

NANOCOMPÓSITOS DE PLA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PSEUDOBOEMITA OBTIDA PELO PROCESSO SOL-GEL, TRATADA COM OCTADECILAMINA PARA APLICAÇÕES EM PRÓTESES BIOABSORVÍVEIS

Júlia de Almeida Sá Lima Baptista (IC) e Leila Figueiredo de Miranda (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackenzie CNPq

RESUMO

O fabrico de novos suportes biodegradáveis (*scaffolds*) que orientam e estimulam a regeneração de tecidos continua a ser uma questão importante nas abordagens de engenharia de tecidos. São necessários *scaffolds* que possuam biodegradabilidade adequada, tamanho de poro, interconectividade, bioatividade e propriedades mecânicas de acordo com o tecido lesionado. O objetivo deste trabalho foi produzir matrizes de poli (ácido láctico) (PLA) contendo nanopartículas de pseudoboemita, produzida pelo processo sol-gel e tratadas com octadecilamina, utilizando a técnica intercalação por fusão, e avaliar suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Foram produzidos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% de pseudoboemita tratada em um misturador fechado de alta rotação, a seguir foram moídos em um moinho de facas e, posteriormente, injetados. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), ensaios térmicos e mecânicos. A adição de pseudoboemita promoveu aumento no índice de fluidez, e provocou um decréscimo nas propriedades mecânicas e térmicas do nanocomposto obtido.

Palavras-chave: Biopolímero. Poli(ácido láctico). Pseudoboemita. Nanocompósitos poliméricos. *Scaffolds*.

ABSTRACT

The manufacture of new biodegradable supports (*scaffolds*) that guide and stimulate tissue regeneration continues to be an important issue in tissue engineering approaches. *Scaffolds* are required that possess adequate biodegradability, pore size, interconnectivity, bioactivity and mechanical properties according to the injured tissue. The objective of this work was to produce poly (lactic acid) (PLA) matrices containing pseudoboemite nanoparticles, produced by the sol-gel process and treated with octadecylamine, using the fusion intercalation technique and evaluating its physicochemical and mechanical properties. Nanocomposites containing 1, 3 and 5% of treated pseudoboemite were produced in a closed high speed mixer, then milled in a knife mill and then injected. The nanocomposites obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal and mechanical tests. The addition of

pseudoboemite promoted an increase in the melt index, and caused a decrease in the mechanical and thermal properties of the obtained nanocomposite.

Keywords: Biopolymer. Poly (lactic acid). Polymeric nanocomposites. Scaffolds.

1. INTRODUÇÃO

Material biocompatível pode ser definido como sendo qualquer substância ou combinação de substâncias (que não sejam drogas), sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. São materiais que constituem partes de implantes, dispositivos extracorpóreos e descartáveis que são utilizados em medicina, cirurgia, odontologia e medicina veterinária, em todos os aspectos relacionados ao cuidado com a saúde (DEE et al., 2002).

Esses materiais apresentam uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que torna viável sua utilização no corpo humano (ORÉFICE, 2005).

Um material biocompatível tem que ter a capacidade de apresentar uma resposta adequada a uma situação específica. Este material deve ser aceito pelos tecidos que estão próximos e também pelas demais partes do corpo, não devendo produzir irritação, infecções ou alergia no organismo humano.

Inicialmente acreditava-se que um material era biocompatível se fosse totalmente inerte ao corpo humano, não ocorrendo resposta alguma do meio biológico à sua presença mas, posteriormente, observou-se que a presença de qualquer tipo de material sempre ocasiona alguma resposta do organismo, podendo variar em função do tipo de aplicação e das características dos pacientes. Desta forma, a biocompatibilidade de um material é definida a partir dos diferentes tipos de interações do organismo com o material, principalmente levando-se em consideração sua interface como tecido ou meio circunvizinho (ORÉFICE, 2005).

Os tipos de interação entre tecido-implante são fundamentalmente dependentes do tipo de material e podem ser reunidos nos seguintes grupos: tóxica, não-tóxica (muitas vezes chamada de bioinerte ou parcialmente inerte), bioativa e biodegradável (PEREIRA, VASCONCELOS; ORÉFICE L., 1999).

Entre os materiais bioativos e biodegradáveis destacam-se os polímeros biodegradáveis que podem ser definidos os que constituem uma família de plásticos que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de microrganismos vivos ou enzimas.

Como exemplo, de polímeros biodegradáveis tem-se o poli(ácido láctico) PLA, o poli(ácido glicólico) (PGA), a policaprolactama (PCL), o poli(tereftalato-co-adipato de butileno) (PBAT), poli(hidroxicanoatos) (PHAs), poli(B-hidroxibutirato) (PHB), entre outros (FRANCHETTI; MARCONATTO, 2006).

O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero de grande interesse tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental, como plástico biodegradável, e na área biomédica, como material biocompatível (CHEN, 2003).

A capacidade do PLA ser processado em equipamentos convencionais de embalagens aliados à combinação de suas propriedades desejáveis, como alta claridade, rigidez e capacidade de impressão está proporcionando uma nova oportunidade aos setores que utilizam termoplásticos, que têm a oportunidade de utilizar os polímeros de forma mais responsável, por meio da aplicação de um material biodegradável que não traz impacto ao meio ambiente (PONCE; BUENO; LUGÃO, 2009).

O PLA pode ser extrudado ou moldado, podendo ser também orientado biaxialmente. Todos os processos utilizados para termoplásticos podem ser utilizados para o PLA, variando-se alguns parâmetros, pois devido a sua estrutura química, ele absorve facilmente a umidade, além de apresentar um baixo poder calorífico apresentando um aumento de temperatura muito rápido durante o seu processamento. Portanto, seu processamento exige cuidados sendo, na maioria das vezes, necessário uma secagem adequada para evitar a degradação do mesmo durante o processo.

O poli(ácido láctico) é obtido a partir da polimerização do monômero, ácido láctico. Esta reação origina a formação de polímeros semicristalinos, sendo o grau de cristalinidade altamente dependente da massa molecular e dos parâmetros de processamento e de transformação do mesmo em biodegradável.

Contudo, sua fragilidade e elevado custo, limitam suas aplicações e abrem espaço para pesquisas com o propósito de melhorar suas propriedades. Pode-se destacar a incorporação de nanopartículas (formação de nanocompósito), como estratégia para melhorar as propriedades deste polímero mantendo as principais características do material.

O ácido láctico forma o PLA através da reação de policondensação. A policondensação é uma reação de equilíbrio e a dificuldade de remover a água formada durante a reação pode limitar a massa molar alcançada devido a hidrólise das ligações ésteres. A solução para este problema é o uso do ácido láctico *dimmer* cíclica como precursor (PORTER, 2006).

O principal objetivo da engenharia de tecidos é a regeneração ou substituição de tecidos ou órgãos danificados por doenças, lesões ou anomalias congênitas. Atualmente, os

reparos de engenharia de tecidos danificam tecidos e órgãos com estruturas artificiais de suporte (*scaffolds*). Estas estruturas são utilizadas para fixação e crescimento subsequente de células apropriadas. Durante o crescimento celular ocorre biodegradação gradual da estrutura de suporte e o produto final é um novo tecido com a forma e propriedades desejadas.

Ultimamente os pesquisadores estão trabalhando para desenvolver estruturas de suporte (*scaffolds*) visando obter uma fabricação automática rápida, precisa e barata dessas estruturas. Entre as técnicas mais promissoras destaca-se a prototipagem rápida devido ao seu alto nível de precisão e controle. No entanto, esta técnica precisa resolver vários problemas antes que seja facilmente usada para fabricação destas estruturas, como as propriedades adequadas do material a ser utilizado na obtenção da estrutura.

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades termomecânicas do poli(ácido láctico) (PLA) contendo nanopartículas de pseudoboemita obtidas pelo processo sol-gel visando a sua utilização para obtenção de “*scaffolds*”.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

O termo “*scaffold*”, significa um suporte ou um andaime adequado para tecidos ou componentes biológicos, alojando células, fatores de crescimento, proteínas e outros componentes que participam da regeneração de um tecido humano lesionado. Os “*scaffolds*” fazem parte dos novos biomateriais da medicina moderna, e devem ser fabricados a partir de materiais inertes ou de funcionais, que também participam da regeneração. Podem ser construídos em vários formatos, dimensões, e com propriedades diferentes.

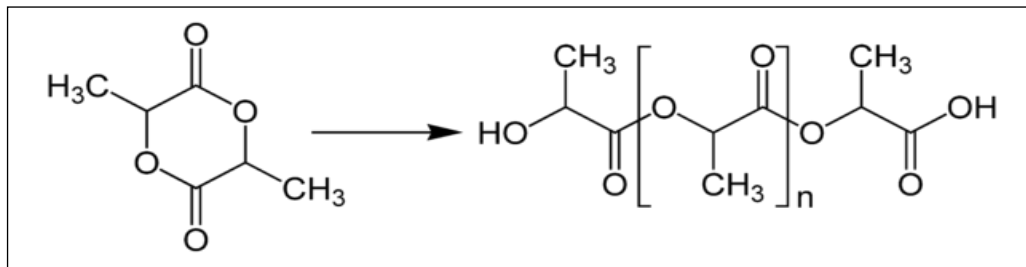
Dependendo da aplicação do *scaffold* ele deverá ser formado por fibras muito finas com dimensões nanométricas, ou de esponjas com micro-poros, fornecendo assim uma grande superfície para adesão dessas células. Podem também serem filmes densos ou micro-esferas que proporcionam o aprisionamento e liberação gradual de fatores de crescimento e proteínas, bem como nano e micropartículas .

Os materiais usados são em geral polímeros naturais ou sintéticos, aos quais são adicionados ou não outros compostos, como antibióticos e vitaminas que protegem e/ou auxiliam na regeneração. Alguns desses materiais podem ser absorvidos pelo corpo, não necessitando de remoção (CHAUDHURY, 2014) .

Numerosos polímeros biodegradáveis, como o poliláticoácido acético (PLA), ácido poliglicólico (PGA) e quitosana podem ser usados para fabricar scaffolds em aplicações de engenharia de tecidos (GRÉMARE et al, 2017)

O ácido lático forma o PLA através da reação de policondensação. A policondensação é uma reação de equilíbrio e a dificuldade de remover a água formada durante a reação pode limitar a massa molar alcançada devido a hidrólise das ligações ésteres. A solução para este problema é o uso do ácido lático dimmer cíclica como precursor (PORTER, 2006).

O Esquema 1 apresenta a reação de polimerização do PLA.



Esquema 1: Reação de polimerização do PLA (QUEIROZ, 2000).

O PLA apresenta em torno de 37% de cristalinidade, temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60-65°C, temperatura de fusão (T_m) entre 173 a 178°C e um módulo de elasticidade entre 2,7 a 16 GPa.

O poli(L-ácido lático) (PLLA) derivado do ácido lático possui alta resistência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade, sensibilidade à água, visto que se degradam lentamente comparado com outros polímeros solúveis que incham na água (NAGEM FILHO et al, ; 2007).

O PLA é um polímero semi-cristalino, com temperatura de transição vítrea de 57°C e ponto de fusão de 174 – 184°C, o grupo metil do PLA faz com que ele seja hidrofóbico e mais resistente a hidrólise.

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia, nas últimas décadas, levaram a um crescimento na área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais. Os nanocompósitos além de poderem apresentar propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais podem também exibir propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas, representando um grande passo na otimização dos materiais, uma vez que estendem as potencialidades dos seus componentes individuais, combinando-os de forma a obter, produtos com propriedades de engenharia mais avançadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Os nanocompósitos de materiais poliméricos mais conhecidos são os obtidos com silicatos e outras cargas cerâmicas e têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos.

Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função da característica dos sistemas poliméricos orgânicos/materiais inorgânicos têm-se buscado uma solução para este problema por meio de tratamentos prévios da superfície do material inorgânico com modificadores orgânicos (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; RAY; OKAMOTO, 2003).

Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma pequena quantidade do composto inorgânico. O desempenho do nanocompósito depende dos métodos de dispersão do material inorgânico na matriz polimérica (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Entre as características necessárias aos materiais inorgânicos utilizados como reforço estão a alta razão de aspecto e a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do material na matriz polimérica, levando a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente $1\mu\text{m}$) na matriz polimérica.

Os nanocompósitos, com o teor de reforço na ordem de 2 a 10%, podem apresentar significantes melhorias nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros virgens. As melhorias incluem:

- . Propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura;
- . Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes;
- . Propriedades ópticas;
- . Condutividade iônica.

Esta vantagem de adição de menor teor de reforço apresenta implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente onde a leveza é importante e em aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (ZHONG; ZHU; WANG, 2004).

A pseudoboemita ($\text{AlOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) é um oxi-hidróxido de alumínio sendo um precursor da alumina. Sua produção pode ser feita, pelo processo sol-gel, utilizando cloreto ou nitrato de alumínio, por exemplo. A obtenção de pseudoboemita via processo sol-gel permite que sejam obtidos materiais com maior homogeneidade nas dimensões dos poros e de alta área específica (MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006).

O grupo de Engenharia de Materiais da UPM tem desenvolvido pesquisas com pseudoboemitas visando a utilização na liberação controlada de fármacos e produção de nanocompósitos (MUNHOZ et al, 2006, MIRANDA et al, 2014; PERES et al, 2014).

Estudos sobre o envelhecimento das pseudoboemitas mostram uma alteração na área de superfície específica das pseudoboemitas obtidas (MUNHOZ et al, 2012).

Souza (2013) estudou a toxicidade aguda da pseudoboemita e sua possível utilização como excipiente para liberação controlada de fármacos, sendo que os resultados demonstraram que a pseudoboemita tem baixa toxicidade em altas doses em curto prazo e se enquadra na categoria de atóxico.

O objetivo central deste projeto é o de obter e caracterizar nanocompósitos de poli(ácido láctico) incorporando nanopartículas de pseudoboemita obtidas pelo processo sol-gel, visando sua aplicação em próteses bioabsorvíveis.

3. METODOLOGIA

Síntese, envelhecimento e posterior tratamento com octadecilamina da pseudoboemita

A pseudoboemita foi obtida a partir de uma solução aquosa de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, e solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH) e álcool polivinílico (PVAL) (MACEDO et al, 2006).

A solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em PVAL foi produzida por meio da mistura de duas soluções: uma de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água na proporção de 412,5g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 500g de água e outra de PVAL em água na proporção de 21,7g de PVAL em 250g de água. Para a obtenção de ambas as misturas foi utilizado um agitador magnético para completa homogeneização dos componentes (cerca de 30 minutos).

Após a solubilização do PVAL, foi adicionada a solução aquosa de nitrato de alumínio. O precursor, obtido pela mistura foi utilizado na obtenção de pseudoboemita, gotejando a solução precursora em uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) em água (28pp%),

Previamente a solução de NH_4OH foi mantida em um banho termostático resfriado a -9°C . A precipitação à baixa temperatura facilita na etapa posterior de filtração e lavagem do produto obtido. Após a completa adição do nitrato de alumínio no hidróxido de amônio foi medido o pH da solução, apresentando um pH ácido igual a 5, tendo então sido adicionado hidróxido de amônio para a adequação de um pH alcalino, medindo-o novamente até a solução apresentar um pH igual a 9,0.

O envelhecimento da pseudoboemita trata-se de um procedimento para que ocorra a formação de cristais fibrilares e mais adequados a formação do nanocomposto. Ele foi realizado em um balão volumétrico contendo a pseudoboemita em solução e o conjunto foi mantido em uma manta para aquecimento, adequado a uma temperatura de 80°C , durante um período de 7 (sete) dias, monitorando diariamente quanto a temperatura e o pH da solução, sendo que, toda vez que o pH da solução tornava-se ácido, foi adicionado hidróxido de amônio para estabilização de um pH alcalino (9,0). Após o período de uma semana, a solução foi retirada da manta de aquecimento e mantida a temperatura ambiente e passou por um processo de filtração, em um funil de bunchner, lavada com água destilada e deixada secar em estufa, durante 3 (três) dias a uma temperatura de 70°C . A pseudoboemita envelhecida após secagem, foi caracterizada por Difração de Raio-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O tratamento da pseudoboemita foi realizado em solução aquosa de octadecilamina. Cada 100g de nanopartículas foi tratada com uma solução obtida com 66,67g de octadecilamina, 1,5L de etanol e 3L de água destilada, a uma temperatura de 80°C . mantendo-se uma agitação constante durante 90 minutos. Posteriormente a pseudoboemita tratada foi filtrada e a seguir liofilizada.

Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos serão obtidos por intercalação por fusão e a incorporação da pseudoboemita tratada à matriz polimérica foi realizada em um misturador fechado MIX, TH equipamentos. Posteriormente os nanocompósitos obtidos serão moídos em um moinho de facas SEIBT e processados por injeção, em uma injetora ROMI, PRIMAX 65 R, para obter-se os diferentes corpos de prova de acordo com as respectivas normas. Foram obtidos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% de pseudoboemita tratada.

Caracterização dos nanocompósitos e da pseudoboemita obtida

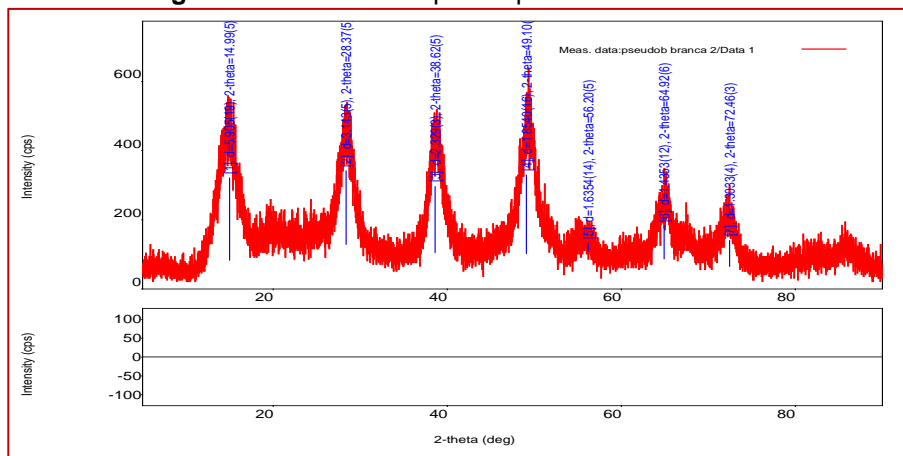
As amostras serão caracterizadas por meio de ensaios reométricos (índice de fluidez), ensaios mecânicos (de tração, flexão, compressão, impacto e dureza) e morfológicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- **Índice de fluidez (MFI):** Os ensaios de índice de fluidez foram realizados de acordo com a norma ASTM D 1238.
- **Tração:** A resistência à tração das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D-638-94;
- **Flexão:** A resistência à flexão das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM 790-94;
- **Compressão:** A resistência à compressão das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1621;
- **Impacto:** A resistência ao impacto das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D256-93a;
- **Dureza:** A dureza das amostras foi obtida por meio de durômetro Shore A , de acordo com a norma ASTM D 2240;
- **Temperatura de deflexão ao calor – HDT :** A HDT foi determinada de acordo com a norma ASTM D 648-96;
- **Temperatura de amolecimento Vicat:** Foi determinada pela ASTM D1525;
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** A morfologia das amostras foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Neste ensaio são avaliadas as propriedades de adesão carga/matriz no nanocompósito estudado;
- **Análises Térmica:** A análise termogravimétrica (TG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram obtidas em um equipamento Netzsch-STA409C; aquecendo a amostra da temperatura ambiente até heating 1300°C, com razão de aquecimento de 10 °C/min min, e vazão de nitrogênio de 50cm³/min.

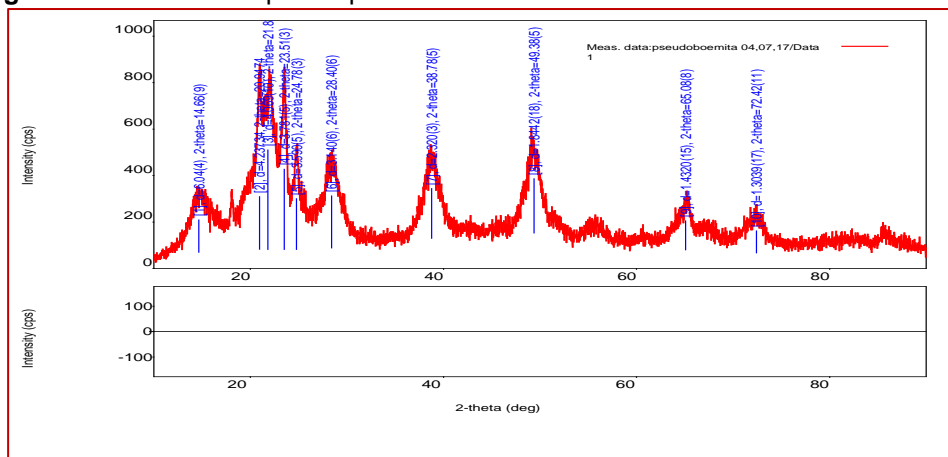
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da pseudoboemita

Difração de raios X: Os Difratomogramas 1 e 2 apresentam o DRX obtidos da pseudoboemita sintetizada antes e após o tratamento com octadecilamina.

Difratograma 1: DRX obtido para a pseudoboemita sintetizada.

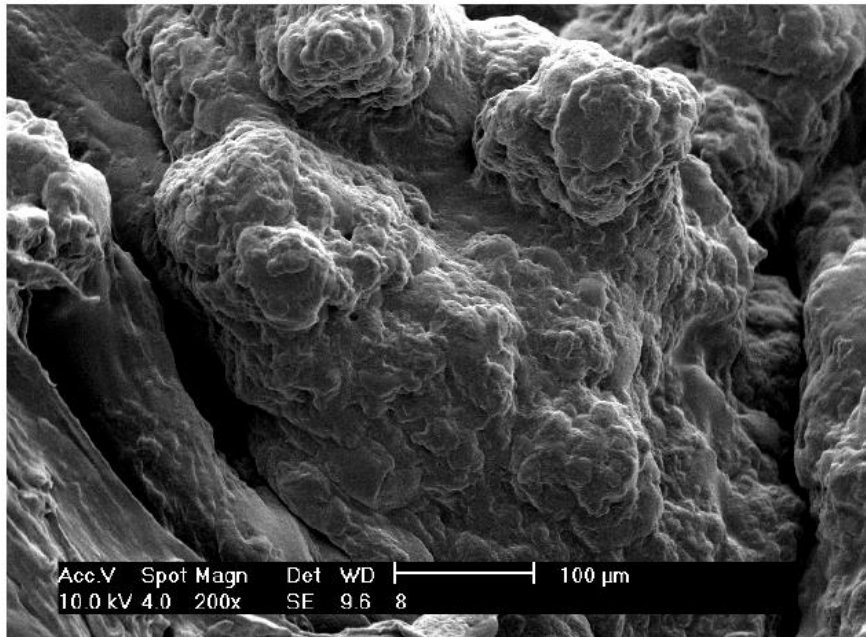
Os resultados da difração de raios-X mostraram o difratograma típico da pseudoboemita com picos não intensos como, por exemplo, os picos observados para $2\theta = 13^\circ$ (020) e 28° (021).

Difratograma 2: DRX obtido para a pseudoboemita sintetizada tratada com octadecilamina.

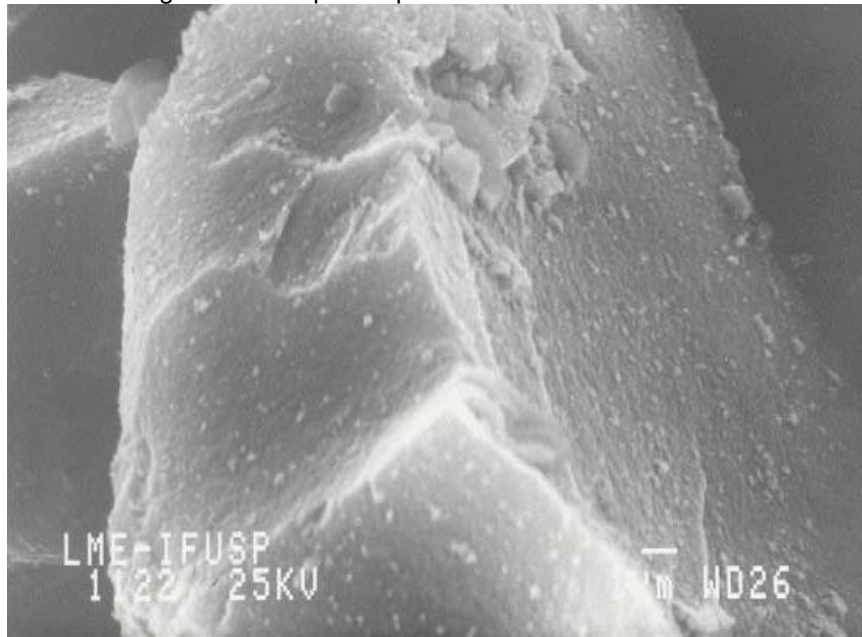
No Difratograma 2 pode-se observar que além dos picos característicos da pseudoboemita também os picos característicos da octadecilamina, como o pico de elevada intensidade $2\theta = 18^\circ$ e em 19° . Destacam-se também os picos $2\theta = 35^\circ$ e em 36° .

MEV: As Micrografias 1 e 2 apresentam as morfologias da pseudoboemita pura e da pseudoboemita tratada, respectivamente.

Micrografia 1: Micrografia obtida para a pseudoboemita sintetizada.

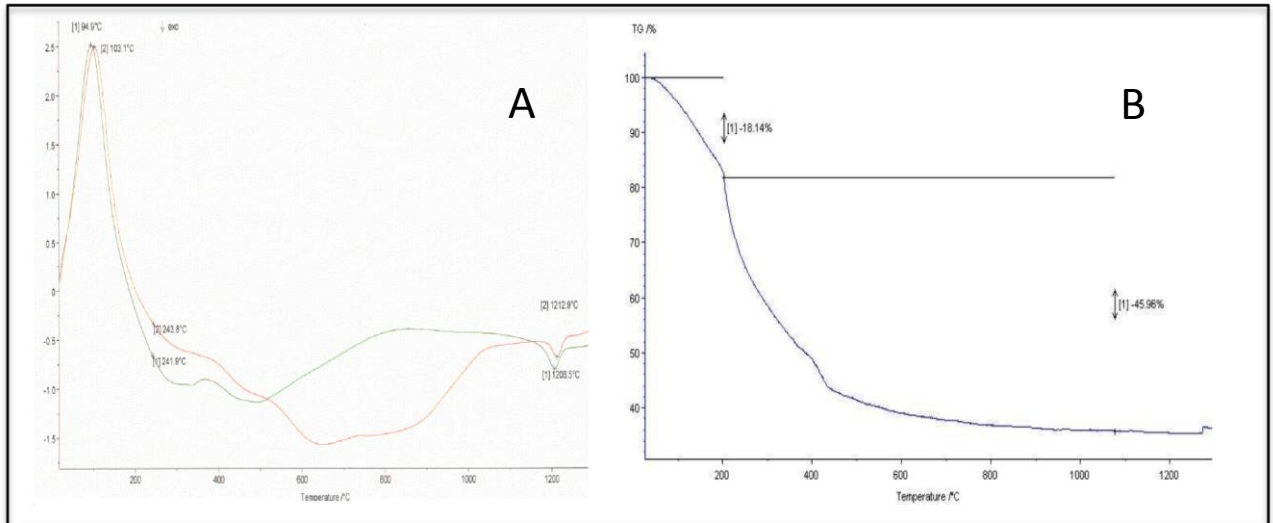


Micrografia 2: Micrografia obtida para a pseudoboemita tratada com octadecilamina.



DSC e TG: A curva típica do DSC para pseudoboemita (Quadro 1-A) mostra um pico endotérmico próximo da temperatura de 100°C, devido à vaporização da água. A transformação de pseudoboemita em γ -alumina e a decomposição de PVAL na mesma faixa de temperatura da análise de DSC mostram um pico complexo na faixa de 200-400°C. A análise de TG (Quadro 1-B) mostra a perda de massa correspondente a esses fenômenos. Na análise de DSC a cerca de 1200°C observa-se um pico atribuído à transformação da última fase metaestável da alumina em α -alumina.

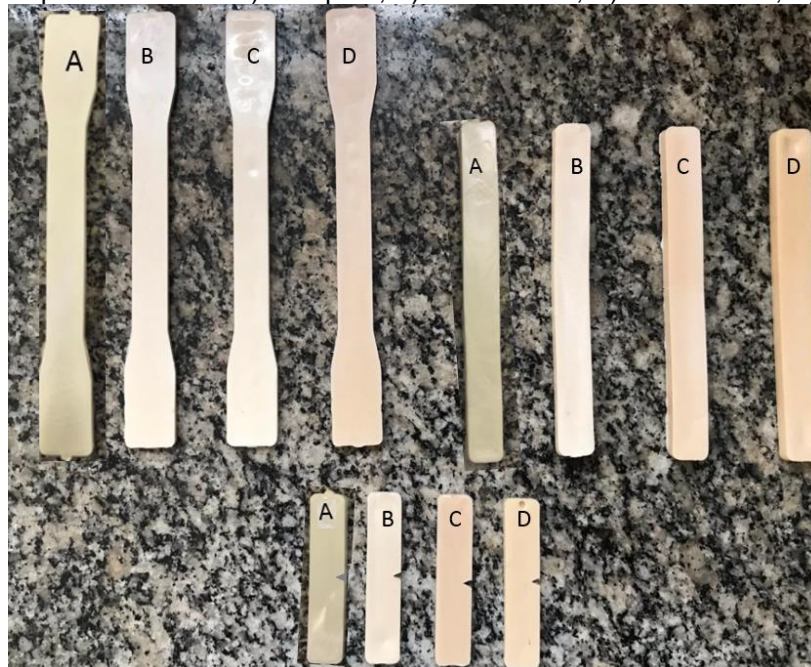
Quadro 2: A) DSC obtido para a pseudoboemita. B) TG obtido para a pseudoboemita.



4.2 Caracterização dos nanocompósitos

Análise visual: O Quadro 1 apresenta as fotografias dos compósitos obtidos.

Quadro 1: Compósitos obtidos: A) PLA puro; B) PLA/1%PBT; C) PLA/3%PBT; D) PLA/5%PBT.



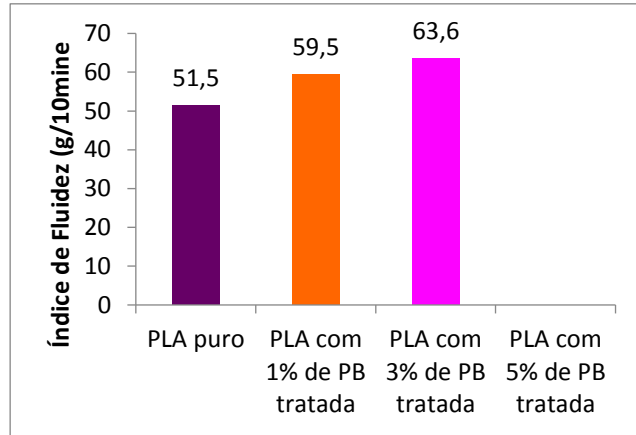
Como pode ser observado no Quadro 1 foram obtidos nanocompósitos com boa qualidade superficial. Pode-se observar também que há uma mudança da coloração do nanocomposto obtido, com o aumento da concentração da pseudoboemita, sendo que esta coloração é uniforme.

Índice de Fluidez: A Tabela 1 e o Gráfico 1 apresentam os resultados para os ensaios de índice de fluidez dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 1: Índice de fluidez dos compósitos obtidos.

Compósito	Índice de Fluidez (g/10min)
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	51,5±2,38
Compósito 2 – C2 (PLA/ 1% PBT)	59,5±1,92
Compósito 3 – C3 (PLA/ 3% PBT)	63,6±1,24
Compósito 4 – C4 (PLA/ 5% PBT)	-

Gráfico 1: Índice de fluidez dos nanocompósitos obtidos.



Por meio dos resultados obtidos observou-se que a adição de pseudoboemita tratada (PBT) à matriz de PLA nas concentrações estudadas provoca um decréscimo no índice de fluidez da matriz de PLA. Provavelmente, a adição de pseudoboemita provoque um cisalhamento nas moléculas da matriz, diminuindo sua massa molar. Observa-se também, que o efeito do cisalhamento aumenta com o aumento da concentração de pseudoboemita tratada. Nas condições estudadas, o índice de fluidez não pode ser aferido para os nanocompósitos contendo 5% de PBT.

Provavelmente a adição de pseudoboemita tratada provaca um cisalhamento nas moléculas da matriz de PLA. A degradação da matriz de PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

Resistência à Tração: A Tabela 2 e os Gráficos 2 e 3 apresentam os resultados para os ensaios de resistência à tração dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 2: Resultados para os ensaios de resistência à tração dos nanocompósitos obtidos.

Nanocompósito	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	49,8±2,38	13±0,54
Compósito 2 – C2 (PLA/ 1% PBT)	42,98±1,92	12,83±0,43
Compósito 3 – C3 (PLA/ 3% PBT)	35,58±1,24	10,24±1,20
Compósito 4 – C4 (PLA/ 5% FB)	14,69±2,98	3,42±0,31

Gráfico 2: Resistência à tração dos nanocompósitos obtidos.

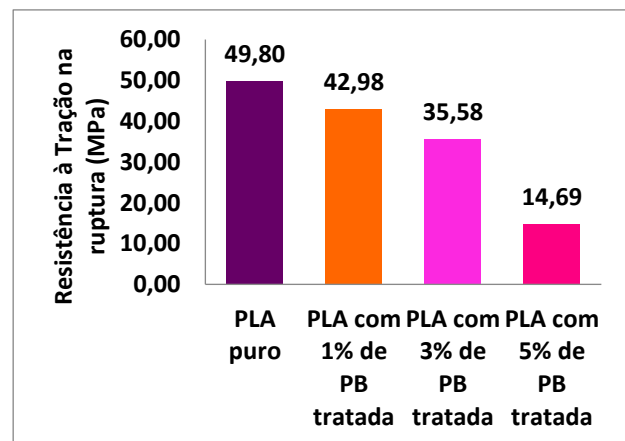
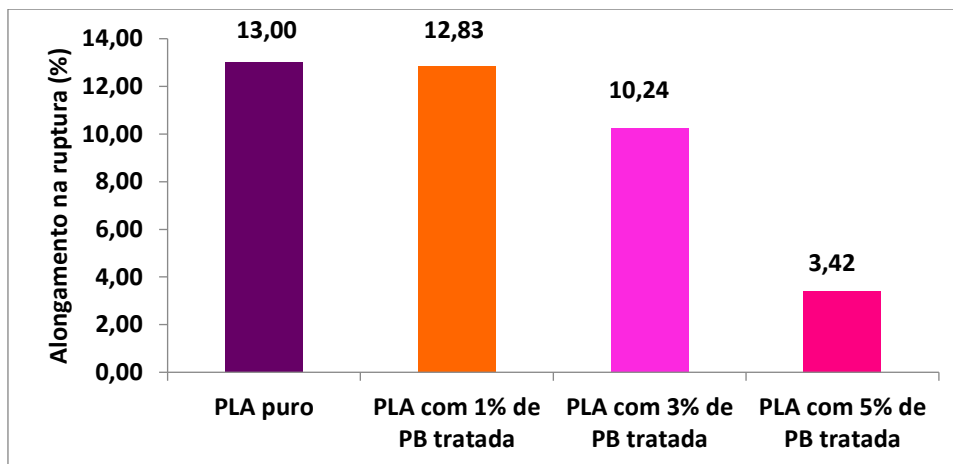


Gráfico 3: Alongamento na ruptura sob tração dos nanocompósitos obtidos.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- Quanto maior a concentração de pseudoboemita tratada no nanocomposto PLA/PBT menor a resistência à tração e menor é o alongamento na ruptura sob tração;

- Comparando os valores de resistência à tração dos compósitos de PLA/PBT observa-se que nos compósitos PLA/1%PBT houve um decréscimo da ordem de 13,69% da tensão em relação ao nanocomposto de PLA puro. Já no nanocompósito PLA/3%FB o decréscimo foi da ordem de 28,55% em relação ao nanocompósito PLA puro e no compósito PLA/5%PBT este decréscimo foi de 70,50% em relação ao nanocompósito de PLA puro, indicando que a adição da pseudoboemita provoca um cisalhamento nas moléculas da matriz de PLA.

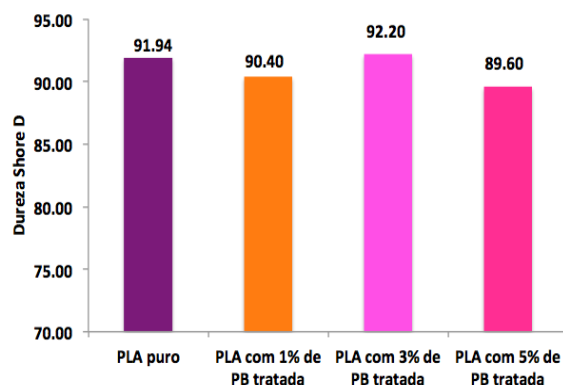
- Comparando os valores de alongamento máximo sob tração dos compósitos de PLA contendo pseudoboemita observa-se que no nanocompósito PLA/1%FB o decréscimo no alongamento foi de 1,31%, no nanocompósito PLA/3%FB o decréscimo no alongamento foi de 21,23% e no nanocompósito PLA/5%FB o decréscimo no alongamento foi de 73,69%, indicando que a presença da pseudoboemita provoca uma degradação da matriz polimérica de PLA. Este efeito aumenta com o aumento da concentração de pseudoboemita.

A degradação do PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

Dureza: A Tabela 3 e o Gráfico 4 apresentam os resultados para os ensaios de dureza dos compósitos obtidos.

Tabela 3: Dureza dos compósitos obtidos.

<i>Nanocompósito</i>	<i>Dureza Shore A</i>
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	91,94±3,32
Compósito 2 – C2(PLA/1%PBT)	90,40±1,91
Compósito 3 – C3(PLA/3%PBT)	92,20±1,02
Compósito 4 – C4(PLA/5%PBT)	89,60±0,86

Gráfico 4: Dureza dos nanocompósitos obtidos.

Por meio dos resultados obtidos observa-se que:

- A adição de pseudoboemita provoca um decréscimo na dureza dos nanocompósitos obtidos, exceto para a composição contendo 3% de PBT, em que praticamente a dureza não foi alterada (aumento de 0,28%).

- Comparando os valores de dureza dos nanocompósitos de PLA/PBT observa-se que no nanocompósito PLA/1%PBT houve um decréscimo da ordem de 1,68% em relação ao nanocomposto de PLA puro. Já no nanocompósito PLA/5%PBT o decréscimo foi da ordem de 2,65% em relação ao nanocompósito PLA puro.

Os resultados indicam que a adição de pseudoboemita à matriz de PLA provoca um decréscimo na massa molar.

Temperatura de Distorção Térmica e Ponto de Amolecimento Vicat: A Tabela 4 e o Gráfico 5 e apresentam os resultados para os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat dos compostos obtidos.

Por meio dos resultados obtidos pode-se observar que:

- A adição de pseudoboemita tratada à matriz de PLA, nas concentrações estudadas, provoca um decréscimo na temperatura de distorção térmica (HDT) e na temperatura de amolecimento Vicat. Provavelmente, o decréscimo é devido ao cisalhamento provocado pela adição da nanocarga à matriz;

- Os decréscimos na HDT foram de 1,47% para os nanonocompostos contendo 1% de PBT, 4,23% para os nanonocompostos contendo 3% de PBT e de 6,98% para os nanonocompostos contendo 5% de PBT;

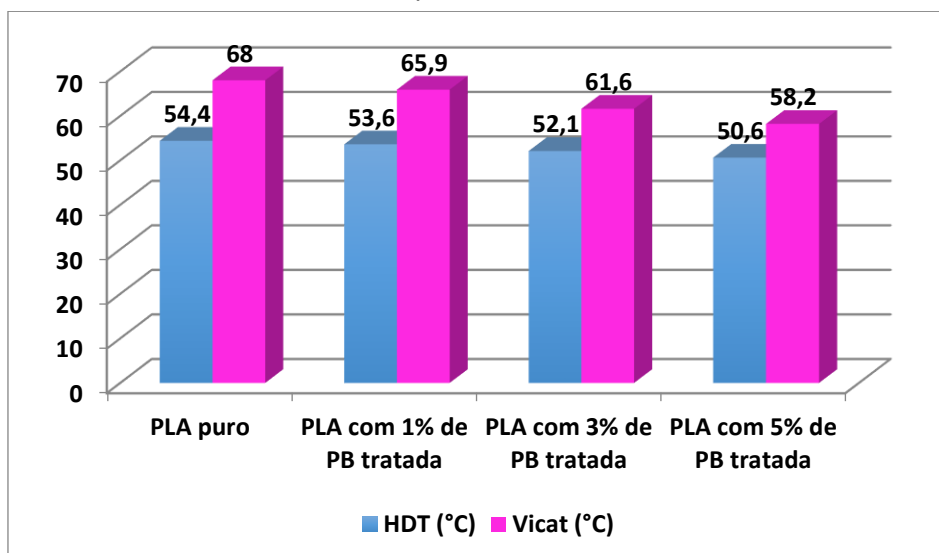
- Os decréscimos na temperatura de amolecimento Vicat foram de 3,09% para os nanonocompostos contendo 1% de PBT, 9,41% para os nanonocompostos contendo 3% de PBT e de 14,41% para os nanonocompostos contendo 5% de PBT.

Os resultados indicam que a adição de pseudoboemita à matriz de PLA provoca um decréscimo na massa molar. A degradação da matriz de PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

Tabela 4: Temperatura de amolecimento Vicat dos nanocompósitos obtidos.

Compósito	Temperatura de Distorção Térmica (HDT) - (°C)	Temperatura de amolecimento Vicat (°C)
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	54,4± 0,2	68,0±1,7
Compósito 2 – C2 (PLA/ 1% PBT)	53,6±0,2	65,9±0,5
Compósito 3 – C3 (PLA/ 3% PBT)	52,1±0,3	61,6±2,2
Compósito 4 – C4 (PLA/ 5% PBT)	50,6±0,3	58,2±0,8

Gráfico 5 – Temperatura de distorção térmica HDT e Temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos obtidos.

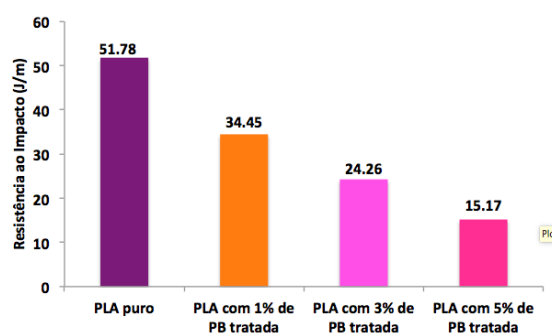


Resistência ao Impacto: A Tabela 5 e o Gráfico 6 apresentam os resultados para os ensaios de impacto.

Tabela 5: Resistência ao impacto dos compósitos obtidos.

Compósito	Resistência ao Impacto (J/m)
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	51,78±3,02
Compósito 2 – C2 (PLA/ 1% PBT)	34,45±2,50
Compósito 3 – C3 (PLA/ 3% PBT)	24,26±1,43
Compósito 4 – C4 (PLA/ 5% PBT)	15,17±51,78

Gráfico 6: Resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos.



Por meio dos resultados obtidos pode-se observar que a adição de pseudoboemita tratada (PBT) provoca um decréscimo na resistência ao impacto dos nanocompósitos. Os resultados indicam que a presença da PBT provoca um decréscimo da massa molar do PLA aumentando o seu grau de cristalização e, portanto, enrijecendo a matriz.

- O decréscimo na resistência ao impacto foi de de 33,47% para os nanocompostos contendo 1% de PBT, 53,15% para os nanocompostos contendo 3% de PBT e de 70,70% para os nanocompostos contendo 5% de PBT.

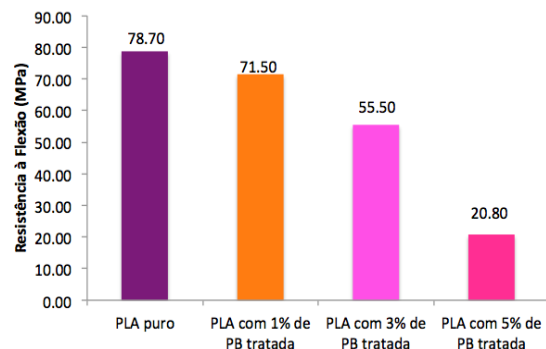
A degradação da matriz de PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

Resistência à Flexão: A Tabela 6 e o Gráficos 7 apresentam os resultados para os ensaios de resistência à flexão dos compósitos obtidos.

Tabela 6: Resultados para os ensaios de resistência à flexão dos compósitos obtidos.

<i>Nanocompósito</i>	<i>Resistência à flexão(MPa)</i>
Compósito 1 – C1 (PLA100%)	78,70±2,70
Compósito 2 – C2 (PLA/ 1% PBT)	71,50±2,10
Compósito 3 – C3 (PLA/ 3% PBT)	55,50±2,80
Compósito 4 – C4 (PLA/ 5% PBT)	20,80±2,60

Gráfico 7: Resistência à flexão dos nanocompósitos obtidos.



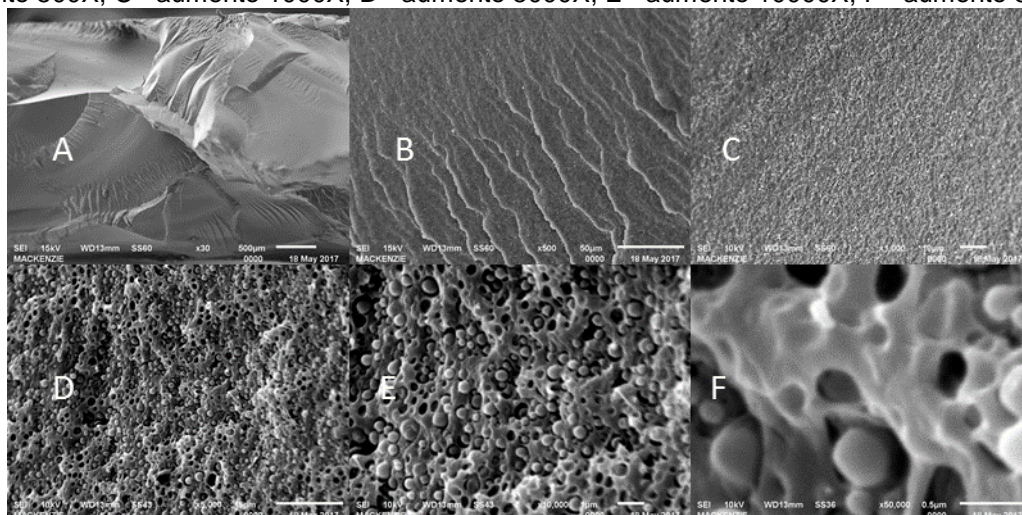
Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A presença da pseudoboemita tratada (PBT) provoca um decréscimo na resistência à flexão dos nanocompósitos obtidos. Quanto maior a concentração da PBT no nanocompósito PLA/PBT menor a resistência à flexão;

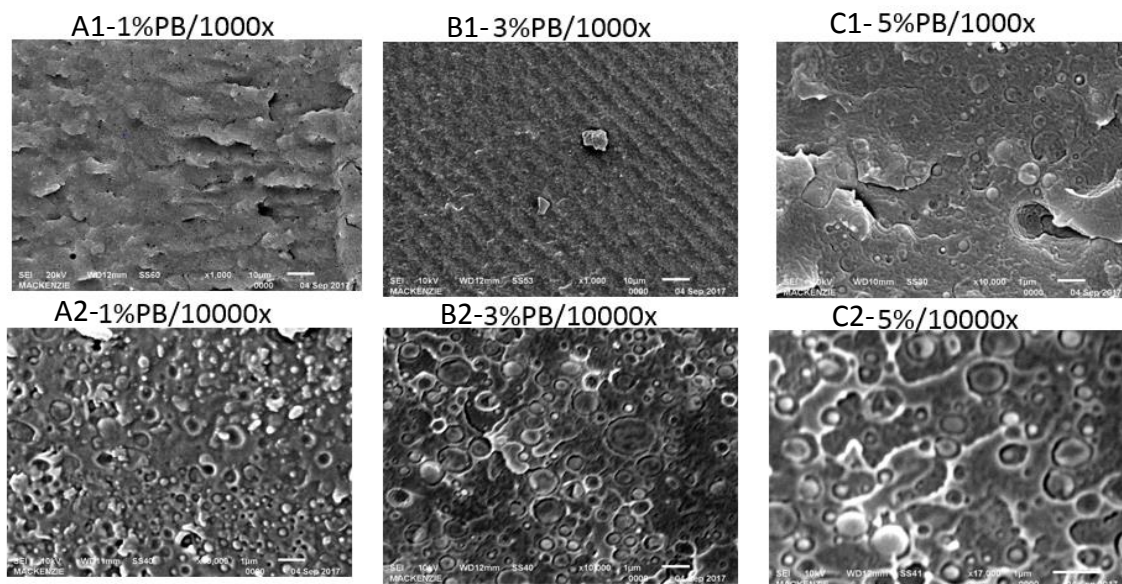
- Comparando os valores de resistência à flexão dos nanocompósitos de PLA/PBT observa-se que nos compósitos PLA/1%PBT houve um decréscimo da ordem de 9,15% da tensão em relação ao nanocompósito de PLA puro. Já no nanocompósito PLA/3%FB o decréscimo foi da ordem de 29,47% em relação ao nanocompósito de PLA puro e no nanocompósito PLA/5%FB este decréscimo foi de 73,57% em relação ao compósito PLA puro, mostrando que a adição de PBT provoca um decréscimo na massa molar na matriz de PLA. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para o ensaio de tração.

Microscopia Eletrônica de Varredura (Mev): O Quadro 3 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos nanocompósitos obtidos.

Quadro 3: MEV dos compósitos obtidos com 100% de PLA puro: - Índices: A= aumento 30X; B= aumento 500X; C= aumento 1000X; D= aumento 5000X; E= aumento 10000X; F= aumento 50000X.



Quadro 4: MEV dos nanocompósitos obtidos com PLA/PBT: - Índices: A= 1%PBT; B=3%PBT; C=5%PBT; Subíndices: 1= aumento 1000X; 2= aumento 10.000X.



Por meio das micrografias obtidas pode-se observar que:

- Observa-se que a PBT está bem distribuída na matriz de PLA em todas as concentrações estudadas;
- Houve uma boa interação da matriz com a nanocarga;

- A incorporação de pseudoboemita tratada (PBT) à matriz polimérica proporciona a formação de vazios na matriz polimérica. Provavelmente, devido à degradação da matriz e à incorporação de ar durante o processamento;
- Quanto maior a concentração de PBT na matriz de PLA maior a concentração de vazios e maior o tamanho dos espaços vazios provocados pela degradação da matriz de PLA.
- A degradação da matriz de PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meios dos resultados é possível concluir que:

- Foram obtidas pseudoboemita (PB) e pseudoboemita tratada com octadecilamina (PBT) com propriedades semelhantes às apresentadas na literatura;
- É possível obter nanocompósitos a base de PLA contendo nanopartículas de PBT com boa qualidade superficial. As MEV indicam que houve uma distribuição homogênea da PBT na matriz de PLA;
- A adição de PBT ao PLA, nas concentrações estudadas, aumenta o índice de fluidez provocando um decréscimo nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos.
- Provavelmente a adição de PBT provoca uma degradação na matriz de PLA.
- A degradação da matriz de PLA pode ter sido mais acentuada em função do grau de umidade presente durante o processamento.

Como a PBT apresenta uma elevada área superficial sendo adequada para liberação controlada de substâncias que podem estimular a regeneração de tecidos, embora sua adição provoque um decréscimo nas propriedades termomecânicas do PLA, sua adição na concentração de 1%, pode ser utilizada para a obtenção de scaffolds.

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.

CHAUDHURY, K.; KUMAR, V.; KANDASAMY, J.; ROYCHOUDHURY, S. Regenerative nanomedicine: current perspectives and future directions. *International Journal of Nanomedicine*. v.4. n.9. p. 4153–4167. 2014

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

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.

GRÉMARE, A.; GUDURIC, V.; BAREILLE, R.; HEROGUEZ, V.; LATOUR, S.; L'HEUREUX, N.; FRICAIN, J-C.; CATROS, S.; LE NIHOUANEN, D.. Characterization of printed PLA scaffolds for bone tissue engineering. *J Biomed Mater Res Part A* v.00A. p. 001–008. 2017

MACEDO, J. M.; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; MIRANDA, L. F.; FALDINI, S.B.; KIYOHARA, P.K.; MUNHOZ, JR A.H. Estudo da síntese de alumina pelo processo sol-gel utilizando um planejamento experimental fatorial 2n. *In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.v.1.p. 2494-2506, 2006.

MIRANDA, L. F.; MINHOZ, ANTONIO H. ; VICENTE, RODRIGO A. ; TERENCE, MAURO C. ; DE ANDRADE E SILVA, LEONARDO G. . Irradiation of Pseudoboehmite-Polypropilene Nanocomposites. *Journal of Nano Research* . v. 29, p. 41-47, 2014.

MUNHOZ JR., A. H.; MARTINS, M. V. S. ; USSUI, V. ; KARINA, C. ; ZANDONADI, A. R.. ; MIRANDA, L. F. The Influence of Ageing in Pseudoboehmites Synthesis. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1795-1801, 2012.

MUNHOZ JÚNIOR, A. H.; MIRANDA, L. F.; UEHARA, G. N. Study of pseudoboehmite synthesis by sol-gel process. *Advances in Science and Technology*. v.45, p.260 - 265, 2006.

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.

ORÉFICE, R.L. Biomateriais e Biocompatibilidade. *In: F. ORÉFICE (org.)*, Uveíte: Clínica e Cirúrgica: Texto & Atlas. 2ª 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.

PERES, C. Y. U. ; MUNHOZ JUNIOR, A. H. ; MIRANDA, L.F. ; CABRAL NETO, A. ; DIAZ, F. R. V. . Concreto com adição de microesferas ocas de vidro. *In: 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. 1. p. 1-1. 2014.

PONCE, P. ; BUENO, V. B. ; LUGÃO, A. B . Filmes biodegradáveis produzidos com poli(caprolactona)(PCL) e nanopartículas de prata: embalagens ativas para maçã. *In: 10º*

Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), p. 181-181, 2009.

PORTER, K. A. Ring Opening Polymerization of Lactide for The synthesis of Poly (Lactic Acid). 2006

Disponível em:

http://chemistry.illinois.edu/research/organic/seminar_extracts/2005_2006/06_Porter.pdf

Acesso em 1/10/2015

QUEIROZ, D. P. Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila). 2000. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003.

SOUZA, A. M. T Avaliação de toxicidade da pseudoboemita para liberação controlada de fármacos. 2013. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais). Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2013.

ZHONG, Y.; ZHU, Z.; WANG, S. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. *Polymer*. v.52 p 1-8, 2004.