

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DAIANE CRISTINA SCHMITZ

**COMPORTAMENTO DE BIOCOMPATIBILIDADE DE FILMES DE POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) PREVIAMENTE TRATADOS COM UV-ASSISTIDO  
NA PRESENÇA DE FLUIDOS CORPORAIS**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DAIANE CRISTINA SCHMITZ

**COMPORTAMENTO DE BIOCOMPATIBILIDADE DE FILMES DE  
POLY(BUTYLENES ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE) PREVIAMENTE  
TRATADOS COM UV-ASSISTIDO NA PRESENÇA DE FLUIDOS CORPORAIS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à  
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do  
Curso de Química Industrial, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Química  
Industrial.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel  
Orientador

Porto Alegre, 2016

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus amados pais por proporcionarem condições para que eu pudesse me dedicar aos estudos, mesmo quando não o fiz e por entender quando não pude estar presente. Especialmente à minha mãe por todo o amor, as horas de conversa, desabafos, incentivo constante e por acreditar em mim do início ao fim.

Aos meus amigos que durante as crises me consolaram, me animaram e me aguentaram por alguns (ou todos) esses anos de faculdade: Anike, Janine, Sabrina, Inayá, Mariana e Rodrigo.

À Gabriela que me ajudou no infravermelho, correções, na confusão mental e em vários momentos de dificuldade.

Ao professor Daniel por ter aceitado me orientar e me proporcionado a experiência que tanto desejei de trabalhar no LAFOS.

Aos colegas do laboratório que me auxiliaram quando estava perdida e possibilitaram a realização desse trabalho, à Gabriela Lando e especialmente ao Matheus que me dedicaram horas, desde preparações, análises, até conversas e cafés.

Ao Luciano, que ficou do meu lado quando me desesperei, me incentivava a acreditar em mim, ser uma pessoa melhor, que me tranquiliza e auxilia sempre que preciso, inclusive nas traduções.

## RESUMO

No presente trabalho filmes do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) foram irradiados com luz ultravioleta (UV) e presença de atmosfera de gás  $O_2$  para que fossem funcionalizados. Após o tratamento, as amostras foram imersas em solução que simula fluidos corporais (SBF) em banho termostático sob  $36,5\text{ }^\circ\text{C}$  para simular as condições fisiológicas do corpo humano. Análises de ângulo de contato com água (WCA), perfilometria óptica, espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram utilizadas para fins de caracterizar as amostras de polímero funcionalizadas e após a imersão em SBF. As amostras tratadas com UV apresentaram diminuição no WCA, indicando que suas características hidrofílicas foram acentuadas. Através da análise por perfilometria óptica foi notado que as amostras apresentaram decréscimo da rugosidade ( $R_q$ ) com o tempo de irradiação UV na presença de  $O_{2(g)}$ . Após a imersão em SBF as amostras também apresentaram diminuição no  $R_q$ , acreditando-se ser devido ao depósito de hidroxiapatita em sua superfície. Através da análise de MEV pode-se perceber a precipitação de cristais na superfície do material e com a análise de EDS foi obtida uma composição semiquantitativa dos elementos presentes nestes cristais. Concluiu-se que houve precipitação de hidroxiapatita na superfície dos filmes poliméricos, comprovando sua bioatividade e que esta característica aumenta com o tempo de exposição dos filmes à irradiação UV em atmosfera de  $O_{2(g)}$ , devido à funcionalização com a inserção de grupos polares na sua superfície.

Palavras-chaves: poli-butileno adipato co-tereftalato, UV, superfície, fluidos corporais, hidroxiapatita

## ABSTRACT

In the present work, films of the polymer poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) were irradiated with ultraviolet light (UV) and presence of O<sub>2</sub> gas atmosphere in order to be functionalized. After the treatment, the samples were immersed in a solution of simulating body fluids (SBF) in a thermostatic bath set to 36,5 °C, in order to simulate the physiological conditions of the human body. Analysis of water contact angle (WCA), optical profilometry, infrared spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (MEV) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were utilized in order to characterize the functionalized polymer samples and after the immersion in SBF. The samples treated with UV showed a decrease in the WCA, indicating that their hydrophilic characteristics were accentuated. Through the analysis by optical profilometry it was noticed that after the SBF immersion the samples had a decrease in roughness (Rq) with the time of UV irradiation in the presence of O<sub>2(g)</sub>. After immersion in SBF samples also showed a decrease in Rq, believed to be due to deposition of hydroxyapatite on its surface. Through the MEV analysis can be noticed the precipitation of crystals on the surface of the material and with the EDS analysis it was obtained a semiquantitative analysis of the elements present in the crystals. It was concluded that there was precipitation of hydroxyapatite on the surface of the polymer films, proving its bioactivity and that this characteristic increases with the time of exposure of the films to the UV irradiation in atmosphere of O<sub>2(g)</sub>, due to the functionalization with the insertion of polar groups on their surface.

Keywords: poly-butylene adipate-co-terephthalate, UV, surface, body fluids, hydroxyapatite

## LISTA DE ABREVIATURAS

FTIR-ATR – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo de Refletância Total Atenuada

HA – Hidroxiapatita

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PBAT – Poli(butileno adipato co-tereftalato)

Rq – Rugosidade quadrática média

SBF – Fluido corporal simulado

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

UV – Ultravioleta

WCA – Ângulo de contato com água

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Reações Norrish I e Norrish II para o PBAT.....	14
<b>FIGURA 2:</b> Estrutura do PBAT e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T), ácido adípico (A).....	16
<b>FIGURA 3:</b> Estrutura cristalina da apatita.....	18
<b>FIGURA 4:</b> Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.....	23
<b>Figura 5:</b> Distâncias de pico e de vale e representação da linha média para um dado comprimento de avaliação.....	24
<b>FIGURA 6:</b> Ângulo de contato com água de amostras de PBAT sem tratamento e tratadas com radiação UV em presença de $O_{2(g)}$ nos tempos 15, 45, 60 e 120 minutos.....	27
<b>FIGURA 7:</b> Variação da rugosidade quadrática das amostras de PBAT sem tratamento e após irradiação UV em presença de $O_{2(g)}$ por 60 e 120 minutos.....	28
<b>FIGURA 8:</b> Variação da rugosidade quadrática das amostras de PBAT sem tratamento, com 60 e 120 min de tratamento UV na presença de $O_{2(g)}$ e após a imersão em SBF durante 15 e 30 dias.....	28
<b>FIGURA 9:</b> Espectro de FTIR-ATR das amostras de PBAT após irradiação UV na presença de $O_{2(g)}$ e 30 dias de imersão em SBF.....	30
<b>FIGURA 10:</b> Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT sem tratamento UV.....	31
<b>FIGURA 10:</b> Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT após 60 minutos de irradiação UV em presença de $O_{2(g)}$ .....	32
<b>FIGURA 11:</b> Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT após 120 minutos de irradiação UV em presença de $O_{2(g)}$ .....	33
<b>FIGURA 12:</b> Imagem de EDS da amostra de PBAT sem tratamento UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elementar percentual.....	34
<b>FIGURA 13:</b> Imagem de EDS da amostra de PBAT após 60 minutos de irradiação UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elementar percentual.....	34
<b>FIGURA 14:</b> Imagem de EDS da amostra de PBAT após 60 minutos de irradiação UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elementar percentual.....	34

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Relação molar Ca/P das fases de apatita.....	17
<b>TABELA 2:</b> Quantidade dos reagentes e ordem para preparo de 1000 mL de SBF.....	22
<b>TABELA 3:</b> Precificação através de pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise de 120 minutos.....	36
<b>TABELA 3:</b> Precificação através de pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise em escala industrial.....	36

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>11</b>
2.1 Modificação Superficial de Superfícies .....	11
2.2 Tratamento com Luz Ultravioleta.....	13
2.3 Polímeros Biodegradáveis em Medicina Regenerativa.....	15
2.4 Poli(butileno adipato co-tereftalato).....	16
2.5 Fluido Corporal Simulado.....	17
<b>3. SITUAÇÃO ATUAL</b> .....	<b>18</b>
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
4.1 Objetivo Geral.....	19
4.2 Objetivos Específicos.....	19
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	<b>20</b>
<b>6. METODOLOGIA</b> .....	<b>20</b>
6.1 Produção Dos Filmes.....	20
6.2 Irradiação UV.....	21
6.3 Imersão.....	21
6.4 Caracterização Superficial dos Filmes.....	22
6.4.1 Ângulo De Contato Com Água.....	22
6.4.2 Perfilometria Óptica.....	23
6.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	23
6.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
6.4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.....	24
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
7.1. Caracterização das Superfícies.....	25
7.1.1. Ângulo de Contato com Água.....	25
7.1.2 Perfilometria Óptica.....	26
7.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	27
7.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
7.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.....	32
<b>8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL</b> .....	<b>34</b>
8.1. Análise de Custo.....	34
<b>9. CONCLUSÕES</b> .....	<b>35</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>36</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos tem sido cada vez mais utilizados em diferentes áreas e aplicações, devido às excelentes propriedades, com custo muitas vezes inferior a outros materiais. Alguns polímeros têm recebido atenção nos últimos anos devido às propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade que apresentam.

A modificação superficial de alguns polímeros possibilita que os materiais preservem suas características estruturais e possam apresentar novas interações com outros meios. A escolha da técnica de modificação superficial é de grande relevância, pois as limitações estabelecidas pelo método irão influenciar de forma direta nas diferentes propriedades do produto final, pensando-se em um futuro uso industrial e seus devidos custos de produção.

Uma boa alternativa para modificar a superfície do material é o tratamento com radiação UV-assistido na presença de uma atmosfera reativa. O experimento é simples, eficiente e o produto apresenta boa homogeneidade e grande aplicabilidade. A técnica é capaz de modificar uma ampla gama de polímeros naturais e sintéticos, sendo que, em muitos casos, as modificações realizadas permanecem por longos períodos de tempo.

Para aplicação desta modificação o polímero sintético biodegradável utilizado foi o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), com o intuito de introduzir grupos polares na superfície desse material para avaliação da possibilidade de novos estudos dos mesmos na utilização como biomateriais, através da modificação superficial com radiação eletromagnética com presença de oxigênio (O<sub>2</sub>).

Os polímeros biodegradáveis como o PBAT estão sendo implementados em diversas áreas como em engenharia de tecidos e medicina regenerativa. Para estas aplicações, o material deve obedecer ao tempo de permanência no organismo, onde o tempo de degradação do material deve ser igual ou superior ao tempo de regeneração do tecido. Para análise da biocompatibilidade nesta aplicação, foram utilizadas soluções que simulam fluidos corporais (SBF) de forma que o comportamento do material fosse avaliado nessas condições. A superfície de um material exposto a solução SBF *in vitro* fornece uma indicação se o material é bioativo através da precipitação da hidroxiapatita (HA) na sua superfície.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. Modificação Superficial de Polímeros

A superfície do material é uma propriedade importante para aplicação bem-sucedida do mesmo, sendo que a parte mais externa da superfície do sólido que irá interagir física e quimicamente com o ambiente no qual ele está inserido. A estrutura e os grupos funcionais presentes na superfície normalmente são diferentes daqueles no interior do material.

Para alcançar materiais com as propriedades superficiais desejadas para aplicações específicas, a superfície dos sólidos pode ser modificada por uma grande variedade de técnicas de tratamento. A modificação superficial possui várias vantagens, como não precisar alterar o interior do material para alcançar um desejado desempenho da superfície, melhorando as propriedades da superfície sem afetar as propriedades do interior e em vários casos reduzir os custos, já que a modificação química está restrita a superfície do sólido.

Usando as tecnologias de tratamento, diferentes superfícies poliméricas podem ser modificadas a atingir diversos objetivos, como: aumento da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade; introdução de grupos funcionais na superfície; modificação da energia livre superficial; introdução de ligações cruzadas superficiais; modificação da morfologia superficial aumentando ou diminuindo a rugosidade; remoção das camadas de fronteira ou contaminantes; aumento da eficiência de separação em membranas; aumento da condutividade elétrica superficial; prevenção ou diminuição da taxa de corrosão; diminuição da fricção (WEIBEL, 2011).

Segundo GUILLET (1985), alguns fatores devem ser considerados para que se escolha a técnica apropriada para a modificação superficial do material estudado:

- Para que a modificação da superfície permaneça ao longo do tempo é necessária a criação de ligações covalentes;
- A espessura modificada deve ser a menor possível para que não haja alterações nas propriedades mecânicas do material;
- Deve-se controlar os grupos funcionais que estão sendo enxertados na superfície do material, apesar de que muitos não são diferenciados no momento da funcionalização;

- Devem ser levados em consideração a homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade e custo dos processos aplicados, para que haja possibilidade de aplicação.

Ao longo dos anos de estudo da modificação superficial foram desenvolvidas algumas técnicas com resultados muito positivos, contudo algumas não estão livres de limitações que alteram o produto final. (VORONIN, 2006).

O tratamento com plasma (CHAN *et al.*, 1996) baseia-se na formação de partículas ionizadas que, em contato com uma superfície, irá promover a formação de radicais, podendo ser estes os grupamentos ativos a serem enxertadas na superfície ou, se expostas em presença de gases ou monômeros, viabilizam a formação de ligações covalentes entre a superfície estudada e o enxerto (PETHRICK, 1993; VORONIN *et al.*, 2006). Não há como controlar com precisão as ligações químicas formadas por esta técnica, apesar do seu alto controle experimental oferecido, o que resulta em um baixo controle da química superficial final. O tratamento com descarga em corona ou plasma à pressão atmosférica (BLYTHE *et al.*, 1978), segue o mesmo princípio da técnica com plasma, com a diferença de ocorrer em temperatura e pressão ambientes, sendo assim, devido à contaminação do material estudado pelas espécies gasosas presentes no ambiente durante a descarga não permite o controle dos grupos enxertados na superfície. O enxerto por meio químico (CHOI *et al.*, 2004) utiliza compostos químicos para promover a introdução de grupos específicos na superfície polimérica. A grande vantagem desta técnica é a escolha do monômero ser enxertado na superfície, proporcionando maior controle na introdução destes e promoção de ligações covalentes, porém como a técnica se dá pela interface polímero/reagente (sólido/líquido), pode ocorrer a plastificação da matriz polimérica, assim como contaminações pelo uso de solventes (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

## **2.2. Tratamento com Luz Ultravioleta (UV)**

A técnica tem como princípio a excitação eletrônica dos grupos cromóforos, induzindo o rompimento de ligações, gerando radicais livres que, na presença de um composto ou monômero reativo, formam ligações covalentes para que possam ser enxertados então novos grupos funcionais na superfície dos materiais (CHEN, 2008). Assim como na enxertia por meio químico, os processos de modificação ocorrem na

interface entre o polímero e o reagente, que no caso é gasoso, eliminando problemas como a plastificação e evitando a contaminação da superfície do material. Para que esse tipo de modificação ocorra, alguns critérios importantes devem ser atendidos pelos polímeros e reagentes escolhidos para a realização do tratamento.

O polímero deve apresentar em sua estrutura molecular, no mínimo, um grupo fotorreativo, ou seja, um sítio na molécula que, ao interagir com fótons de radiação, seja ativado (excitação, rearranjo, ejeção de elétrons, rompimento de ligação) promovendo um estado metaestável, que em contato com o grupo a ser enxertado, poderá formar uma ligação química. Caso o polímero não possua nenhum grupo fotorreativo, a espécie a ser enxertada deve contê-lo e caso ambos não possuam grupos fotorreativos, devem ser utilizados compostos fotossensibilizadores ou fotoiniciadores para que essas espécies reativas sejam então geradas (CARDOSO, 2012).

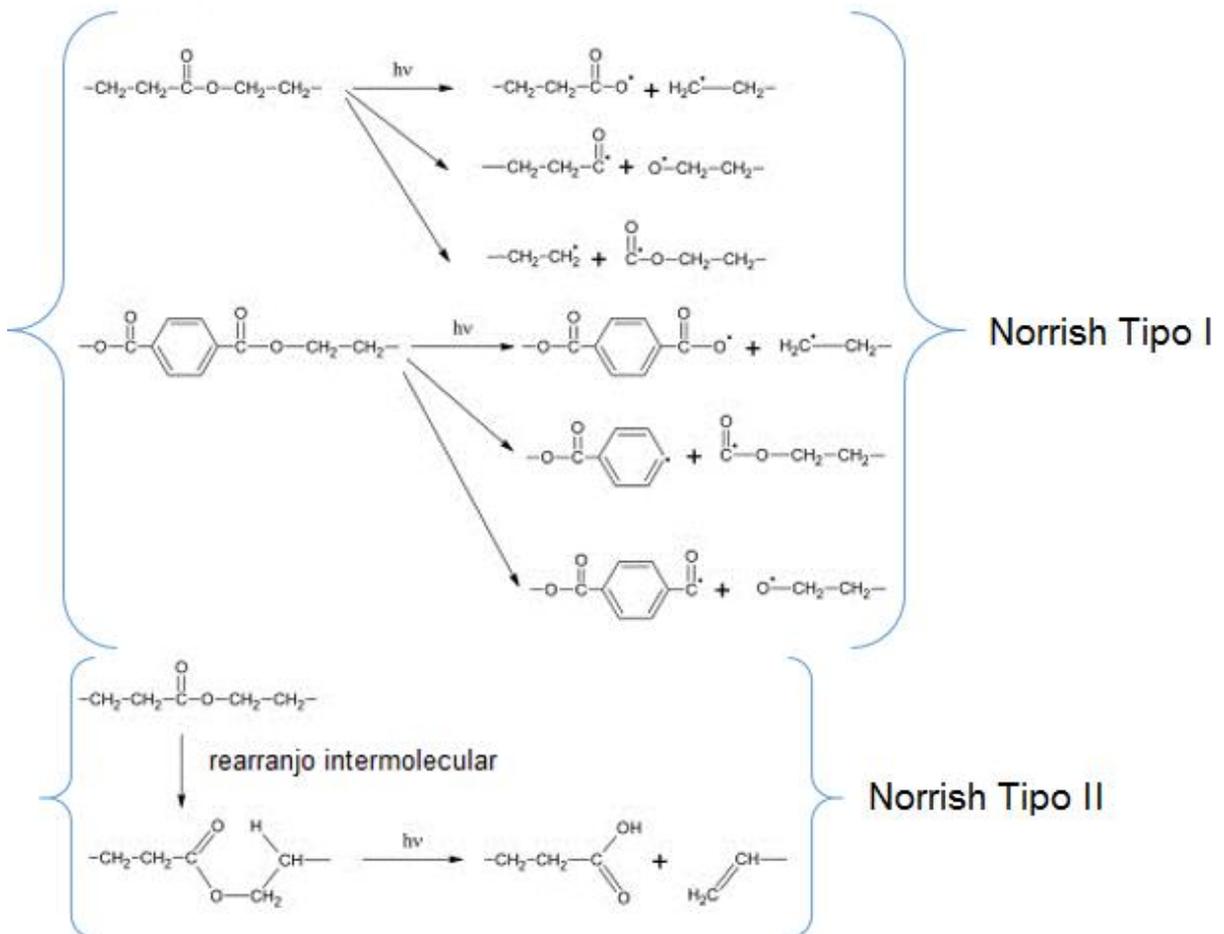
Os fotoiniciadores absorvem a luz UV e convertem-na em energia química. É este o processo que permite a formação dos radicais livres que inicializam o processo de polimerização dos monômeros. Já os fotossensibilizadores passam a um estado energético superior ao receber radiação e antes de voltar ao estado fundamental transferem a energia a outra espécie que pode ser a cadeia polimérica ou para o monômero, originando, desta forma, radicais que ficando na superfície permitem mudar a química superficial (ULBRICHT, 2009).

A disponibilidade de variadas fontes de radiação e o controle do fluxo de energia das mesmas faz com que o ajuste dos parâmetros da reação, como a velocidade de iniciação e propagação e a extensão das modificações, seja alcançado (GOPAL, 2007). Os processos são geralmente realizados a temperatura ambiente e não há utilização de solventes poluentes ou com grande grau de toxicidade. O elevado grau de pureza e homogeneidade do produto final e a simplicidade experimental, com considerável economia de recursos e energia, são algumas das vantagens oferecidas pela técnica. A grande desvantagem da técnica é o tempo de irradiação (de minutos até horas, dependendo da potência da fonte) que é considerado grande em relação ao tratamento com plasma (VORONIN, 2006).

Os mecanismos de quebra de cadeia ao irradiar com luz UV compostos carbonílicos de ésteres são bem conhecidos fotoquimicamente. Existem dois tipos principais de reações ao ativar grupamentos carbonílicos: “Norrish tipo I” e “Norrish tipo II”. Estes mecanismos promovem a quebra da cadeia, onde o segundo envolve

um intermediário de seis membros e a abstração de um átomo de hidrogênio intramolecular. Estas reações são observadas na irradiação do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com UV conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Reações Norrish I e Norrish II para o PBAT.



Fonte: Adaptado de KIJCHAVENGKUL *et al*, 2010.

### 2.3 Polímeros Biodegradáveis em Medicina Regenerativa

Alguns polímeros estão recebendo atenção especial na área da medicina regenerativa, pois oferecem inúmeras alternativas no desenvolvimento de novos materiais com diferentes propriedades, principalmente devido as suas características, dentre elas biodegradabilidade e biocompatibilidade (MARTINO *et al*, 2012).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem: naturais ou sintéticos. Apesar de os naturais apresentarem a possibilidade de melhor biocompatibilidade permitindo que o reconhecimento celular ocorra de forma mais

adequada, são inferiores aos sintéticos em relação as propriedades mecânicas, que ainda limitam seu uso, além de que a baixa disponibilidade produtiva aumenta os custos do material.

Os polímeros biodegradáveis sintéticos geralmente apresentam características hidrofóbicas na superfície e dessa forma são incapazes de estabelecer, na maioria dos casos, ligações favoráveis com a célula. No entanto, apresentam a forma e a taxa de degradação facilmente modificáveis, além de boa resistência mecânica, sendo produzidos em larga escala por diversas empresas (ARMENTANO *et al*, 2010). Com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais podem ser realizadas então modificações superficiais para melhor adequá-lo à futura aplicação. A modificação por radiação UV, preserva propriedades importantes do restante da matriz, mas adiciona outras características como propriedades mecânicas apropriadas, número de poros e características arquitetônicas adequadas para a aplicação (HUTMACHER, 2001).

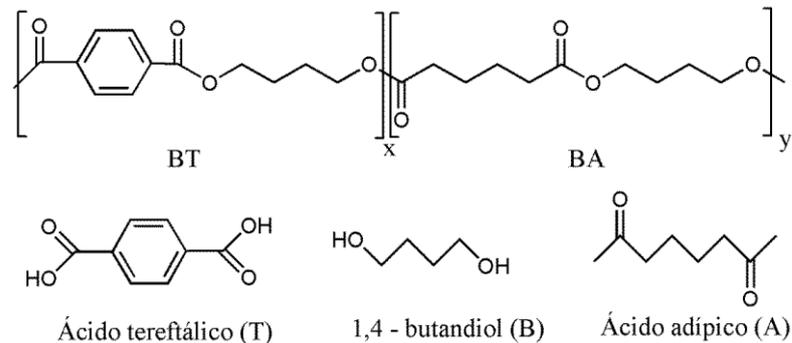
Estes materiais quando aplicados devem obedecer ao tempo de permanência no organismo, onde o tempo de degradação do suporte deve ser superior ao tempo de regeneração do tecido, além de serem responsáveis por facilitar as interações mecânicas e celulares (FURTH, 2007)

#### **2.4. Poli(butileno adipato co-tereftalato)**

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é comercializado pela BASF com o nome comercial de Ecoflex® é um copoliéster alifático-aromático derivado do 1,4 butanodiol, ácido adípico e dimetiltereftalato (DMT), em alguns casos é introduzida uma unidade de diisocianato no comprimento da cadeia (KHEMANI *et al.*, 2003; BASF, 2009). É considerado um copoliéster biodegradável, sua estrutura química está representada pela Figura 2.

Este polímero está disponível para o mercado desde a década de 90. Devido as suas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas, o PBAT pode ser processado da mesma maneira que os plásticos convencionais e, dentre suas possíveis utilizações, podendo ser citadas a extrusão de filmes, chapas, monofilamentos, sopro, termoformação a vácuo, injeção e colaminação com papel (GAMA, 2014).

Figura 2: Estrutura do PBAT e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T), ácido adípico (A).



Fonte: BELMONTE, 2015.

Os valores de ponto de fusão variam na faixa de 110 a 120°C, a temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ) é igual a -30 °C e a resistência à tensão de 35/44 N/mm<sup>2</sup>. É considerado um plástico compostável e é usado na obtenção de películas de revestimento bem como de filmes respiráveis para o setor de higiene. (BASF, 2016).

## 2.5. Fluido Corporal Simulado

Em 1991 foi proposto que o requisito essencial para um material artificial implantado se ligar ao osso do corpo é a formação de apatita, e que essa formação pode ser reproduzida em um fluido corporal simulado (SBF) (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

O SBF é uma solução metaestável supersaturada contendo íons cálcio e fosfato que apresenta concentrações de íons inorgânicos similares às do fluido extracelular humano (plasma humano), mantida sob as mesmas condições fisiológicas de pH e temperatura, com objetivo de reproduzir a formação de apatitas sobre materiais bioativos *in vitro*. Existem muitas dessas apatitas e uma forma conveniente de classificá-las é através da razão molar entre cálcio e fósforo a qual varia de 0,5 até 2,0 como pode ser visto na Tabela 1. (PAVINATO, 2012)

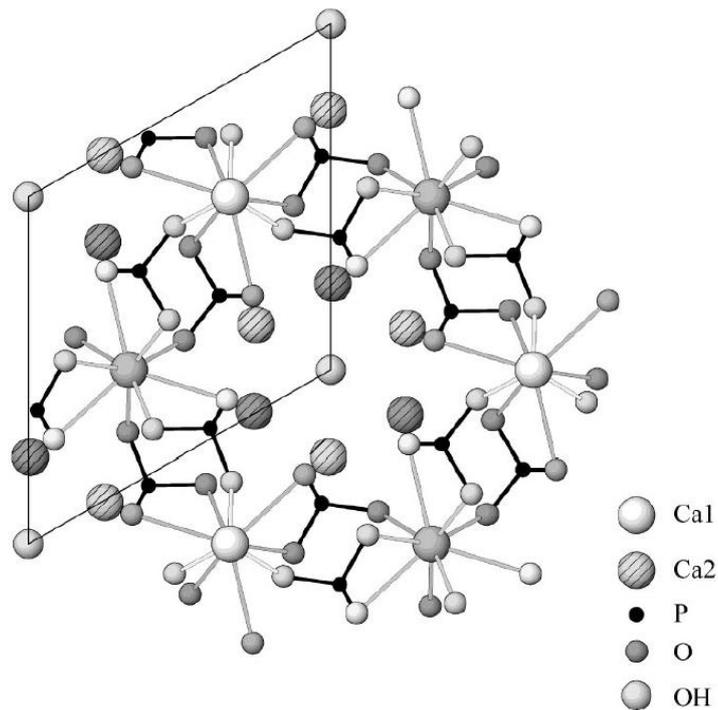
Tabela 1: Relação molar Ca/P das fases de apatita.

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ca/P
Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
<i>Hidroxiapatita (HA)</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
<i>Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)</i>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
<i>Fosfato tricálcico (α, α', β, γ) (TCP)</i>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
<i>Fosfato octacálcico (OCP)</i>	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Monohidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Monohidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	$\text{CaHPO}_4$	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Dihidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato Monocálcico Monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α, β, γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: PAVINATO, 2012.

Uma das propriedades mais importantes dos fosfatos de cálcio é a solubilidade, isso porque essa pode nos fornecer informações importantes sobre o comportamento desses compostos. O fator mais importante ao descrever a solubilidade de um composto é seu produto de solubilidade  $K_{ps}$ , esse é o produto das concentrações (em mol/L) dos íons existentes em uma solução saturada, estando cada concentração elevada ao coeficiente do íon na equação de dissociação iônica (FELTRE, 2004). Por exemplo para a HA o  $K_{ps}$  é  $1 \times 10^{-117}$  a 25°C, sendo a fase mais insolúvel da apatita (PAVINATO, 2012).

Figura 3: Estrutura cristalina da apatita. Projeção para o plano (0001).



Fonte: IVANOVA *et al.*, 2001.

A precipitação de hidroxiapatita (HA) na superfície de um material exposto a solução SBF *in vitro* indica a possibilidade do material em questão ser bioativo. Determinados grupos funcionais localizados na superfície do material e carregados negativamente interagem inicialmente com os íons de cálcio dispersos na solução de SBF, induzindo a nucleação de cristais de apatita que continuam a crescer espontaneamente (OLIVEIRA e PANDOLFELLI, 2011).

A hidroxiapatita apresenta fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  com razão  $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ . Ela representa a principal fase mineral constituinte dos ossos e dentes humanos cerca de 90%, o que significa 5% da massa total de um indivíduo, sendo a fase de apatita mais estudada na área de biomateriais devido a essa similaridade com parte do corpo humano além de ser biocompatível. As principais aplicações da HA são: reparo de defeitos ósseos e em odontologia e ortopedia como recobrimento de implantes metálicos melhorando assim a bioatividade desses (DOROZHKIN, 2009).

Assim como as outras fases de apatitas a HA pode sofrer uma grande quantidade de substituições catiônicas e aniônicas sendo capaz de incorporar quase metade dos elementos da tabela periódica em sua estrutura. Íons  $\text{Ca}^{2+}$  podem ser substituídos por um grande número de cátions metálicos mono e divalentes a mais comum é por  $\text{Na}^+$ . A diferença de valência causada por qualquer substituição requer

uma redução na carga aniônica para manter o balanço de carga. Íons  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser substituídos principalmente por íons,  $\text{CO}_3^{2-}$ , e os íons  $\text{OH}^-$  por íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Essa facilidade de trocas faz com que a HA atue como um sistema regulador de diferentes íons nos líquidos corporais através de sua liberação ou armazenamento. Todas as substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da HA, que por sua vez alteram a degradação e o seu comportamento (APARECIDA, 2010).

### 3. SITUAÇÃO ATUAL

Através do tratamento de materiais poliméricos com a radiação ultravioleta (UV) são obtidas modificações superficiais e efeitos de hidrofiliabilidade, porém, quando comparada ao tratamento com plasma, pode-se destacar algumas vantagens importantes. Tais vantagens proporcionadas pelo tratamento com radiação UV chamaram a atenção de diversos pesquisadores para que optassem pela utilização deste tipo de radiação para controlar a formação de radicais livres na superfície do material e modificá-la conforme o desejado. Alguns estudos utilizando radiação laser e lâmpadas de alta potência (CHAN, 1996) ou uma combinação de radiação UV e oxidação com ozônio, mostram que a incorporação de diferentes grupos funcionais na superfície pode ser realizada.

Estudos sobre a modificação superficial em filmes de PBAT utilizando luz UV na presença de  $\text{O}_2$  foram realizados por Belmonte (2015) mostrando que há dependência conforme o tempo de irradiação UV ao inserir grupos oxigenados ( $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{OH}$ ) na superfície dos filmes. O tempo de irradiação possibilitou a produção de superfícies com maior hidrofiliabilidade.

Foram feitos estudos em relação a comparação entre a biocompatibilidade de nanofibras de PBAT com e sem a adição de nanohidroxiapatita (nHA), mostrando que a nHA aumenta a proliferação celular, assim como a inclusão de nanotubos de carbono de múltiplas paredes, o que evidencia seu potencial na aplicação biomédica desse biopolímero (GOES *et al.*, 2012).

As biocerâmicas de fosfato de cálcio, dentre elas a hidroxiapatita (HA), estão sendo pesquisadas e cada vez mais utilizadas em procedimentos para reconstrução e recomposição tecidual, devido às suas características e propriedades, principalmente biocompatibilidade, osteocondutibilidade, osteoindutibilidade

intrínseca e, ainda, por sua semelhança estrutural, química e física com a matriz mineral óssea (ALMEIDA *et al.*, 2007).

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo Geral**

Aplicar sistematicamente a metodologia *in vitro* de fluidos corporais a fim de avaliar a biocompatibilidade de filmes PBAT modificados superficialmente pela irradiação UV-assistida na presença de atmosferas gasosas reativas.

### **4.2. Objetivos Específicos**

- Preparação de filmes do polímero PBAT pela metodologia de evaporação do solvente (*casting*).
- Funcionalização dos filmes de polímeros preparados pela metodologia de irradiação Ultravioleta assistida na presença de gases reativos (O<sub>2</sub>).
- Preparação de soluções de fluidos corporais conforme a bibliografia existente.
- Testes de biocompatibilidade utilizando fluidos corporais para comparação pré e pós funcionalização.
- Caracterização dos filmes poliméricos por medidas de ângulo de contato, perfilometria, FTIR-ATR e MEV.

## **5. PROPOSTA TECNOLÓGICA**

Facilitado pela grande quantidade de fontes possíveis para radiação eletromagnética, grande controle experimental, procedimento experimental simples e de baixo custo em relação a outras técnicas, a radiação UV foi escolhida por se mostrar vantajosa para o enxerto de grupo funcionais em superfícies poliméricas. Utilizando gás reativo (O<sub>2</sub>), realiza-se a modificação da superfície com baixo grau de contaminação e boa homogeneidade.

O trabalho foi elaborado visando o aumento da biocompatibilidade do filme polimérico de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), aumento esse avaliado

através de ensaios *in vitro* em fluido corporal simulado em banho termostático e simulação de pH e temperatura corporais.

## 6. METODOLOGIA

### 6.1. Preparação dos Filmes

Para a obtenção dos filmes foi utilizado o polímero PBAT (BASF - Ecoflex® -  $M_w = 36000$  g/mol) e como solvente foi utilizado Clorofórmio, P.A.-A.C.S. Synth. As soluções foram preparadas utilizando 0,7g de PBAT em 50 mL de clorofórmio para cada filme e em um recipiente fechado, a solução foi colocada no ultrassom para facilitar a solubilização do polímero durante 30 min, onde posteriormente foram postos em uma placa de Teflon para secagem do solvente. A placa de Teflon com a solução foi acondicionada em um ambiente com pequeno orifício para evitar contaminação do filme e também para garantir a evaporação lenta do solvente permitindo um filme de maior homogeneidade. A formação do filme é completa após completa evaporação do solvente.

### 6.2. Irradiação UV

Após a confecção dos filmes de PBAT, foram realizadas etapas de tratamento em diferentes tempos de irradiação de luz UV, a fim de selecionar o intervalo de tempo mais adequado para a funcionalização dos filmes. As irradiações com luz UV foram realizadas a temperatura ambiente em um reator de bancada composto por uma caixa retangular em alumínio, com controles de entrada e saída de gases e 4 lâmpadas germicidas UV-C (200-280nm) de 6 W. Para escolha das lâmpadas foi seguido o estudo feito por Belmonte (2015), onde foi obtido um espectro de UV-vis para que fossem conhecidos os comprimentos de onda em que ocorrem as transições no PBAT. O espectro obtido mostrou um máximo em 245 nm correspondendo às transições  $\pi-\pi^*$  e um mínimo em 289 nm correspondendo às transições  $n-\pi^*$ .

As fotólises foram realizadas em atmosfera de  $O_2$  com fluxo variando entre 10 e 20  $cm^3/min$  em intervalos de tempo de 15, 45, 60 e 120 minutos para que a superfície fosse funcionalizada com grupos polares.

### 6.3. Imersão

Uma solução de fluido corporal simulado foi preparada, sendo utilizados para 1000mL de SBF: 700mL de água milli-Q com barra de agitação em um copo de Becker plástico de 1000mL, colocado em chapa de aquecimento e coberto com vidro de relógio ou filme plástico e aquecido a  $36,5 \pm 1,5$  °C sob agitação. Os reagentes foram dissolvidos conforme ordem disposta na Tabela 2.

A solução permaneceu sob agitação constante com temperatura de  $36,5 \pm 0,5$  °C e pH inferior a 7,30 e então foi adicionado lentamente o reagente Tris (tris(hidroximetil)aminometano), de modo a evitar precipitação de fosfato de cálcio que pode acontecer com a brusca alteração do pH da solução, que não deve ultrapassar 7,45. Após a completa dissolução de todos os reagentes, a solução foi passada para um balão volumétrico onde, após estar a temperatura ambiente, foi avolumado.

Tabela 2: Quantidade dos reagentes e ordem para preparo de 1000 mL de SBF.

Ordem	Reagente	Quantidade
1	NaCl	8,035 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,355 g
3	KCl	0,225 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,231 g
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,311 g
6	1,0M.HCl	39 mL
7	CaCl <sub>2</sub>	0,292 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072 g
9	Tris	6,118 g
10	1,0M.HCl	0 – 5 mL

Fonte: Adaptado de KOKUBO e TAKADAMA, 2006.

Foram adicionados 4 mililitros de solução de SBF a tubos de ensaio com tampa onde foram imersos pedaços de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm dos filmes de PBAT. Os filmes foram deixados em banho termostático ajustado à temperatura de 36,5°C, para que fossem simuladas condições corporais humanas por diferentes tempos (15 e 30 dias).

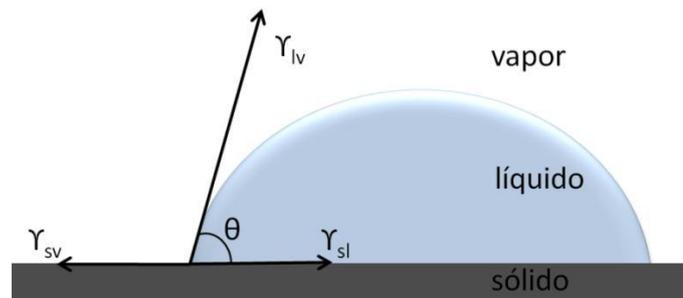
Após a retirada dos filmes da solução de SBF, os filmes foram lavados cuidadosamente com água deionizada e postos em dessecador para posterior análise do material.

## 6.4. Caracterização Superficial dos Filmes

### 6.4.1. Ângulo De Contato Com Água

O ângulo de contato com água (WCA) da superfície de um material indica, através das interações com os meios de contato (sólido, líquido, vapor), se dada superfície possui propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas. O ângulo de contato  $\theta$ , representado na Figura 4, é determinado pelo balanço de forças das tensões superficiais ( $\gamma$ ), ao longo da linha de contato entre a gota e a superfície.

Figura 4. Representação do equilíbrio de forças de um líquido em contato com um sólido.



Este ângulo é representado pela Equação de Young:

$$\theta = \cos^{-1} [(Y_{sv} - Y_{sl}) / Y_{lv}]$$

O comportamento da gota sobre a superfície de estudo indica o grau de molhabilidade que esta possui. Para  $\theta < 90^\circ$  a superfície é tida como hidrofílica e para  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  a superfície é considerada hidrofóbica.

Nas medições dos ângulos de contato de todas as amostras de PBAT utilizadas neste projeto, foi utilizado o equipamento Krüss DSA30, com a análise realizada pelo software DSA4 – DropShapeAnalysis – versão 4.00.1.1(HS).

### 6.4.2. Perfilometria Óptica

O perfil da superfície pode ser uma importante análise para exploração topográfica de um material. Essa técnica é capaz de criar imagens a partir da interferência da luz. A fim de usar sobreposição de onda para construir uma imagem usando uma única fonte de luz, um divisor de feixe pode ser usado para criar as duas ondas de interferência. Uma onda percorre um espelho de referência interno e a outra percorre a amostra. As duas ondas se recombinaem e são enviadas ao detector que com ajuda do *software* gera as imagens da topografia superficial.

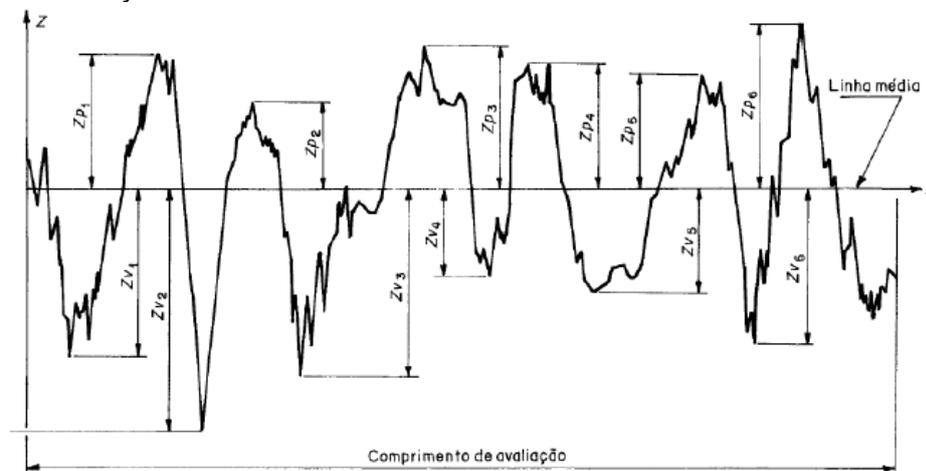
Um dos parâmetros fornecidos pelo perfilômetro óptico é a rugosidade quadrática média ou desvio médio quadrático ( $Rq$ ) que é definido como:

$$Rq = \frac{1}{L} \int_0^L Z_i(x) dx$$

Onde:  $L$  é o comprimento de avaliação

$Z_i(x)$  são as distâncias de pico ( $Zp$ ) e de vale ( $Zv$ ) da amostra

Figura 5: Distâncias de pico e de vale e representação da linha média para um dado comprimento de avaliação.



Fonte: MARCHIORI, 2013.

O equipamento utilizado foi um perfilômetro óptico Contour GT-K da Bruker utilizando *software* Vision 64.

### **6.4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIT-ATR)**

Análises de FTIR foram realizadas para identificação de grupos funcionais na região superficial das amostras. Ao incidir radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV) sobre a amostra, as moléculas absorvem energia e vibram de acordo com a energia absorvida. A energia disposta nessa técnica é capaz de levar a frequências vibracionais de estiramento e de dobramentos das ligações moleculares que contenham um momento de dipolo permanente (PAVIA, 2010).

Ao utilizar o modo de reflexão total atenuada (ATR), a amostra é colocada sobre a superfície de um prisma ou cristal de reflexão interna. O feixe de IV ao percorrer o cristal que está em contato direto com a amostra reflete e cria uma onda evanescente capaz de percorrer o cristal de forma perpendicular. Uma parte dessa radiação é absorvida pelas moléculas da amostra e a onda evanescente é atenuada. Após diversas reflexões internas ao longo do cristal que está em contato com a amostra, o feixe de FTIR será levado até o detector.

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro FTIR BRUKER Alpha T, utilizando o método de ATR, operando em modo de reflectância e os espectros foram obtidos na faixa de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (FTIR-ATR).

### **6.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens por MEV foram obtidas através da incidência, sob vácuo, de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra após a sua metalização, que é o processo de recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro e objetiva conferir boa condutividade elétrica e térmica à amostra. Por conseguinte, ocorre uma interação e parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte esse sinal em imagens de elétrons retro espalhados, fornecendo informações como topografia e composição química da amostra. Se nessa interação houver emissão de elétrons, estes são coletados por outro detector que produz a chamada imagem de elétrons secundários, que fornece informações sobre relevo e superfície.

As amostras foram preparadas colocando-as sobre um porta amostras com fita de carbono para metalização no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e a análise foi realizada utilizando um microscópio EVO CARL ZEISS em uma tensão de 5 kV no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO) vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS.

#### **6.4.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

Uma técnica associada ao MEV utilizando um material semicondutor e um analisador multicanal, que converte a energia dos raios-X em uma contagem eletrônica, resultando em um espectro que representa a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. A precisão de um espectro de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) pode ser afetada por diferentes fatores, como a presença das janelas que se encontram em frente ao detector, causando uma diminuição na capacidade de detecção de elementos com número atômico inferiores a 5 (H, He, Li e Be) e o aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico, podendo ocasionar no deslocamento no espectro de EDS ou sobreposição de linhas dos elementos.

As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME). Os espectros de EDS foram obtidos utilizando o microscópio EVO CARL ZEISS com tensão de 10 kV.

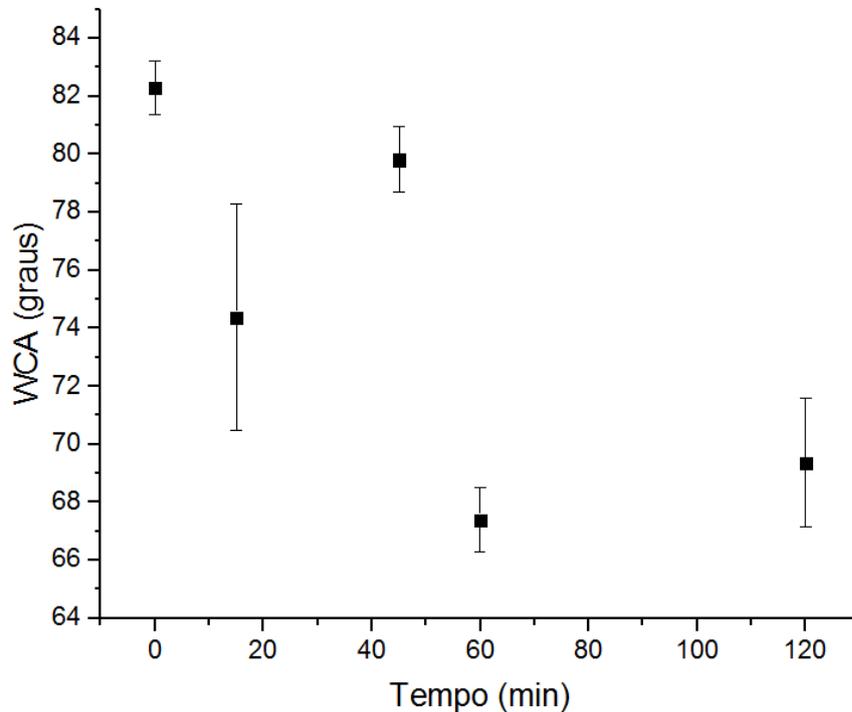
## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **7.1. Caracterização das Superfícies**

#### **7.1.1. Ângulo de Contato com Água (WCA)**

Foram realizados testes para definir os intervalos de tempo de irradiação UV apropriados, nos quais as amostras tivessem maior decaimento do ângulo de contato com água, indicando funcionalização da superfície das amostras. Com os resultados obtidos foi feito um gráfico comparativo na Figura 6.

Figura 6: Ângulo de contato com água de amostras de PBAT sem tratamento e tratadas com radiação UV em presença de  $O_{2(g)}$  nos tempos 15, 45, 60 e 120 minutos.

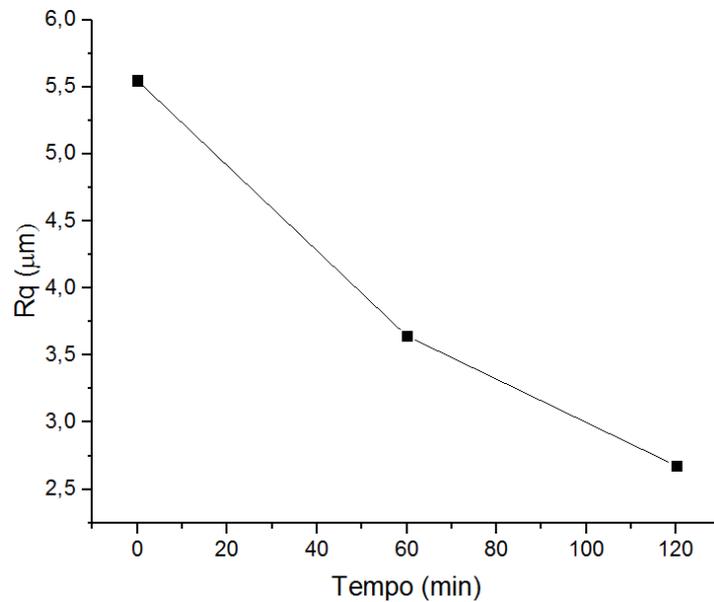


A redução do WCA nos tratamentos com presença de atmosfera de oxigênio demonstra que as características hidrofílicas das amostras foram acentuadas devido a inserção de grupos polares na superfície. Após obter estes dados, foram escolhidos para trabalho os tempos de 60 e 120 minutos, nos quais as amostras apresentaram maior hidrofilicidade, confirmando sua funcionalização.

### 7.1.2. Perfilometria Óptica

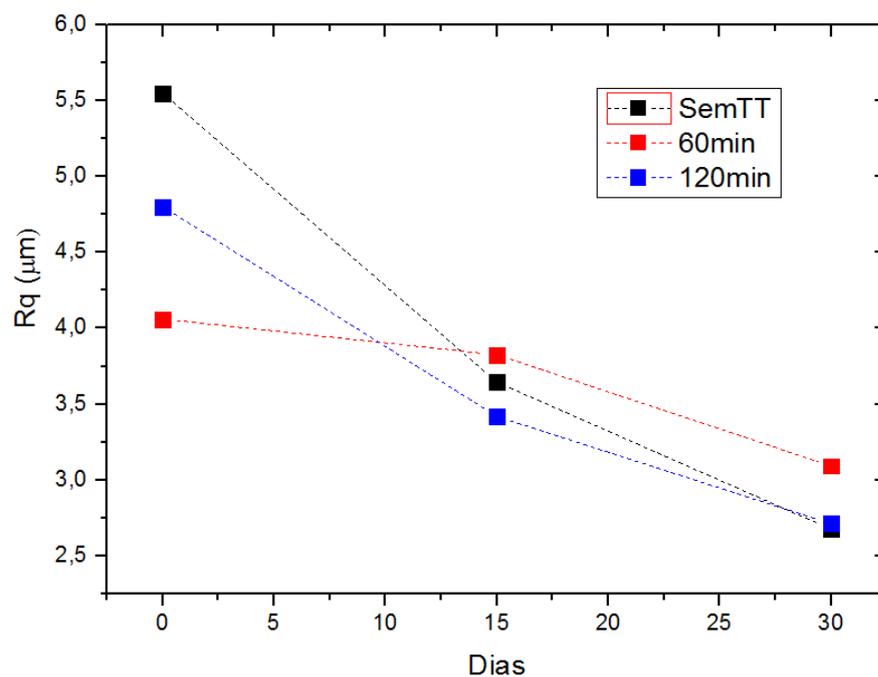
A Figura 7 mostra os valores de  $R_q$  obtido por perfilometria óptica. Pode-se ver no gráfico que há um decréscimo na rugosidade dos filmes de PBAT com o seu tratamento com luz UV.

Figura 7: Variação da rugosidade quadrática das amostras de PBAT sem tratamento e após irradiação UV em presença de  $O_{2(g)}$  por 60 e 120 minutos.



Também é observada a diminuição da rugosidade das amostras com o aumento do tempo de permanência das amostras imersas na solução de fluido corporal simulado. Esta característica fica evidente quando comparados os valores de Rq fornecidos na análise dispostos na Figura 8.

Figura 8: Variação da rugosidade quadrática das amostras de PBAT sem tratamento, com 60 e 120 min de tratamento UV na presença de  $O_{2(g)}$  e após a imersão em SBF durante 15 e 30 dias.



Acreditou-se que a diminuição da rugosidade das amostras após a imersão em SBF tenha ocorrido devido a deposição de hidroxiapatita na superfície polimérica, entretanto não foram obtidas diferenças significativas nos valores de  $R_q$  entre as amostras de PBAT tratadas com presença de UV e  $O_2$  e a amostra não irradiada após a imersão em SBF.

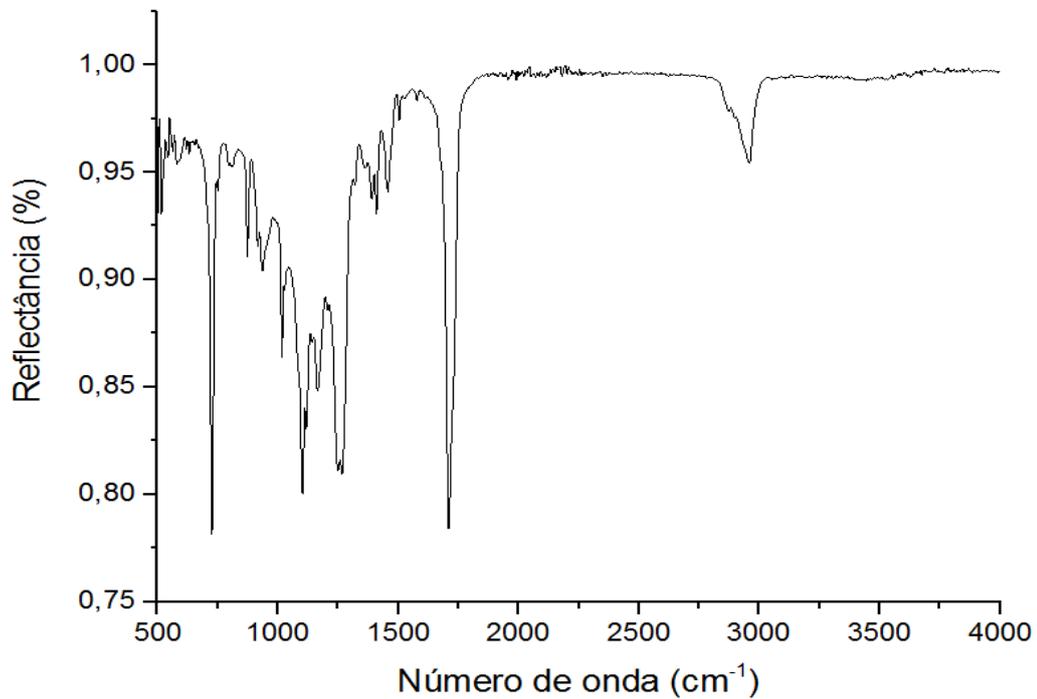
### **7.1.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIT-ATR)**

Espectros FTIR-ATR foram realizados para que fossem avaliados o aumento da funcionalidade do PBAT após a irradiação UV e também afim de fosse identificada a presença de bandas características da hidroxiapatita.

Os espectros do PBAT tanto antes como depois do tratamento (Figura 9) apresentam estiramento em  $3000\text{ cm}^{-1}$  de ligação C-H de alifático-aromático, a banda localizada em  $1710\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da carbonila do éster alifático-aromático,  $1250\text{ cm}^{-1}$  mostra estiramento ligação C-O do éster alifático-aromático. Uma banda intensa em  $725\text{ cm}^{-1}$  onde se observa a presença de quatro ou mais grupos metila, entre  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  uma banda de dobramento dos substituintes do anel benzênico.

Após a imersão em solução de SBF por 30 dias também não são notadas variações nas bandas do espectro de PBAT. Não foram observadas bandas em  $600\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao  $PO_4^{3-}$ , assim como a banda OH em  $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , como era esperado não podendo serem detectadas as mudanças ocorridas na amostra através da técnica.

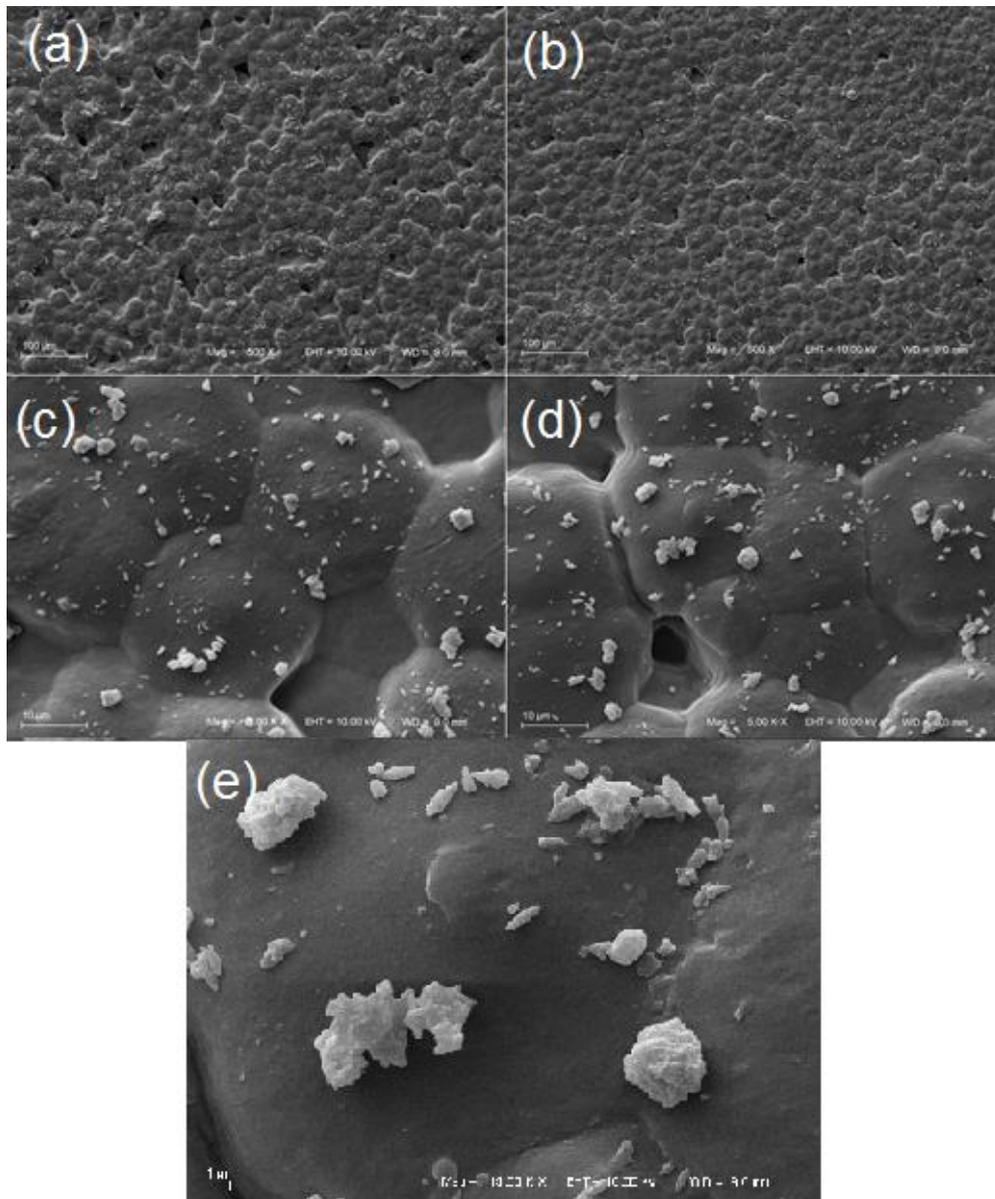
Figura 9: Espectro de FTIR-ATR das amostras de PBAT após irradiação UV na presença de  $O_{2(g)}$  e 30 dias de imersão em SBF.



#### 7.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

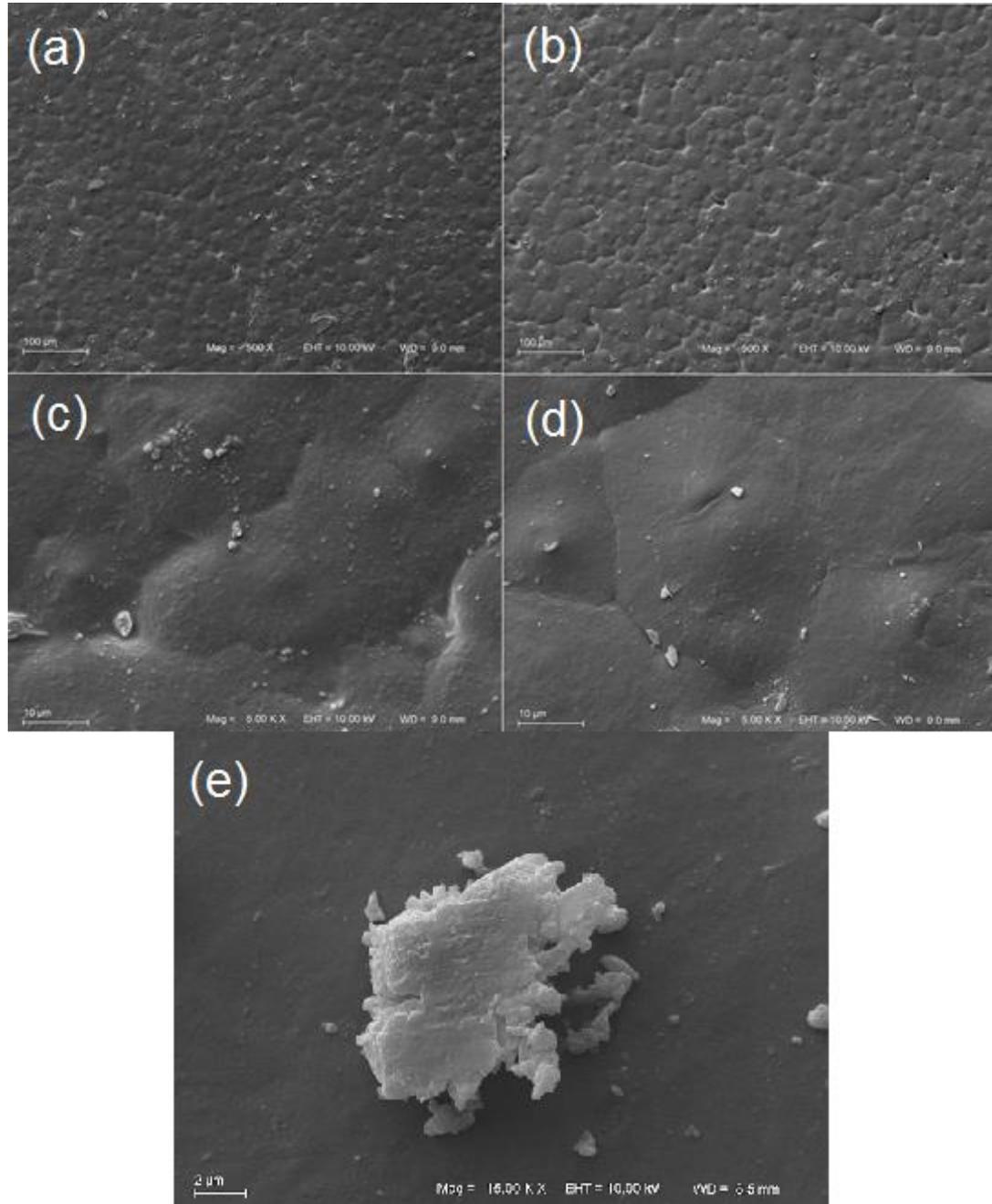
As imagens de MEV do PBAT sem tratamento UV (Figura 10), apresentam pequenas saliências e, em alguns pontos, orifícios que provavelmente foram formados durante a evaporação do solvente na síntese do filme. Não fica claro o aumento da quantidade de cristais após a imersão em SBF nas imagens, provavelmente devido à pouca quantidade dos mesmos e a presença de fragmentos poliméricos oriundos da síntese do filme sobre a superfície do material.

Figura 10: Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT sem tratamento UV. Antes de imersa em solução de SBF (a) e (c) e após 30 dias de imersão em solução de SBF (b), (d) e (e).



As imagens de MEV do PBAT após 60 minutos de tratamento UV (Figura 11), mostram a diminuição das saliências o que justifica o decaimento no valor da rugosidade. Na imagem (d), nota-se a presença de poucos cristais mais esbranquiçados devido à imersão em SBF, em detalhe na imagem (e).

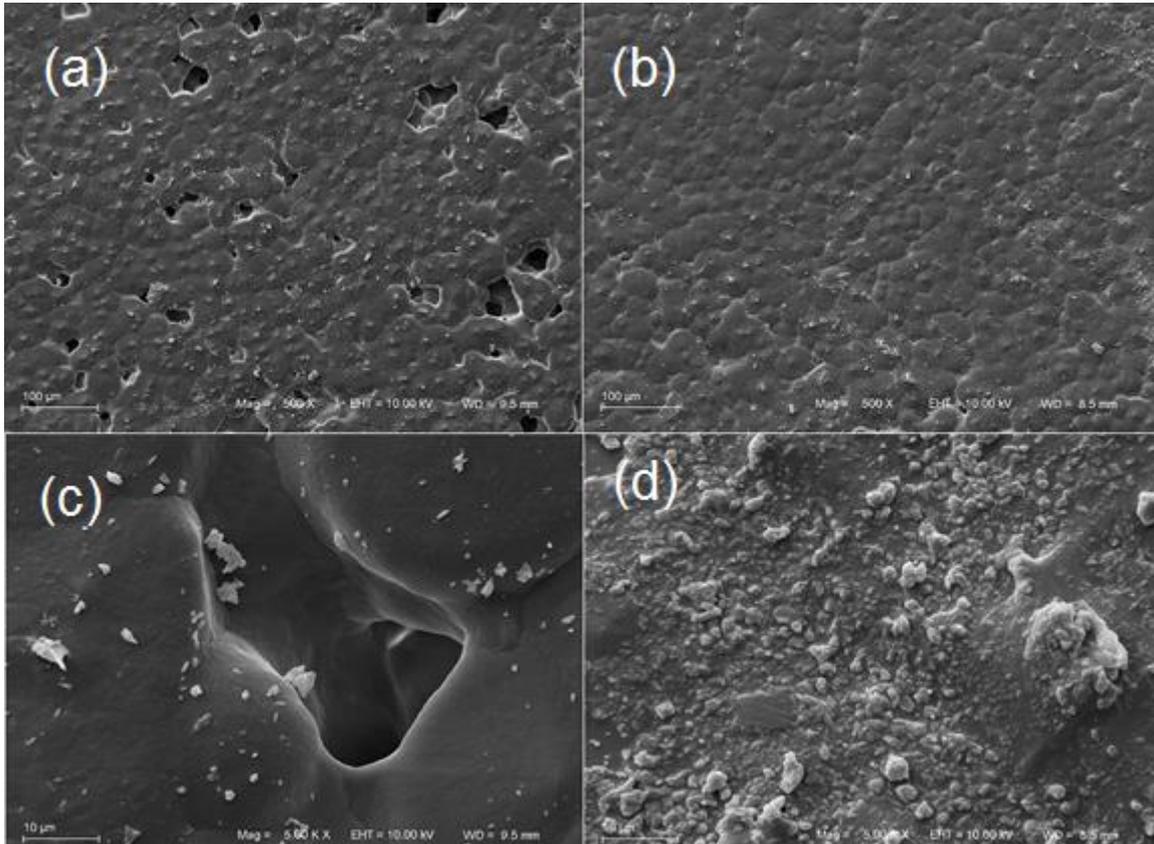
Figura 11: Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT após 60 minutos de irradiação UV em presença de  $O_{2(g)}$ . Antes de imersa em solução de SBF (a) e (c), e após 30 dias de imersão em solução de SBF (b), (d) e (e).



Após 120 minutos de tratamento, há um aumento visual no tamanho de orifícios, sendo a porosidade é uma característica importante quando se objetiva uma aplicação biomédica, para aumentar a incorporação do filme de PBAT ao ambiente inserido, como visto nas imagens de MEV (Figura 11), o que muda após a imersão

em solução de SBF, pois há uma clara deposição de cristais na superfície do material como visto na imagem (d).

Figura 11: Imagens de MEV das superfícies das amostras de PBAT após 120 minutos de irradiação UV em presença de  $O_{2(g)}$ . Antes de imersão em solução de SBF (a) e (c), e após 30 dias de imersão em solução de SBF (b), (d) e (e).



#### 7.1.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foi realizada uma análise de EDS, para que se observasse a composição química dos cristais encontrados nas amostras após a imersão em SBF, para que fosse conhecida a composição dos cristais visualizados através da microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos estão dispostos nas Figuras 12, 13 e 14.

Figura 12: Imagem de EDS da amostra de PBAT sem tratamento UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elemental percentual.

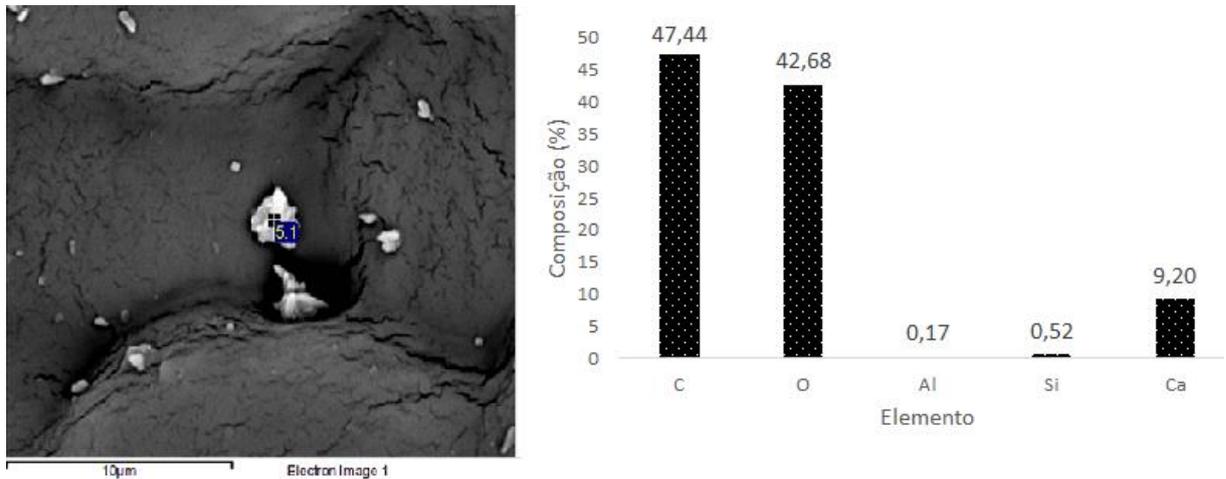


Figura 13: Imagem de EDS da amostra de PBAT após 60 minutos de irradiação UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elemental percentual.

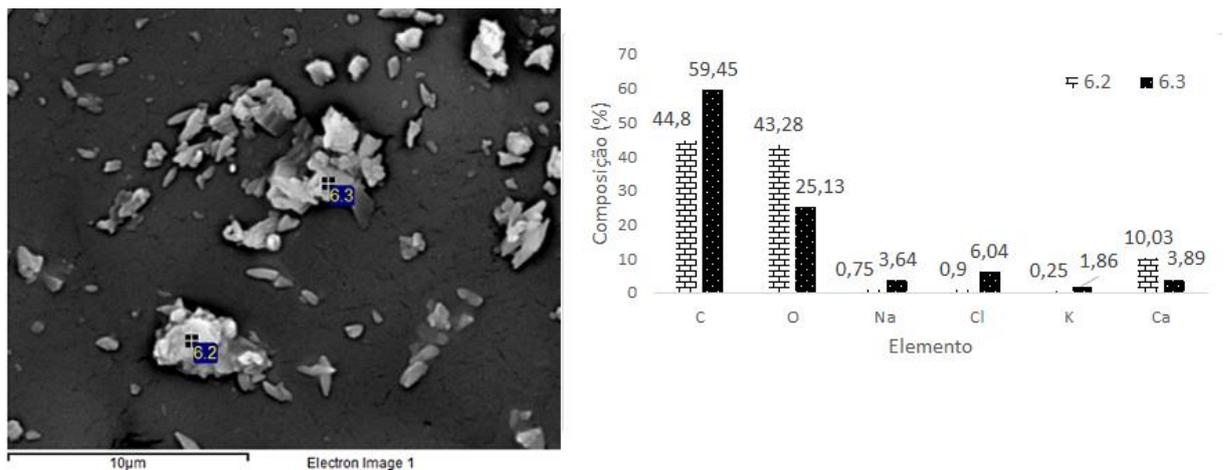
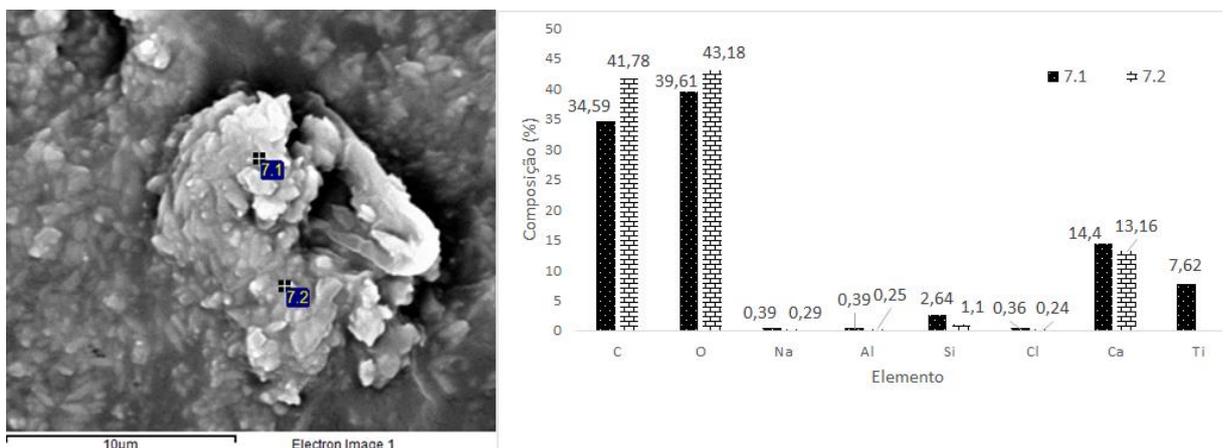


Figura 14: Imagem de EDS da amostra de PBAT após 120 minutos de irradiação UV após 30 dias de imersão em SBF e gráfico de barras mostrando a composição elemental percentual.



Através da análise de composição por EDS dos cristais formados na superfície dos filmes de PBAT após imersão em SBF por 30 dias, pode-se observar a presença dos elementos que compõe a hidroxiapatita, como C, O e Ca, como esperado, mas o P não aparece na composição dos cristais. Isto pode ser devido a relação Ca/P ser de 1,67 e então não haver P suficiente para aparecer na composição. Esta razão ainda pode ter sido diminuída por poder também haver precipitado algumas apatitas parcialmente substituídas, sendo substituídos alguns dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  principalmente por  $\text{CO}_3^{2-}$ . Da mesma forma, alguns dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  podem ser parcialmente substituídos por  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ , justificando o aparecimento destes elementos em algumas das composições obtidas pelo EDS.

Também foi notada a contaminação com alguns elementos presentes no ambiente de trabalho, como Al, Fe e Ti, salientando que maiores cuidados devem ser tomados para que o material permaneça estéril, incluindo uso de vidrarias exclusivas para o preparo das soluções, para evitar contaminantes que além de prejudiciais ao uso do produto final, podem ter prejudicado os resultados obtidos. Outra fonte de erro experimental foram as variações de temperatura devido à quedas de energia durante os 30 dias em que as amostras ficaram em banho termostático, desligando o mesmo por algumas horas, o que pode ter prejudicado o andamento do experimento.

## **8. FABRICAÇÃO DO PRODUTO EM ESCALA INDUSTRIAL**

### **8.1. Análise de Custo**

Para cálculo do custo das fotólises em escala industrial, inicialmente foi realizada uma pesquisa de mercado para avaliar os preços das matérias-primas utilizadas na fotólise do PBAT utilizando o tratamento por irradiação UV. Na Tabela 3, estão relacionados os respectivos valores de mercado com as quantidades de matéria prima (Fontes: Pró-Análise, White Martins, Lampadas.net e CEEE). Nesse cálculo realizado não foi levado em conta o custo de compra e nem de manutenção dos reatores, material de vidro e quartzo, mangueiras, reguladores de pressão, mantas magnéticas e outros materiais necessários para os tratamentos.

Tabela 3: Precificação através de pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise de 120 minutos.

<b>Matéria</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Custo Unitário (R\$)</b>	<b>TOTAL (R\$)</b>
Lâmpadas	4	49,14	196,56
Reator	1	90,00	90,00
Oxigênio	2400 cm <sup>3</sup>	-	0,02
Eletricidade	0,16kWh	0,08	0,16

Para os cálculos das quantidades de matéria prima necessárias para uma possível escala industrial, construiu-se a Tabela 4 em que estão relacionadas as quantidades de matéria prima necessária para fotólises considerando 8h de iluminação contínua e utilizando um reator HQA com lâmpada UV de 400 W.

Tabela 4: Precificação através de pesquisa de mercado das matérias primas necessárias para a realização de uma fotólise em escala industrial.

<b>Matéria</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Custo (R\$)</b>
Lâmpadas	1	205,00
Reator	1	190,00
Oxigênio	998,4 cm <sup>3</sup>	0,50
Eletricidade	96kWh	71,36

Com o fluxo de aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/min de O<sub>2</sub>, lâmpada de 400 W em uma duração de 8h de tratamento, o custo inicial aproximado da funcionalização do PBAT é de R\$ 466,86, sendo possível concluir que a funcionalização com luz UV e O<sub>2</sub> possui custo viável para produção industrial.

## 9. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi realizada a funcionalização de filmes do polímero PBAT através de radiação UV na presença de atmosfera de O<sub>2(g)</sub>, sendo a metodologia de execução muito simples. Os filmes apresentaram suas características hidrofílicas acentuadas após o tratamento com UV observado através do seu ângulo

de contato com água e diminuição da rugosidade quadrática média avaliado por perfilometria óptica.

Após a imersão em SBF, pode-se constatar a diminuição da rugosidade dos filmes que levou a acreditar em uma deposição na superfície do material. Através da análise de MEV a deposição foi confirmada e alguns cristais foram analisados pela técnica de EDS para que fosse obtida sua composição. Nesta análise foram vistos que os elementos Ca, C e O são maioria em sua composição e acredita-se que o elemento P pode não ter sido visto pela hidroxiapatita ter uma relação Ca/P de 1,67 e ainda poder ter havido algumas substituições de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  principalmente por  $\text{CO}_3^{2-}$ . Também podem ter havido substituições parciais dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  por  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , que apareceram na composição calculada por EDS.

Com a precipitação da hidroxiapatita na superfície do PBAT, conclui-se que o polímero é bioativo e que esta característica aumenta consideravelmente com o tempo de exposição do filme à irradiação UV em atmosfera de  $\text{O}_2$ , devido à funcionalização com a inserção de grupos polares na sua superfície.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F., E.; ASSIS, C.M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A. C.; Biomateriais: Decomposição de Hidroxiapatita sobre a superfície do Ti-CP modificada por Aspersão Térmica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 5, 1229-1232, 2007.

APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o método biomimético**: estudo da influência dos íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  na formação das fases cristalinas da HA. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ARMENTANO, I.; Dottori, M.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Kenny, J. M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. **Polym.Degrad. Stabil.** 2010, 95, 2126-2146.

BASF The Chemical Company. BASF Plastics – Key to your success. Disponível em <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/ECOFLEX>  
BELMONTE, Guilherme Kretzmann. **Modificação Superficial de Polímeros Fotoinduzida por Radiação UV, VUV E EUV**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado) -

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BHATTACHARYA, A. e B. N. MISRA. Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 8, p. 767-814, 2004.

BLYTHE, A. R., et al. Surface modification of polyethylene by electrical discharge treatment and the mechanism of auto adhesion. **Polymer**, v. 19, n. 11, p. 1273-1278, 1978.

CARDOSO, Rute Monteiro. **Modificação superficial de uma poliuretana para preparação de válvulas cardíacas**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biomédica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.

CHAN, C. M., et al. Polymer surface modification by plasmas and photons. **Surface Science Reports**, v. 24, n. 1–2, p. 1-54, 1996.

CHEN, H., et al. Biocompatible polymer materials: Role of protein–surface interactions. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 11, p. 1059-1087, 2008.

CHOI, H.-S., et al. Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 1, p. 55-64, 2004.

DOROZHKIN, S. V. A review on the dissolution models of calcium apatites. **Progress in Crystal Growth and Characterization**, v. 44, p. 45-61, 2002.

FURTH, M. E.; Atala, A.; Van Dyke, M. E. Smart biomaterials design for tissue engineering and regenerative medicine. **Biomaterials**, 2007, 28, 5068-5073.

GAMA, Bruno Elias Pereira Nogueira da. **Preparação e caracterização do polímero biodegradável poli-butileno adipato cotereftalato, associado aos polímeros semicondutores poli-o-etoxianilina e poli-ometoxianilina e ao óxido de estanho e índio**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

GOES, A.M.; Avérous, L.; Custódio, T.A.; Pimenta, J.G.; Souza, M.B.; Branciforti, M.C. e Brestas, R.E.S. **Polímeros**. 2012, 22, 34-40.

GOPAL, R.; ZUWEI, M.; KAUR, S.; RAMAKRISHNA, S.; Surface Modification and Application of Functionalized Polymer Nanofibers. **Molecular building blocks for nanotechnology: from diamondoids to nanoscale materials and applications**. Springer Berlin / Heidelberg, p 72-91. 2007.

GUASTALDI, Antonio Carlos and APARECIDA, Anahi Herrera. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Quím. Nova** [online]. 2010, vol.33, n.6, pp.1352-1358. ISSN 0100-4042.

GUILLET, J. E. **Polymer photophysics and photochemistry**. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1985.

HUTMACHER, D. W. Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues-state of the art and future perspectives. **J. Biomater. Sci. Polym.** Ed. 2001, 12(1), 107-24.

IVANOVA, T.i. et al. Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 160, n. 2, p.340-349, set. 2001. Elsevier BV.

KESSLER, Felipe. **Fotofuncionalização Superficial de Polímeros: indução de biocompatibilidade e biodegradabilidade**. 2014. 165 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Alvarado, E.; Montero, J. R. C.; Rosales, J. M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polym. Degrad. Stabil.** 2010, 95, 99-107.

KOKUBO, Tadashi; TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, [s.l.], v. 27, n. 15, p.2907-2915, maio 2006. Elsevier BV.

MARCHIORI, Marcelo Mennet. **Estudo de um Sistema de Medição a Laser na Análise da Textura da Superfície Gerada por Torneamento**. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013

MARTINO, S.; D'Angelo, F.; Armentano, I.; et al. Stem cell-biomaterial interactions for regenerative medicine. **Biotechnol. Adv**, 2012, 30, 338-351.

OLIVEIRA, I. R. and PANDOLFELLI, V. C. Propriedades e bioatividade de um cimento endodôntico à base de aluminato de cálcio. **Cerâmica** [online]. 2011, vol.57, n.343, pp.364-370.

PAVIA, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning: São Paulo, 2010, p. 367.

PAVINATO, Vinicius Perez. **Estudo da Solubilidade de Apatitas em Meios de Interesse Biológico**. 2012. 81 f. Dissertação - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

PETHRICK, R. A. **Polymer surface modification and characterization**. Nova York: John Wiley & Sons, Ltd., 1993.

RODRIGUES, Máira R. and NEUMANN, Miguel G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros** [online]. 2003, vol.13, n.4, pp.276-286. ISSN 0104-1428.

ULBRICHT M.; HE D.; SUSANTO H.; Photo-irradiation for preparation, modification and simulation of polymeric membranes. **Progress in Polymer Science**, vol. 34 , n.1, p. 62–98, 2009.

VORONIN, S. A., et al. Time-resolved mass and energy spectral investigation of a pulsed polymerising plasma struck in acrylic acid. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 768-775, 2006.

WEIBEL, Daniel Eduardo. **Polymer Assisted Surface Modification by Photons**. Porto Alegre: Nova Science Publishers, 2011.

