

EFEITO DA ADIÇÃO DE HIDROXIAPATITA NA MORFOLOGIA E RESISTÊNCIA MECÂNICA DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVA

Autores: Bianca Lapadula Heckert Franklin de Abreu, Isabela dos Santos Gonçalves, Gustavo Luiz Bueno Cardoso, Ivone Regina de Oliveira.

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, lapadulabianca@gmail.com, ivonero@univap.br

Resumo

Este trabalho investigou o efeito da adição de 10 %-p de hidroxiapatita (HAp) na morfologia e resistência mecânica de membranas de álcool polivinílico (PVA) produzidas por eletrofição, visando aplicações em regeneração óssea guiada. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e ensaio de tração uniaxial. A incorporação de 10 %-p de HAp promoveu aumento do diâmetro médio das fibras e formação de aglomerados, indicando dispersão incompleta das partículas na matriz polimérica. Esse comportamento resultou em heterogeneidade estrutural e redução da resistência à tração em comparação ao PVA puro. Conclui-se que o teor avaliado influencia diretamente a morfologia e o desempenho mecânico da membrana, o que deve ser considerado no desenvolvimento de biomateriais para regeneração óssea.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; PVA; membranas eletrofiadas; regeneração óssea guiada;

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalúrgica

Introdução

A regeneração óssea guiada (ROG) é uma técnica amplamente utilizada em odontologia e medicina regenerativa, baseada no uso de membranas de barreira que impedem a migração de células epiteliais e fibroblásticas para o sítio da lesão, permitindo a colonização por células osteoprogenitoras e a formação de tecido mineralizado [1,2]. Para desempenhar adequadamente essa função, tais membranas devem apresentar biocompatibilidade, porosidade interconectada, estabilidade dimensional, resistência mecânica suficiente e taxa de degradação compatível com o tempo de neoformação óssea [3,4].

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético que se destaca como candidato para produção de membranas, por apresentar baixo custo, boa biocompatibilidade, solubilidade em água e facilidade de processamento pela técnica de eletrofição [5]. Essa técnica permite a obtenção de nanofibras com elevada área superficial e estrutura porosa semelhante à matriz extracelular, o que favorece adesão e proliferação celular [6]. Entretanto, o PVA é bioinerte e possui baixa atividade osteogênica, limitando sua aplicação isolada em regeneração óssea [7].

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é uma fase cerâmica bioativa amplamente estudada devido à sua composição química semelhante à fase mineral do osso, elevada biocompatibilidade e reconhecida capacidade osteoindutora [8,9]. Quando incorporada a matrizes poliméricas, pode atuar como reforço estrutural e, ao mesmo tempo, estimular a formação de apatita em meio fisiológico [10]. No entanto, a quantidade de HAp adicionada influencia diretamente a dispersão das partículas nas fibras, o que pode impactar a morfologia e a resistência mecânica do material [11].

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da incorporação de 10 %-p de hidroxiapatita em membranas de PVA eletrofiadas, analisando sua morfologia e propriedades mecânicas, com vistas a aplicações em regeneração óssea guiada.

Metodologia

A soluções de álcool polivinílico (PVA, Neon, PM: 104.500 g·mol⁻¹, grau de hidrólise 87–89%) foram preparadas a 12%, dissolvidas em água destilada sob aquecimento e agitação constante. Em seguida,

foi adicionado 5%-p de ácido cítrico (Dinâmica, 99,5%) como agente reticulante. À solução polimérica incorporou-se hidroxiapatita (HAp) em concentração de 10 %-p em relação ao PVA, sendo a mistura submetida à homogeneização em moinho de alta energia a 400 rpm por 5 minutos, realizada 24 h antes da eletrofiação, a fim de favorecer a dispersão das partículas [1]. As membranas foram produzidas por eletrofiação em equipamento AeroSpinner L1.0 (Areka Teknoloji Ltd.), utilizando seringa de 10 mL acoplada a agulha metálica de 0,7 mm (21G). As condições de operação foram mantidas constantes, com tensão elétrica de 25 kV, vazão de 0,5 mL·h⁻¹, distância de 10 cm entre a agulha e o coletor coberto com tecido não tecido (TNT), em temperatura ambiente (25 °C) e umidade relativa de 45%. Após a eletrofiação, as membranas foram submetidas ao processo de reticulação a 175°C por 2h. Posteriormente, as membranas foram armazenadas em dessecador até sua caracterização.

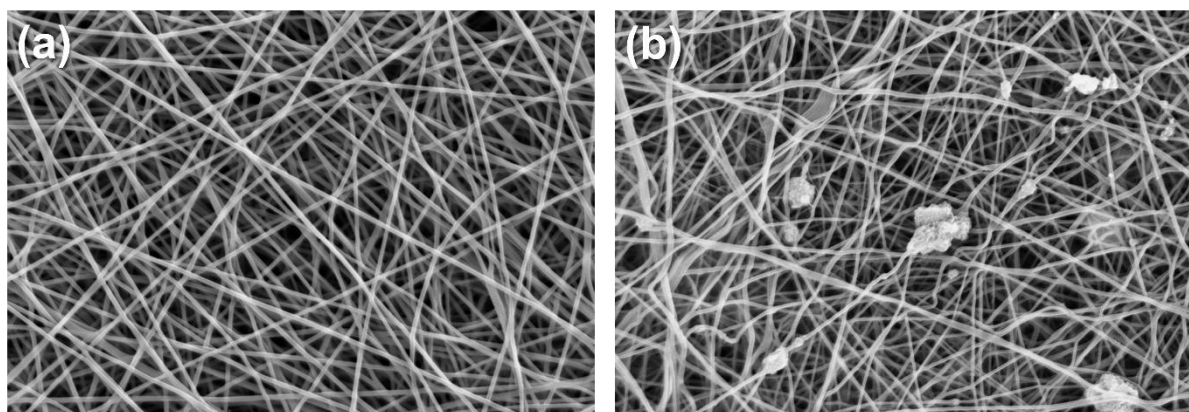
A morfologia das fibras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento EVO MA10 (Zeiss), com imagens obtidas em aumento de 5.000×, após recobrimento das amostras com ouro em sputter coater Bal-Tec SCD 050 [4]. As análises estruturais foram conduzidas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, PerkinElmer Spectrum 400, faixa 4000–600 cm⁻¹), espectroscopia Raman (Bruker RFS 100/S, excitação por laser de 1064 nm) e difração de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000, radiação Cu K α , λ = 1,5418 Å, varredura 2 θ entre 10° e 60°).

As propriedades mecânicas foram avaliadas em ensaio de tração uniaxial, realizado em máquina universal EMIC DL 10000 equipada com célula de carga de 50 N. Uma quantidade de 6 corpos de prova foram cortados em dimensões de 5 × 35 mm e submetidos à tração até a ruptura, sendo registrada a resistência à tração (MPa). Os dados foram tratados por análise de variância (ANOVA) de fator único, seguida do teste de Tukey para comparações múltiplas, adotando-se nível de significância de $p < 0,05$ [8,9].

Resultados

A caracterização das membranas eletrofiadas foi conduzida com o objetivo de avaliar o impacto da incorporação de hidroxiapatita sobre suas propriedades morfológicas, químicas, estruturais e mecânicas. A seguir, são apresentados os principais resultados obtidos por meio das análises de MEV, FTIR, Raman, DRX e ensaio de tração.

Figura 1. - Micrografias eletrônicas de varredura de membranas eletrofiadas de (a) PVA (b) PVA/10HAp, com aumento de 5kx.



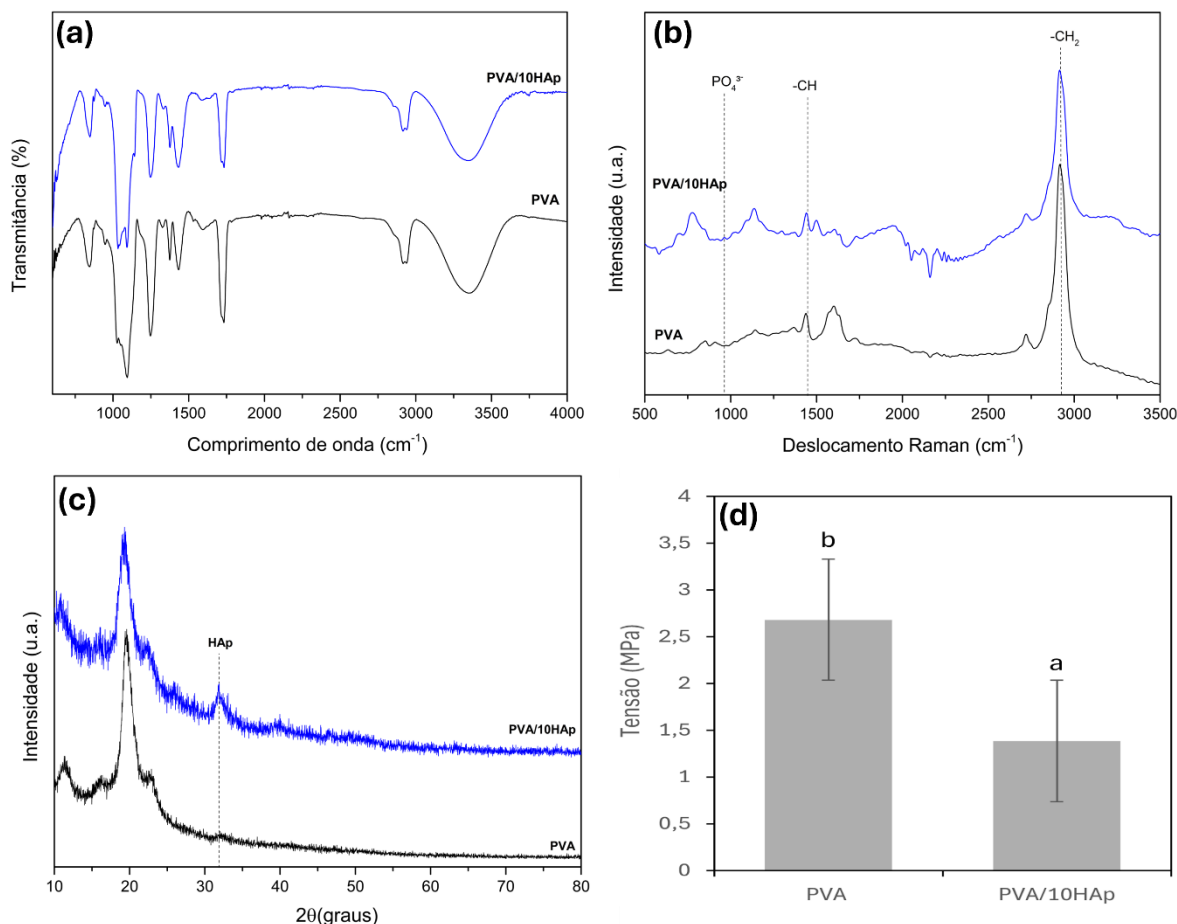
Fonte: Os autores (2025)

A Figura 1 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas obtidas. O PVA puro exibiu fibras contínuas, homogêneas e sem defeitos visíveis (Figura 1a). Já a amostra contendo 10%-p de HAp mostrou fibras com presença de aglomerados distribuídos ao longo da matriz, sugerindo incorporação não uniforme da fase cerâmica (Figura 1b).

Figura 2 – (a) Espectros de FTIR das membranas de PVA/HAp com teor de 10 %-p, comparado aos espectros de PVA, na região espectral de 600 a 4000 cm⁻¹, (b) Espectros Raman PVA/HAp com teor de 10 %-p, comparado aos espectros de PVA, na região espectral de 600 a 3500 cm⁻¹, (c) Difratomogramas de raios X das membranas de

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

PVA contendo 10 %-p HAp (d) Gráfico de resistência à tração (MPa) das membranas de PVA puro e PVA com 10 %-p de hidroxiapatita. Diferentes letras indicam diferença estatísticas significativas entre os grupos ($p < 0,05$)



Fonte: Os autores (2025)

Na caracterização química estrutural por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), mostrada na Figura 2a, observam-se as bandas características do PVA em 3300 cm⁻¹, estiramento O-H, em 2900 cm⁻¹ referente ao estiramento C-H e também outra banda em 1080 cm⁻¹ correspondente a vibração C-O. Para a membrana com 10 %-p de HAp, foram identificadas bandas adicionais em 560 e 1030 cm⁻¹, atribuídas ao grupo fosfato (PO₄³⁻), indicando a presença da fase bioativa na membrana. A espectroscopia Raman (Figura 2b) complementou esses resultados, evidenciando o modo vibracional do íon fosfato em 960 cm⁻¹ na amostra contendo HAp, além das bandas referentes às ligações C-H e CH₂ do PVA.

O difratograma de raios X (Figura 2c) revelou que o PVA puro apresenta um máximo de intensidade em 2θ ≈ 20°, característico de sua natureza semicristalina. Na amostra com 10 %-p de HAp, esse sinal se manteve, mas surgiram novas reflexões em 32°, cuja presença confirma a incorporação do composto na membrana.

A Figura 2d apresenta os valores de resistência mecânica à tração obtidos para as membranas de PVA puro e PVA contendo 10 %-p de HAp. O PVA puro apresentou resistência média de aproximadamente 2,7 MPa, enquanto a amostra com HAp apresentou valor reduzido, em torno de 1,4 MPa. Observa-se, portanto, que a incorporação de 10 % de HAp resultou em diminuição significativa da resistência mecânica em comparação ao polímero puro. Essa redução está associada à presença de aglomerados de partículas identificados nas análises morfológicas por MEV, os quais atuam como pontos de tensão na matriz e favorecem a ruptura precoce das fibras, comprometendo a integridade estrutural da membrana.

Discussão

A análise morfológica por MEV evidenciou diferenças significativas entre as membranas de PVA puro e aquelas contendo 10 %-p de HAp. Na ausência de HAp, a membrana apresentou fibras contínuas, regulares e sem defeitos visíveis, enquanto a amostra com HAp exibiu aglomerados de partículas bioativas ao longo das fibras, evidenciando perda de uniformidade. A incorporação da hidroxiapatita durante a eletrofiação pode gerar maior irregularidade estrutural nas fibras, o que contribui para a diminuição da resistência mecânica da membrana [1,2].

Os espectros de FTIR corroboraram a incorporação da HAp ao PVA. Além das bandas características do polímero, foram observadas transmitâncias associadas ao grupo fosfato, confirmando a presença da cerâmica na matriz. A espectroscopia Raman reforçou esses achados, com a identificação do modo vibracional ν_1 do fosfato em 960 cm^{-1} , característico da hidroxiapatita. Esses resultados indicam que a HAp foi preservada durante o processamento por eletrofiação e que a interação com o PVA ocorre de forma física, sem evidência de formação de novas ligações químicas. [3–5].

O difratograma de raios X confirmou a coexistência das fases polimérica e cerâmica. Enquanto o PVA manteve seu pico característico de estrutura semicristalina, a amostra contendo HAp apresentou leves picos cristalino, o que indicam a presença da hidroxiapatita na amostra. Esses resultados demonstram que a cerâmica preservou sua cristalinidade após o processamento, o que é desejável, uma vez que a manutenção da estrutura cristalina da HAp está diretamente relacionada ao seu potencial osteoindutor [6,7].

Os ensaios de tração revelaram que a incorporação de 10 %-p de HAp resultou na diminuição significativa da resistência mecânica em relação ao PVA puro. Esse comportamento pode ser explicado pela presença dos aglomerados de HAp, que funcionam como pontos de concentração de tensões e favorecem a propagação de trincas na matriz durante o esforço mecânico [2,8]. Assim os resultados demonstram que tal concentração compromete o desempenho mecânico da membrana, o que pode limitar sua aplicação em situações que demandem resistência estrutural elevada.

De forma geral, os resultados indicam que a adição de HAp altera significativamente a morfologia e a resposta mecânica das membranas de PVA eletrofiadas. A preservação das características estruturais da HAp sugere potencial para estimular a bioatividade, mas a redução da resistência mecânica evidencia a necessidade de otimizar a dispersão do aditivo, o processo de eletrofiação, e de avaliar concentrações inferiores, de modo a conciliar desempenho biológico e propriedades mecânicas adequadas para aplicação em regeneração óssea guiada.

Conclusão

Neste trabalho, foram produzidas e caracterizadas membranas de PVA contendo 10 % em peso de hidroxiapatita (HAp), a fim de avaliar os efeitos da incorporação da fase cerâmica sobre sua morfologia e resistência mecânica.

As análises morfológicas revelaram que a presença de 10 %-p de HAp promoveu aumento do diâmetro médio das fibras e formação de aglomerados, indicando dispersão incompleta das partículas na matriz polimérica. As caracterizações estruturais (FTIR, Raman e DRX) confirmaram a incorporação da HAp sem alterar a estrutura química do polímero, preservando suas propriedades cristalinas e grupos funcionais característicos, o que sugere manutenção de seu potencial bioativo.

Contudo, os ensaios mecânicos demonstraram que a adição de 10 %-p de HAp resultou em redução significativa da resistência à tração em comparação ao PVA puro. Esse comportamento está associado à presença de aglomerados cerâmicos, que atuam como pontos de concentração de tensões e fragilizam a matriz. Resultados semelhantes também foram reportados em outros estudos envolvendo compósitos poliméricos eletrofiados com elevadas cargas de HAp [1,2,6,9].

Portanto, conclui-se que, embora a incorporação de 10 %-p de HAp em membranas de PVA eletrofiadas favoreça a bioatividade do material, tal concentração compromete suas propriedades mecânicas, o que pode limitar sua aplicação em regeneração óssea guiada em situações que demandem maior resistência estrutural. Futuras investigações devem considerar concentrações menores de HAp ou o uso de estratégias para melhorar a dispersão das partículas, visando equilibrar desempenho mecânico e bioatividade.

Referências

- [1] ZENG, S. et al. Preparation and Characterization of Nano-Hydroxyapatite/Poly(vinyl alcohol) Composite Membranes for Guided Bone Regeneration. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 7, n. 4, p. 549–57, 1 ago. 2011.
- [2] MARTYNKOVÁ, G. S. Preparation and Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites with Hydroxyapatite and Hydroxyapatite/Clay Mineral Fillers - Review. **Nanotechnology: Nanomedicine&Nanobiotechnology**, v. 2, n. 3, p. 1–8, 16 out. 2015.
- [3] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [4] PENEL, G. et al. Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy. **Bone**, v. 36, n. 5, p. 893–901, maio 2005.
- [5] GOMES, D. S. et al. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. **Cerâmica**, v. 65, n. 374, p. 282–302, jun. 2019.
- [6] LIN, K.; CHANG, J. **1 - Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781782420330000018>>.
- [7] COPUR, O.; TEZCANER, A.; EVIS, Z. Hydroxyapatite and polycaprolactone composites as potential biomaterials in biomedical applications. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, p. 1–25, 14 jun. 2025.
- [8] ALITZEL GARCÍA-HERNÁNDEZ et al. PVA-Based Electrospun Biomembranes with Hydrolyzed Collagen and Ethanolic Extract of Hypericum perforatum for Potential Use as Wound Dressing: Fabrication and Characterization. **Polymers**, v. 14, n. 10, p. 1981–1981, 12 maio 2022.
- [9] GENTILE, P. et al. Polymeric membranes for guided bone regeneration. **Biotechnology Journal**, v. 6, n. 10, p. 1187–1197, 20 set. 2011.
- [10] TAMER UYAR; KNY, E. **Electrospun materials for tissue engineering and biomedical applications : research, design and commercialization**. Duxford, United Kingdom ; Cambridge, Ma: Elsevier/Woodhead Publishing, 2017.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela FAPESP (processo 2024/22774-2) e FAPESP (processo 2022/16643-7)