CARACTERIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) ESTRUTURADO COM ÓXIDO DE GRAFENO

Karina Laura Fernandes Cardoso (IC) e Fábio Jesus Moreira de Almeida (Orientador) Apoio: PIVIC Mackenzie

RESUMO

A produção de nanocompósitos biodegradáveis e biocompatíveis, são desafios da engenharia de materiais. Estes materiais, após concepção, podem ser utilizados como direcionamento de medicamentos, regeneração de tecidos e crescimento celular. Sua idealização baseia-se em características de adaptação ao hospedeiro e que seus elementos estruturantes possam melhorá-lo. No trabalho, foi produzida uma matriz sólida de poli (L-ácido láctico) (PLA) estruturado com diferentes porcentagens de nanofolhas de óxido de grafeno e foi observada uma melhoria nas propriedades mecânicas do material, de modo que conserve seu desempenho termoplástico. Após produção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, foram feitas análises de difração de raios-X, espectroscopia Raman e Absorção de Luz Visível, para comprovação de sua estrutura e reatividade. Com o nanoaditivo híbrido obtido, foi realizada uma estruturação na matriz polimérica através do processo de rotovaporização, e, posterior injeção. Os corpos obtidos foram submetidos a ensaios mecânicos de tração e impacto. O ensaio mecânico indicou uma queda na tensão máxima, redução da resiliência, aumentos de ductilidade e tenacidade, excelentes para nanocompósitos. A simulação no software Comsol mostrou os resultados consistentes com tipo de material, mas, é necessária sua conjugação para que as propriedades do material concebido possam ter sinergia, ainda que uma expansão da fase plástica e aumento da tenacidade foram detectados.

Palavras-chave: Poli (L-ácido lático). Óxido de grafeno. Nanocompósitos.

ABSTRACT

The production of biodegradable and biocompatible nanocomposites and their synthesis, are challenges for Materials engineering. These materials, after conception, can be used as drug targeting, tissue regeneration and cell growth. Its idealization is based on characteristics of adaptation to the host and that its structuring elements can improve it. In the work, a solid matrix of poly (L-lactic acid) (PLA) structured with different percentages of graphene oxide nanosheets was produced and an improvement in the mechanical properties of the material was observed, to preserve its thermoplastic performance. After the production of graphene oxide by the modified Hummers method, X-Ray diffraction, Raman Spectroscopy and Visible Light Absorption analyzes were performed to prove the power of his structure and reactivity. With the hybrid nanoadditive obtained, the polymer matrix was structured through the rotovaporization process, and subsequent injection. The obtained specimen was submitted to mechanical tests of traction and impact. The mechanical test indicated a drop in maximum voltage, reduced resilience, increases in ductility and toughness, excellent for nanocomposites. The simulation in the Comsol software achieved results consistent with the type of material, but it is necessary to combine them so that the properties of the designed material and its structure can have synergy, even though an expansion of the plastic phase and an increase in toughness were detected.

Keywords: Poli (lactic acid). Graphene oxide. Nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores objetivos da engenharia de tecidos é a substituição ou regeneração dos tecidos e/ou órgãos danificados por algum tipo de problema, exemplo: doenças de pele, lesões e anomalias congênitas. Como proposta de solução para tais causas, cientistas vêm trabalhando no desenvolvimento de nanocompósitos e de estruturas artificiais para suporte, os chamados "*scaffolds*". Estes são usados não só no crescimento subsequente, mas também, na fixação de células apropriadas.

Ao decorrer do crescimento celular, ocorre a biodegradação gradual dessa estrutura suporte (BRITO *et al*, 2013), possibilitando o aparecimento de um novo tecido vivo e saudável. Por isso, pesquisadores estão trabalhando para criar nanocompósitos e *scaffolds* cada vez mais rápido e de forma automática, procurando entre as técnicas mais promissoras uma que se apresente mais precisa e barata.

Por muito tempo se acreditava que um material biocompatível era completamente inerte ao corpo humano, ou seja, não ocorrendo nenhum tipo de resposta quando em contato com um meio biológico. Sucessivamente, perceberam que não era bem assim, e que na verdade a presença de qualquer tipo de material sempre motivava alguma resposta do organismo, podendo variar em função das características do meio e do tipo de aplicação. Portanto, pode-se definir a biocompatibilidade de um material através de diferentes tipos de interação com o organismo vivo, sobretudo levando em consideração o meio limítrofe ou sua interface como tecido (ORÉFICE, 2005).

Ademais, um material com propriedades biocompatíveis precisa ter a capacidade de exibir uma resposta conveniente a uma situação singular. Melhor dizendo, é necessário que o material seja aceito pelos tecidos circunvizinhos, evitando desta forma infecções, irritações, alergias e rejeição do organismo humano. São definidos quatro tipos fundamentais de interação entre tecido-implante: Não tóxica (algumas vezes denominada de parcialmente inerte ou bioinerte), tóxica, bioativa e biodegradável (PEREIRA, 1999).

Assim sendo, define-se um material biocompatível como sendo qualquer substância ou combinação de substâncias, sintética ou natural, não apresentadas como drogas, tendo possível aplicabilidade num determinado período de tempo, integral ou parcial como parte de um sistema que substitua ou estimule o aumento do tecido, órgão ou função do corpo. Além disso, estes são materiais de fundamental importância no ramo dos implantes e dispositivos extracorpóreos utilizados em cirurgias nos campos de medicina humana, medicina veterinária e odontologia (BASSO, 2014; DEE et al., 2002; MATOS, 2017). Ainda sobre suas características, este tipo de material apresenta uma combinação de propriedades químicas, físicas e biológicas que se mostra exequível para a utilização no corpo humano (ORÉFICE, 2005).

Dentre os materiais bioativos sobressaem os polímeros biodegradáveis, estes podem ser definidos por se degradarem em dióxido de carbono, biomassa e água, como resultado da atividade de enzimas ou microrganismos vivos. Temos como exemplo: poli(ácido lático) (sigla: PLA), a policaprolactama (PCL), poli(B-hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxialcanoatos) (PHAs), entre outros (FRANCHETTI, 2006).

A concepção do trabalho está em melhorar as propriedades dos materiais "2D" revestindo os polímeros que são considerados adequados para estruturação em humanos. A união de suas propriedades pode resultar em materiais melhores e tecnológicos.

1.1. Problema da pesquisa

O poli (L-ácido láctico) é um polímero muito visado tecnologicamente por ser biodegradável, e por ser visto na biomedicina, como material biocompatível (CHEN, 2003). Alta claridade, capacidade de impressão e rigidez combinadas com a capacidade de ser processado em equipamentos convencionais de embalagens, torna o PLA um dos termoplásticos mais desejados do mercado, principalmente quando se trata de polímero biodegradável e bioabsorvível (LASPRILLA, 2011), isso porque proporciona sua aplicabilidade de maneira responsável, uma vez que este não gera impactos nem resíduos ao meio ambiente (PONCE *et al,* 2009).

Contudo, seu elevado custo, baixa estabilidade térmica dimensional (PEREIRA, 2014), e sua fragilidade, limitam suas aplicações abrindo desta forma, lacunas às pesquisas com o intuito de maximizar essas propriedades. Realçando assim a incorporação de nanocargas como uma estratégia para aprimorar e/ou acrescentar as propriedades do polímero, mantendo suas características fundamentais.

A ideia central do trabalho é estruturar no PLA nanopartículas de óxido de grafeno (GO), ou seja, produzir um nanocompósito híbrido; pois se acredita que o GO recobre o material e propõe potencialmente melhoras de propriedades (ZHANG, 2010) e físico-mecânicas (ARAÚJO, 2006), sendo esta última a mais desejada. Assim, é possível sintetizar um novo material com características mecânicas promissoras, mesmo após o processo de extrusão, e possivelmente moldá-lo em impressora 3D, objetivando uma perfeita aplicabilidade para o fim desejado.

A aplicação em outros campos com diferentes proporções através da simulação. Com resultados reais, pode-se parametrizar um *software* para que se tenha uma análise preditiva e comportamental do material em situações e aplicações adversas. O *software Comsol Multiphysics* é um vigoroso software de simulação de multifísicas que faz uso do Método dos Elementos Finitos (MEF); este proporciona através de uma imensa biblioteca integrada de físicas e matemática, modelar qualquer padrão por um sistema *PDEs (partial differential equation – equações diferenciais parciais)* e consequentemente submeter a composição idealizada a ensaios mecânicos, elétricos e térmicos (COMSOL, 2018).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais híbridos, como por exemplo os nanocompósitos, são caracterizados por apresentarem, pelo menos um, dos seus componentes com dimensões nanométricas. Assim como acontece nos compósitos tradicionais, há uma matriz na qual as partículas do nanomaterial ficarão dispersas (ESTEVES, 2004).

Os componentes usados em um nanocompósito podem ser de três tipos de natureza, inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânico ou orgânica/orgânica. A incorporação de cargas do tipo inorgânicas em polímeros resulta em materiais que apresentam maior resistência mecânica (OU, 1998), maior estabilidade térmica ou propriedades ópticas, magnéticas, e elétricas superiores (ESTEVES, 2004). Essas melhorias são consequências do uso de cargas que apresentam dimensões nanométricas (1-500 nm), pois possuem uma área de superfície elevada, promovendo sua melhor dispersão; melhor dizendo, as propriedades físicas, dependem diretamente da homogeneidade da matéria.

Muito se discute o cenário da preparação de nanocompósitos com matrizes poliméricas, já que permite, em muitos casos, encontrar uma possibilidade de baixo custo, devido à utilização de menor quantidade da nanocarga (que apresenta o custo mais elevado), mas possibilitando elevar o nível de desempenho consideravelmente, permitindo resultar da sinergia entre os componentes.

O número elevado de publicações nos últimos anos sobre nanocompósitos, bem como artigos de revisão, refletem o desenvolvimento crescente na área de preparação desse tipo de material. O avanço contemporâneo em novas técnicas de biofabricação juntamente com o desenvolvimento de biomateriais, como polímeros biodegradáveis e bioabsorvíveis, concedem à médicos especializados a chance de recuperar tecidos e/ou órgãos danificados por doenças, lesões ou traumas; melhor dizendo, proporcionando uma melhor qualidade de vida (LASPRILLA, 2011).

Dentre os biomateriais mais importantes para a produção de dispositivos está o Poli(ácido lático) (PLA), isso porque este pode ser sintetizado por meios fermentativos usando açúcares advindos da cana-de-açúcar, tornando-se altamente vantajoso ao Brasil por possuir destaque mundial em plantio dessa gramínea perene (LASPRILLA, 2011).

O PLA é um polímero constituído por moléculas de ácido lático, e apresenta características interessantes como, por exemplo, a facilidade de degradar-se em água e em dióxido de carbono (LASPRILLA, 2011). O ácido lático origina o PLA por meio da policondensação, esta que por sua vez apresenta uma dificuldade de remover a água formada durante a reação, podendo limitar a massa molar alcançada devido a hidrólise das ligações ésteres (PORTER, 2006).

O PLA apresenta temperatura de fusão (Tm) entre 173 a 184 °C, temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de 57-65°C, e um módulo de elasticidade entre 2,7 e 16,0 GPa, além de apresentar 37% de cristalinidade e um grupo metil, fazendo com que ele seja classificado como hidrofóbico, mais resistente a hidrólise (PEREIRA, 2014). Por sua vez, o polímero já apresenta alta resistência mecânica, mas também demonstra comportamento termoplástico, biocompatibilidade e sensibilidade à água – degradação lenta, se comparado a outros polímeros solúveis, que incham em contato com a água - (NAGEM FILHO et al, ; 2007).

O alto crescimento do desenvolvimento na área da nanotecnologia tem se dado devido às grandes inovações que suas características proporcionam, melhor dizendo, estes apresentam não só as propriedades equivalentes de um nanocompósito tradicional, mas também, propriedades especiais como: ópticas, elétricas e magnéticas. O que significa um enorme passo na otimização dos materiais já existentes, uma vez que os nanoativos podem proporcionar o desenvolvimento de produtos com propriedades de engenharia avançada, quando combinados componentes individuais, seja como estrutura ou recobrimento (ALEXANDRE, 2000).

Os nanocompósitos poliméricos tem se mostrado mais vantajosos em relação aos nanocompósitos convencionais, porque apresentam propriedades mecânicas parecidas ou superiores, mesmo utilizando pequenas quantidades de materiais inorgânicos como dopantes; destacando que, o desempenho de um nanocompósito está diretamente ligado aos métodos de dispersão usados do material inorgânico na matriz polimérica (ESTEVES, 2004).

É preciso garantir que os materiais lamelares inorgânicos usados como dopante apresentem a possibilidade de intercalação das camadas e alta razão de aspecto, pois

proporciona uma maior produção de uma matriz polimérica com um grau de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1µm). Esse tipo de aplicabilidade pode conferir, a um novo material, melhorias significativas de suas propriedades, entre elas: mecânicas (módulo, tração, e resistência à fratura), de barreira (resistência a solventes e permeabilidade), ópticas e de condutividade iônica.

Derivado do grafite, o óxido de grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, muito leve, quase transparente, ótimo condutor de calor e eletricidade, além de ser o material mais forte já encontrado; consiste basicamente em uma folha plana de átomos de carbono densamente compactados (SCIENTIFIC AMERICAN, 2011).

Em níveis de dispersão, o óxido de grafeno, uma vez que, completo seu processo de síntese e tratamento térmico ainda existe um percentual de oxigênio, o que facilita a dispersão na matriz polimérica, apresentando assim folhas com espessuras atômicas, ou que proporcionam uma boa dispersão do material (MARASCHIN, 2016).

Muitos pesquisadores ainda tentam desenvolver maneiras de revolucionar a produção de folhas de grafeno em larga escala. Uma das opções mais viáveis é utilizar a oxidação do grafite, que gera como produto o óxido de grafeno. Há evidências em inúmeros trabalhos de que a presença de óxido de grafeno reduzido melhor as propriedades térmicas de matrizes poliméricas. (COSTA, 2014).

A diferença entre grafeno e óxido de grafeno, é que no óxido de grafeno há presença de hidroxila, carboxila e epóxi na superfície e extremidades da folha de carbono. Este composto destaca-se em relação ao grafeno já que possui melhor solubilidade e apresenta-se estável em meio aquoso (WICK, 2014).

Uma pesquisa já realizada, afirma que ao adicionar 0,05% de GO a uma matriz polimérica de PLA resulta numa melhora das propriedades para aplicações biológicas, mais especificamente em propriedades mecânicas e de superfície (SIQUEIRA, 2018). Existe também uma ressalva sobre a adição de pequenas quantidades de GO em aplicações nos materiais usados em impressora 3D, e foi comprovada uma melhora efetiva no processo de impressão 3D (SIQUEIRA, 2018).

Todos esses processos de desenvolvimento, que contemplam desde melhoria de propriedades dos materiais poliméricos até acréscimo de propriedades advindas das nanocargas são facilmente observados durante o processo de caracterização através de diferentes técnicas de espectroscopias e análises mecânicas.

Difração de raios X (DRX) verifica diferenças estruturais, redes e composições de materiais (LOPES, 2013). A espectroscopia ultravioleta/Luz Visível (UV/VIS) é outro tipo de espectroscopia, mas esta se baseia em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Tal média apresenta a quantidade de luz absorvida pela amostra e relaciona a mesma com a concentração do analito.

A espectroscopia Raman permite que o usuário obtenha o registro do comportamento vibracional de uma molécula, esclarecendo o modo como ela é formada, bem como a maneira em que interage com outras moléculas ao seu redor (GALZERANI, 2012).

O processo de difusão de feixes inelásticos de luz Raman, conforme descrito pela mecânica quântica, se dá quando os fótons interagem diretamente com uma molécula que pode evoluir para um estado virtual, de maior energia. Quando este estado é diferente do estado esperado (Espalhamento Rayleigh), chama-se de espalhamento Raman. A partir desse estado de maior energia, podem ocorrer resultados diferentes, sendo um desses o relaxamento da molécula até um nível de energia vibracional que é diferente do nível de energia do seu estado inicial, produzindo fótons de energia diferente.

A diferença numérica entre a energia dos fótons incidentes e a energia dos fótons propagados é chamada de energia Raman ou de diferença de energia de deslocamento Raman (MOSKVITCH, 2020). A Figura 1 apresenta o espectro Raman GO, grafite e de uma liga de prata, cálcio e óxido de grafeno reduzido CA-RGO-Ag-6.GO.



Figura 1 – Espectro Raman de GO, grafite e CA-RGO-Ag-6.GO.

Fonte: (ZHENG, 2017).

Por último, com a Modelagem do *Comsol Multiphysics* possibilita compreender os âmbitos da simulação de fenômenos de eletromagnetismo, mecânica estrutural, acústica, fluxo de fluido, transferência de calor e reações químicas (COMSOL, 2018).

3. METODOLOGIA

3.1. Características do PLA

Para a obtenção dos nanocompósitos de PLA estruturado com GO, foi utilizado o poli (L-ácido láctico), fornecido pela empresa NatureWorks LLC, grade Ingeo[™] Biopolymer 3D LAB, na forma de *pellets*. A Tabela 1 traz as principais propriedades do PLA tratado.

Parâmetro	Configuração		
Densidade (g/cm ³)	1,24		
Temperatura de Fusão (T _m) (°C)	185		
Temperatura de Transição Vítrea (Tg) (°C)	60		
Índice de Fluidez a 190°C (g/10min)	35		
Fanta - Flaharada nala autor			

Tabela 1 – Propriedades do PLA utilizado

Fonte – Elaborado pelo autor.

3.2. Síntese do percursor GO

A Figura 2, abaixo mostra a síntese do óxido de grafite pelo método de *Hummers* modificado, tal que, demonstrada a primeira parte da síntese onde se adiciona o grafite em pó, nitrato de sódio e ácido sulfúrico. Posteriormente na etapa II é adicionado o permanganato de potássio, e por fim, na III água deionizada e peróxido de hidrogênio.

Figura 2 – Síntese do óxido de grafite pelo método de Hummers modificado.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Em seguida a Figura 3, mostra o processo de obtenção do óxido de grafeno a partir do óxido de grafite. Este passo consiste na lavagem do óxido de grafite com água deionizada, ácido clorídrico, acetona e etanol, visando desacidificar o material para em seguida ser levado até uma estufa, e ao sonicador, resultando na separação das camadas do grafite.



Figura 3 – Processo de obtenção do GO a partir do óxido de grafite.

Fonte – Elaborado pelo autor.

3.3. Moagem e mistura dos componentes PLA e GO

A Figura 4 mostra em A o processo de diminuição da granulometria do Poli(ácido lático) por meio de um moinho de facas, após um banho de nitrogênio líquido, e em B o processo de rotovaporização, técnica usada para promover a incorporação na nanocarga na matriz polimérica (PLA).



Figura 4 – Diminuição da granulometria do PLA em moinho de facas e posterior processo de rotovaporização.

Fonte - Elaborado pelo autor.

3.4. Caracterizações do GO

As caracterizações foram desenvolvidas em diferentes laboratórios, as amostras para estudo de difração de raios-X foram preparadas em pó, possibilitando a análise dentro do Instituto de Geociências Aplicadas da USP, por meio do aparelho *Bruker*, modelo D8 *Advance Da Vinci* com detector *LYNXEYE* e ótica *TWIN-TWIN*, tipo *XRXAY POWDER DIFRACTION*, *eiger2_R500k*; operada com radiação K-alfa de cobre comprimento de onda de 0.15418nm, tensão de 40kW e corrente de 20mA. Nesse modelo, a amostra ficou imóvel ao passo que o detector e emissor se movem visando a ausência de trepidações e possíveis perda do material.

As análises de espectroscopia raman foram feitas no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM); tais espectros foram realizados por meio do equipamento Raman *Witec*, modelo Alpha 300R, laser com comprimento de onda 532nm e lentes de aumento de 10x, 50x e 100x, sob potência média de 1mW.

Por fim, as análises UV/VIS foram obtidas no Laboratório de Pesquisas Avançadas em Química da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM) por meio do espectrofotômetro *Thermo Fischer Scientific*, modelo Genesys *10S*. Para tanto as amostras dos materiais foram transferidas para cubetas de quartzo com percurso ótico de 1,0cm para as determinações analíticas. Com as amostras previamente diluídas de 10 a 12 vezes em água deionizada antes da realização das medições, as dispersões aquosas foram obtidas sob corrente elétrica i = 50mA.

3.5. Processo de injeção do material

Por meio da técnica de injeção o material, seco e homogeneizado foi colocado num funil, auxiliando assim o direcionamento para a rosca. Ao longo desta etapa, o material fundiu-se chegando ao canhão, onde foi exercida uma pressão de injeção para direciona-lo ao molde. Uma vez lá dentro o material sofreu uma força chamada "força de recalque", responsável por impedir a volta do material para o bico injetor.

Por fim, o material foi injetado para o molde e os corpos de prova prontos foram retirados e reservados para os testes mecânicos.

As composições montadas em termos percentuais de massa foram: (100,0%PLA), (99,7%PLA-0,3%GO), (99,5%PLA-0,5%GO) e (99,0%PLA-1,0%GO).

3.6. Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos como resistência à tração, e ao impacto, foram utilizados para avaliar as propriedades dos materiais obtidos.

3.6.1. Ensaio de resistência à tração

O ensaio de tração foi realizado dentro das diretrizes da norma ASTMD 638, por meio do equipamento Zwick Roel; da UPM (Universidade Presbiteriana Mackenzie). Os corpos de prova foram submetidos ao esforço de tração até a ruptura, mediante a uma carga de tração gradativamente crescente com uma velocidade de 5mm/min; obtendo assim, valores para tensão máxima e deformação final.

3.6.2. Ensaio de resistência ao impacto

O ensaio de impacto foi realizado dentro das normas ASTMD 256, através do ensaio IZOD, no qual o material foi submetido ao equipamento Tinius Olsen, modelo 92T 25, com display de sistema de impacto modelo 892, presente no Laboratório de Engenharia de Materiais da UPM, objetivando quantificar a susceptibilidade mecânica relativa de um corpo de prova a uma carga de impacto com peso na extremidade; os resultados são expressos em função da energia cinética consumida pelo pêndulo para romper o corpo de prova quando o mesmo é solto e chocado com seu centro.

3.7. Simulação dos resultados e otimização da composição

Para a simulação no *software Comsol Multiphysics* foi seguido o fluxo geral de trabalho, para otimizar o sistema, sendo ele: Definição de parâmetros, geometria, material, físicas e malha. Podendo então encontrar soluções dos problemas multifísicos, sejam

estudos estacionários ou transientes. Por fim, gerado estruturação automática dos resultados obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras abaixo está apresentado os resultados prometido no item 3.4, ou seja, as análises de DRX, UV/VIZ e Raman do GO utilizado para a síntese do nanomaterial usado no trabalho.

Figura 5 – DRX do GO utilizado para a síntese



Fonte - Elaborado pelo autor.

Pode-se perceber, na Figura 5, que por meio da análise de difração de raios-X o GO estava presente pois demonstrou um pico aproximadamente em 11 graus.



Figura 7– Raman GO obtido pelo método de *Hummers* modificado.



Para análise UV/VIS obteve-se como resposta picos de absorção máxima em 230nm e 309nm, o que evidencia a presença de ligações duplas entre carbonos, e entre carbono e

oxigênio respectivamente, estando de acordo com a literatura para GO; bem como na Figura 7 em análise por Raman.

Após a obtenção do PLA estruturado com GO, direto da injetora, os corpos obtidos supra citados no item 3.5, foram submetidos a ensaios de tração (item 3.6.1) e impacto (item 3.6.2).

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos de PLA estruturados com GO, em comparação aos corpos de PLA puro. Os resultados aferidos foram: módulo de tração (MPa), resistência máxima à tração (MPa) e alongamento na tensão máxima (%).

Amostra	Módulo Máximo sob Tração (MPa)	Resistência Máxima à Tração (MPa)	Alongamento na Tensão Máxima (%)	
I (100,00 % PLA – 0,00 % GO)	3044,53±207,03	77,27±4,46	3,60±0,21	
II (99,70 % PLA – 0,30 % GO)	2657,50±154,13	69,99±5,28	2,88±0,26	
III (99,50 % PLA – 0,50 % GO)	2951,76±206,62	77,64±4,39	3,05±0,27	
IV (99,00 % PLA – 1,00 % GO)	3046,47±167,55	81,20±5,68	3,13±0,25	
Fonto Elaborado nolo autor				

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos PLA/GO obtidos.

Fonte – Elaborado pelo autor.

A Figura 8 apresenta o comparativo entre os resultados dos ensaios de tensão-deformação para corpos de PLA puro (azul), PLA com 0,3% em massa de GO (laranja), PLA com 0,5% em massa de GO (roxo) e PLA com 1,0% em massa de GO (verde).



Figura 8 – Média dos resultados para o ensaio de tração dos nanocompósitos de PLA/GO obtidos.

Pode-se dizer, por meio da Figura 8, que os nanocompósitos obtidos até o momento por rotovaporização utilizando água com solvente, provavelmente, causam uma hidrólise na

Fonte - Elaborado pelo autor.

matriz polimérica de PLA, diminuindo a sua massa molar e, consequentemente, suas propriedades mecânicas, o que é facilmente observado quando o aumento da carga de GO provoca uma queda na tensão máxima, entretanto um alongamento próximo de 4%.

A presença de GO diminui o módulo de elasticidade sob tração nas concentrações de 0,3 e 0,5% de GO. Na concentração de 1,0% de GO, não há interferência no módulo de elasticidade sob tração. Além disso, também pode-se afirmar que a resistência à tração aumenta com o aumento da concentração de GO.

Para as concentrações de 0,5 e 1,0% de GO ocorre um aumento de resistência à tração de 0,47 MPa e 5,08 MPa respectivamente, em relação ao PLA puro. Quanto maior a concentração da nanocarga, maior é o alongamento na tensão máxima, sua presença aumenta a ductilidade, observa-se na presença de GO um aumento de alongamento em 21,6% antes da ruptura sob tração.

Em resumo temos para a composição de 1,0% maior tenacidade (área abaixo da curva até a ruptura), para 0,0% um alongamento até a queda de tensão de 14,7%, e para 0,3% presença de um comportamento anômalo, ou seja, o material alongou menos até o escoamento.

As figuras (9-11) apresentam os resultados dos ensaios de tração para os nanocompósitos PLA/GO obtidos. O foco desta análise gráfica é pontuar a variação comportamental em função da quantidade de GO estruturada ao PLA, respectivamente estão: módulo de tração (MPa), alongamento na tensão máxima (%) e resistência máxima à tração (MPa). Já a Figura 12 apresenta os resultados dos ensaios de impacto para os nanocompósitos PLA/GO obtidos.





Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 10 – Alongamento na tensão máxima sob tração dos nanocompósitos de PLA/GO obtidos.



Fonte – Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Resultados para a resistência máxima sob tração dos nanocompósitos de PLA/GO obtidos.



Fonte – Elaborado pelo autor.



Figura 12 – Ensaio de resistência ao impacto dos nanocompósitos de PLA/GO obtidos.

Fonte – Elaborado pelo autor.

Observa-se que em todas as composições a resistência ao impacto se elevou com a presença do GO estruturado. A composição com 0,5% de GO demonstrou uma excelente melhora em termos de resistência ao impacto mostrando o maior resultado médio obtido entre as análises.

Embora as composições com 0,3% e 1,0% de GO também tenham aumentado a resistência ao impacto, não permitem afirmar que este aumento é superior aos das outras amostras; outro ponto a ser destacado é que estas composições obtiveram resultados muito similares a ponto de não apresentar discrepância ao realizar um teste estatístico de hipótese para médias amostrais. Os aumentos de resistência do impacto foram de 7,52%, 46,19% e 0,57% para 0,3%, 0,5% e 1,0% de GO respectivamente.

O software Comsol foi utilizado como um padronizador pela composição e a composição escolhida foi a de 99,0% de PLA estruturado com 1,0% de GO. A análise não se mostrou precisa quanto ao gráfico da Figura 8, mas inferiu a fase elástica e plástica na mesma proporção. Faltam ainda uma série de ajustes para os níveis de pressão e deformação, e fica como proposta a um novo trabalho. A Figura 1363 apresenta uma simulação de um ensaio de tensão – deformação que foi levantada pelo *software* na composição supracitada.





Fonte - Elaborado pelo autor.

Ao compararmos a Figura 8 com a Figura 13, podemos perceber que a Figura 1363 nos trás uma aproximação numérica relativa aproximada ao estado real, isso porque o software não é capaz de simular o momento de ruptura do material e sim o momento de encruamento, isto é, a linguagem de programação do programa quantifica a análise após a deformação específica do material. Sendo assim, percebe-se que há um aumento de resistência em determinados pontos específicos. A Figura 14 mostra o tipo de ensaio e o modo ao qual o corpo simulado da Figura 13 foi tensionado.





Fonte – Elaborado pelo autor.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos resultados podemos concluir que foi possível obter óxido de grafeno (GO) com características semelhantes às apresentadas pela literatura, e compósitos com nanopartículas de GO, estruturados no polímero natural PLA, com boa qualidade superficial.

Tem-se que quanto maior a concentração de GO na matriz polimérica maior será sua ductilidade, e também é menor sua tensão de escoamento, consequentemente, é possível dizer que a presença da nanocarga aumentou a cristalinidade do PLA.

Valendo a ressalva de que os resultados obtidos podem ter sido mascarados pelo tipo de homogeneização prévia (rotovaporização), utilizando água como solvente, podendo ter causado hidrólise da matriz, e esta pode ter sido favorecida pela presença de GO; além disso, usar água como solvente no processo de mistura da matriz com a nanocarga ocasionou uma diminuição da massa molar do PLA.

A caracterização morfológica por Raman da nanocarga de GO, mostrou que houve ótimo recobrindo da matriz polimérica, ou seja, obtendo relativo sucesso ao unir ambos os materiais (PLA e GO) para desenvolvimento de um nanocompósito.

A presença de GO nos nanocompósitos obtidos diminui o módulo de elasticidade sob tração nas concentrações de 0,3% e 0,5%; já na concentração de 1,0%, praticamente, não interfere no módulo de elasticidade sob tração.

Pode-se ressaltar também, que a presença da nanocarga nos nanocompósitos diminui a resistência à tração na concentração de 0,3% de GO em 9,42%, quando se compara com a resistência à tração do PLA puro. Provavelmente, o GO nesta concentração atue como uma descontinuidade na matriz polimérica.

Em análise, as concentrações 0,5% e 1,0% apresentaram um aumento na resistência à tração de 0,47% e 5,08%, respectivamente; e ao comparar o alongamento na tensão máxima do PLA puro com os nanocompósitos obtidos contendo diferentes proporções de GO, observa-se que a presença do GO diminui este alongamento.

Não menos importante, pode-se observar que a presença de GO em todos os nanocompósitos conferiu aumento de resistência ao impacto, sendo que a condição de 0,5% de GO referendou uma melhora significativa.

Por fim, a simulação no software Comsol não atingiu os mesmos resultados que o ensaio real, mas também indicou uma expansão da fase plástica e aumento da tenacidade,

registrando que a parametrização será fator crucial para estudos futuros, tendo o software como ferramenta decisiva na análise preditiva.

Concluindo assim, que a utilização de PLA estruturado com nanocargas de GO em composições entre 0,3% e 1,0% estão aptas para a utilização em nanocompósitos. Além de ainda apresentar uma enorme área de estudos para ajustes de níveis de pressão e deformação dentro de simulação no *software Comsol Multiphysics* para o desenvolvimento de um novo trabalho.

6. REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.** Materials Science and Engineering. v. 28 p. 1-63, 2000.

ARAÚJO E.M.; MELO, T.J.A.; OLIVEIRA, A.D.; HOMARA, L.D.; KASSELYNE, A.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. Dissertação com anais no Departamento de Engenharia de Materiais, (UFCG); 2006.

BASSO, R.C.F. **Uso de scaffolds de poli L lactide e de poli L lactide com hidroxiapatita em calota craniana: modelo experimental em ratos Wistar.** Tese com anais na *Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Ciências Médicas*; 2014.

BRITO, A. F. L.; ABIZAID, A.; COSTA JR., J. R. Stents.; **bioabsorvíveis: já é hora de "absorvermos" esse conceito?** *Rev. Bras. Cardiol. Invasiva* [online]. v.17, n.1, pp.110-116, 2009. ISSN 2179-8397. http://dx.doi.org/10.1590/S2179-83972009000100019>, 2009.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; **Tenacificação do Poli(Ácido Lático) pela Adição do Termopolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila**). 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) *PPG-CEMat/Universidade Federal de Campina Grande*. Campina Grande, 2013.

CHEN, C.C. **Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends.** *Biomaterials,* v.24, p.1167-1173, 2003.

COMSOL. **COMSOL Multiphysics Quick Start and Quick Reference.** Disponível em: https://extras.csc.fi/math/comsol/3.4/doc/multiphysics/wwhelp/wwhimpl/js/html/wwhelp.htm?c ontext=multiphysics&file=html_quickintro.1.1.html > 2016 Acesso em 15\10\2018.

COSTA, C.B.; SILVA,D.P.; SENNA,L.F.; CESAR, D.V. **Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno** – *In: 20° Congresso Brasileiro de Engenharia Química; Florianópolis* – *SC;* 12 A 22 out de 2014.

DEE, K.C.; PULEO, D.A.; BIZIOS, R.. *An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions*. **Hoboken**: John Wiley & Sons, Inc., 248 p. 2002

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova.* v. 27, p. 795-806, 2004.

FRANCHETTI, S. M. M. ; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. *Química Nova*, SBQ SP, v. 29, p. 811-816, 2006.

GALZERANI, J.C.; ARIANO D.G.R. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** *Revista Brasileira de Ensino de Física* 2012, v. 34, n. 4, 4309, 2012.

LASPRILLA, R.; ASTRID, J.; **Síntese do poliácido láctico a partir do ácido láctico para aplicação biomédica.** Dissertação de Mestrado. *Anais <u>Repositório da Produção Científica e</u> <u>Intelectual da Unicamp</u> 2011.*

LOPES, G.A.C.; FONSCECA, H.D. **Avanços em caracterização de amostras sólidas** cristalinas através de Difratometria de Raios-X. *Artigo de revisão de literatura Estação Científica (UNIFAP)*, ISSN 2179-1902 Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, 2013.

MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Tese de mestrado. *Anais da Universidade Pontifícia Católica do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre; 2016.

MATOS, B.D.M. Scaffolds de PLA (Poli(ácido lático)) modificados com nanopartículas de quitosana/polifosfato de sódio para aplicação da engenharia de tecidos. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal - NAPPGB da Universidade de Araraquara; 2017.

MOSKVITCH, K. Painless laser device could spot early signs of disease. *BBC News. September2010.* Acesso em 28/02/2020.

NAGEM FILHO, H.; CAMPI JÚNIOR, L.; NAGEM, H. D.; FRANCISCONI, P. A. S. Engenharia tecidual dos biomateriais / Scaffolds in tissue engineering bone. *Innov. implant.* j;2(3):54-62, jun. 2007.

OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. Z. A new conceptionon the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via *in situ* polumerization. Polym. Sci., Part B: Polym, Phys. Article. 36, 789. 1998.

ORÉFICE, R.L. **Biomateriais e Biocompatibilidade.** *In:* F. ORÉFICE (org.), Uveíte: Clínica e Cirúrgica: Texto & Atlas. 2^a ed., Rio de Janeiro, vol. 2, p. 1317-1351. 2005.

PEREIRA, A.P.V.; VASCONCELOS, W.L.; ORÉFICE, R.L. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 9(4):104-109,1999.

PEREIRA, R.B.; MORALES, A.R. Study of mechanical and thermal behavior of PLA modified with nucleating additive and impact modifier. São Carlos, v.24, n.2, 2014.

PONCE, P.; BUENO, V. B.; LUGÃO, A. B. Filmes biodegradáveis produzidos com poli(caprolactona)(PLC) e nanopartículas de prata: embalagens ativas para maçãs. *In:* 10° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), P. 181, 2009.

PORTER, K. A. Ring Opening Polymerization of Lactide for The synthesis of Poly
(Lactic Acid).2006Disponíveisem:http://chemistry.illinois.edu/research/organic/seminar_extracts/2005_2006/06_Porter.pdfAcesso em 1/10/2015Acesso em 1/10/2015

SCIENTIFIC AMERICAN editors. Graphene: The Pencil Material That Will Revolutionize Our Lives. *Rev Scientific American*, 2011.

SIQUEIRA, A.S. Obtenção de *scaffolds* poliméricos baseados em poli (ácido lático), hidroxiapatita e óxido de grafeno utilizando o método de manufatura aditiva por *"Fused deposition modeling".* Dissertação para pós-graduação com *anais a Universidade Presbiteriana Mackenzie*; 2018.

WICK, P. **Classification framework for graphene-base materials.** Tese. *Anais da Angewendte Chemie. Switzerland*, v. 53, p.7714-7718, 2014.

ZHANG, G.; LI, B. Impacts of doping on termal and thermoelectric properties of nanomaterials. *Rev Royal Society of chemistry 2010*;(Review Article) (2): 1058-1068.

ZHENG, Y.; WANG, A.; WANG, Z.; FU, L.; PENG, F. Facial Synthesis of Carrageenan/Reduced Graphene Oxide/Ag Composite as Efficient SERS Platform. *Research, vol* 20. No.1 São Carlos Jan./Feb.2017.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. **Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability.** Article - American Chemical Society. Chem. Mater., 13, 12, 4649-4654. 2001.

Contatos: klfcacademico@gmail.com e fabio.almeida@mackenzie.br