 cm<sup>-1</sup> atribuído a vibração de Si-O-Si confirmando a formação da fase Siloxano. Comparando os espectros, não é verificado algum efeito da adição de cálcio, pois não há deslocamento e nem formação de novas bandas. Estes resultados indicam que a quantidade utilizada de cálcio inserida na matriz híbrida não influencia na sua estrutura.



**Figura 2:** Espectros de FTIR de materiais híbridos Siloxano-p(MMA-co-PHEMA) sem (HCC0) e com (HCC1) adição de cloreto de cálcio. Fonte: Próprio autor

Para que um material possa atuar como um bom biovidro, além de apresentar boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, é importante que sua degradação não ocorra antes da regeneração do tecido. A degradação pode levar a efeitos adversos, desde tensões locais até perda do implante. A taxa de degradação do copolímero de pMMA com pHEMA, e dos materiais híbridos sem (HCC0) e com (HCC1) cálcio foram obtidas por mais de 360 h e o perfil é apresentado na Figura 3. Pode-se observar que o copolímero não apresentou degradação enquanto os híbridos apresentaram uma pequena perda de massa entre 4 e 15%. Os híbridos sem cálcio apresentaram maior taxa de degradação quando comparada com o híbrido com cálcio. Este resultado mostra que o híbrido Siloxano-p(MMA-co-HEMA) preparado com cálcio tem baixas taxas de degradação no período estudado, o que o torna um promissor material a ser utilizado como um biovidro. Estudos posteriores serão necessários para verificar as taxas de degradação em meio fisiológico simulado e com intervalos de tempo maiores, além de estudos de atividade biológica.



**Figura 3:** Perfis de degradação dos materiais híbridos sem (HCC0) e com (HCC1) cálcio comparado com o copolímero p(MMA-co-HEMA) com aproximadamente 390 h. Próprio autor.

### Conclusões:

Materiais híbridos Siloxano-p(MMA-co-HEMA) foram preparados pelo método sol-gel com e sem presença de cálcio visando uma futura aplicação como biovidros de forma a favorecer a biocompatibilidade e a interação material-tecido hospedeiro. A quantidade de cálcio utilizada na síntese não influenciou na estrutura final, entretanto aumentou a estabilidade térmica do material e ainda apresentou baixas taxas de degradação

quando comparadas ao híbrido sem este componente. Apesar de não ter realizados ensaios de atividade biológica, o sistema é promissor considerando as características estruturais aqui apresentadas.

### Referências bibliográficas

1. FEDERMAN, S. R. et al. Avaliação da biocompatibilidade do compósito aço/filme bioativo SiO<sub>2</sub>-CaO para aplicação biomédica. **Cerâmica**, São Paulo, n. 55, 2009.
2. GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants- A review. **Progress in Materials Science**, p. 397-425, 2009.
3. UCHINO, T. et al. Synthesis of Bioactive HEMA–MPS–CaCl<sub>2</sub> Hybrid Gels: Effects of Catalysts in the Sol–Gel Processing on Mechanical Properties and in vitro Hydroxyapatite Formation in a Simulated Body Fluid. **Journal of Biomaterials Applications**, Los Angeles, v. 23, p. 519- 532, Maio 2009.
4. RAVARIAN, R. et al. Nanoscale Chemical Interaction Enhances the Physical Properties of Bioglass Composites. **AcsNano**, v. 7, 2013. ISSN 8469-8483.
5. BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais Híbridos À Base de Sílica Obtidos pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009.
6. JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
7. VALLIANT, E. M.; JONES, J. R. Softening bioactive glass for bone regeneration: sol–gel hybrid materials. **Soft Matter**, 2011, 7, 5083-5095