

3.03.05 - Engenharia de Materiais e Metalúrgica / Materiais Não-metálicos

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPLANTES PARA OSTEOSSÍNTESE, CONSTITUÍDOS POR NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E ÓXIDO DE GRAFENOBryan Miyahara Moraes Silva¹, Marcos Massi²,

1. Estudante de Engenharia mecânica da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)
2. Diretor da EE-UPM – Escola de Engenharia/Orientador

Resumo

Este estudo se propôs a desenvolver e avaliar as propriedades químicas e térmicas de nanocompósitos constituídos por polietileno de baixa densidade (PEBD), como matriz e óxido de grafeno como fase dispersa, para confecção de implantes via impressão 3D. Primeiramente foi realizado a confecção do nanocompósito através do processamento por extrusão. Durante o processo de extrusão, foi utilizado uma extrusora, mono rosca, onde houve a mistura dos dois materiais, os polímeros citados, com o óxido de grafeno, após a confecção de 3 nanocompósitos com diferentes cargas de GO em cada, sendo 0,5%, 1,0% e 1,5%, foram feitas as caracterizações químicas e térmicas de cada polímero inclusive em seu estado puro, para as caracterizações químicas foram utilizados a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a Difração de Raios X (DRX). Os resultados obtidos demonstraram que com a incorporação do óxido de grafeno (GO) na matriz polimérica propriedades como, a adição de grupos de hidroxila para maior adesão celular, aumento na cristalinidade e na temperatura de perda de massa, através disso foram feitos filamentos para possíveis testes em impressora 3D, os filamentos que foram produzidos foram impressos em uma impressora 3D e foi possível observar que o material estava termicamente estável e o processamento por impressão 3D foi realizado de forma convencional, porém ainda é necessário um estudo visando os parâmetros de impressão.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade (PEBD), Óxido de Grafeno (GO), Implantes

Apoio financeiro: PIVIC Mackenzie

Introdução

A customização de materiais de osteosíntese e próteses permite a produção de estruturas tridimensionais complexas. Pode apresentar diversas vantagens em relação as peças de “estoque”: por reduzir o tempo de cirurgia e sendo possível elevar significativamente a precisão de adaptação de placas e próteses ao tecido ósseo. Também promove melhores resultados em próteses de reconstrução (LUO, M. et al., 2018), (MCKENZIE, W. S; LOUIS, P. J, 2017), (SUOJANEN et al., 2017), (WANG, X. et al., 2016). A produção de peças customizadas através de fresas e tornos torna-se demasiadamente cara, devido à necessidade de reprogramação, grande consumo de tempo de trabalho da CNC (comando numérico computadorizado) para cada peça, e ao desperdício de material, uma vez que são necessários grandes blocos de titânio (PHILIPPE, B, 2013), (QASSEMYAR et al., 2017).

Dessa forma, os polímeros se mostram como uma alternativa aos materiais já existentes para uso em próteses que não recebam grandes cargas e osteosíntese onde temos incidência de esforços de baixo impacto (como no caso de crianças e idosos), no entanto seu uso tem sido limitado em situações em que grandes esforços estão envolvidos (ESSIG et al., 2017), (LUO, M. et al., 2018).

Este estudo se torna relevante e oportuno para o desenvolvimento de novos materiais alternativos com propriedades mecânicas que se assemelhem aos materiais já existentes no mercado, que podem ser empregados em diversas áreas da indústria, como o material (PEBD), constituído por matriz e óxido de grafeno em fase dispersa. Isto pode resultar em um custo mais acessível para o consumidor ao material já existente, e para o profissional haverá a probabilidade de ser desenvolvido e produzido de forma mais rápida, prática e tanto como automática, já que a proposta é fazer uso de uma impressora 3D.

POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno é um polímero termoplástico da classe das poliolefinas parcialmente cristalino e obtido através da reação de poliadição do monômero etileno.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) pode ser processado por extrusão, sopro e injeção, e possui propriedades como, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boa processabilidade. Por apresentar essas propriedades o PEBD pode ser utilizado para diversos tipos de aplicações, tais como, filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, filamentos de impressora 3D, tubos e mangueiras. (COUTINHO, F. M. B. et al., 2003).

ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno é um nanomaterial 2D e quando associado à polímeros (nanocompósito) pode melhorar algumas propriedades originais do polímero (CHEN et al., 2012), (GU, M. et al., 2014), (HENRIQUES DOS SANTOS, F, 2011), (WANG, B. et al., 2018), (YUAN et al., 2018).

O óxido de grafeno (GO) pode ser considerado uma rede atômica fina, semi-aromática de átomos de carbono ligados com hibridizações sp²/sp³ intermitentemente decorados com funcionalidades contendo oxigênio. Sua estrutura consiste em uma série de arranjos grafíticos, onde constituem uma camada de grafeno funcionalizada com grupos de ácidos carboxílicos, hidroxilos, epóxidos e carbonila. (GARCIA MARASCHIN, T, 2016), sendo hidroxila e epóxi os grupos dominantes em todo o plano basal do GO (LERF A, HE H, FOSTER M et al., 1998). A remoção de grupos funcionais resulta em óxido de grafeno reduzido (rGO). A redução pode ser

obtida através de diferentes maneiras, como por exemplo os métodos químicos e térmicos. Estes métodos removem os grupos funcionais contendo oxigênio do GO (GAO, 2017). Com oxidação, se tem defeitos e complicações em sua estrutura 2D. Como esta gera defeitos em sua estrutura, isso facilita o GO a se incorporar com diversos grupos funcionais, o que possibilita a interação com outros tipos de materiais, como orgânicos e inorgânicos. (ALVES, D, 2013).

Metodologia

MATERIAIS

Para este trabalho foram utilizados o polímero e o óxido de grafeno, conforme indicado abaixo. Esses materiais deram origem às amostras estudadas neste trabalho, que são apresentadas em seguida.

Materiais e Descrição

- PEBD - Polietileno de baixa densidade (BRASKEM EF2222)
- GO - Óxido de grafeno (Sintetizado em laboratório através do método de Hummers modificado)

Amostras e Composição

- PEBD puro
- GO – 0,5% - PEBD com 0,5% de óxido de grafeno
- GO – 1,0% - PEBD com 1,0% de óxido de grafeno
- GO – 1,5% - PEBD com 1,5% de óxido de grafeno

MÉTODOS

O desenvolvimento desta pesquisa foi dividido nas seguintes em três etapas:

- 1-) Etapa: Sintetização e caracterização do GO;
- 2-) Etapa: Processamento dos nanocompósitos (PEBD+GO);
- 3-) Etapa: Caracterização química dos nanocompósitos.

PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

Para a confecção dos nanocompósitos foram realizados dois processos de extrusão, onde foi utilizado uma extrusora mono rosca de 3 zonas de temperatura, que foi alimentada por meio de um funil, e com a ação da gravidade, os grãos ou pellets caem sobre a rosca que os transporta até a primeira zona, que é aquecida por meio de resistências elétricas e por atrito do próprio material, o intuito é que o material fosse aquecido perto de seu ponto de fusão.

Em uma extrusora existem 3 zonas, a de alimentação onde os sulcos da rosca são mais profundos, a zona de compressão, para assim comprimir o material com a diminuição dos sulcos e a zona de dosagem onde quase não se possui mais sulcos na rosca, após o final do processo o material passa por uma matriz e dependendo do formato da matriz ele pode sair de diversas formas como filamento ou filme. A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático de uma extrusora mono rosca.

1ª Extrusão: Para a adição do GO ao PEBD puro e obter os pellets, trabalhou-se com 33% do torque máximo do equipamento e rotação da rosca de 20 rpm. As temperaturas em cada uma das zonas da extrusora são:

- Zona 3 – 190°C
- Zona 2 – 180°C
- Zona 1 - 170°C

2ª Extrusão: Para a conformação do diâmetro do filamento em 1,75 mm, para futuramente ser utilizado para impressão 3D, utilizou-se 31% do torque máximo do equipamento e rotação da rosca de 12 rpm. As temperaturas em cada uma das zonas da extrusora são:

- Zona 3 – 190°C
- Zona 2 – 180°C
- Zona 1 - 170°C

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO NANOCOMPÓSITO

Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para que grupos específicos de componentes da mistura e suas interações pudessem ser observadas e verificar se houve alguma ocorrência entre as mesmas, com a presença dessas interações moleculares pode ser verificada as diferenças entre os espectros das diferentes misturas e do componente em seu estado puro. Algumas dessas diferenças podem ser a mudança de frequência de absorção, o aumento na largura das bandas e a absorvidade delas.

As amostras foram analisadas nas seguintes configurações do equipamento: Resolução nominal de 4 cm⁻¹; Amostra de PEBD Puro e PEBD Aditivado; Acessório ATR; Número de Varreduras: 32; Limite de Transmissão de 4000 – 600 cm⁻¹.

Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios x (DRX) tem como base de seus cálculos a colisão das difrações dos raios x, nos cristais da amostra em questão, como a amostra não possui cristais uniformemente distribuídos e o feixe passará em diferentes regiões da amostra e dependendo da região podemos assim identificar as diferentes quantidades de cristais existentes na amostra (DE LIMA et al., 2017)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Rigaku, disponível no MackGraphe – Graphene and Nanomaterials Research Center, com fonte de radiação X-ray, Cu/ voltagem de 30 kV/ corrente de 15 mA, varredura 4.000 deg/min para valores de 2θ entre 10 e 90°. Através dos dados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das amostras utilizadas no experimento.

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO NANOCOMPÓSITO

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

No perfil espectroscópico do PEBD puro, mostrou uma deformação axial assimétrica e simétrica em 2970 e 2870 cm^{-1} respectivamente, de C – H. Entre 1450 e 1370 cm^{-1} observou-se também a existência de uma banda característica de deformação angular de grupos C – H (CH₂ e CH₃) e de deformação angular assimétrica de CH₂ em 770 cm^{-1} (REDIGHIERI, K. I, 2006).

Após a adição do GO nas configurações estruturais do PEBD aditivado. Foram observadas as bandas nas regiões de 3400 a 3100 cm^{-1} atribuídas ao grupo -OH (hidroxila), foi observado também a presença de uma banda com um número de onda aproximadamente igual a 1100 cm^{-1} , onde nesse pico é sempre encontrado moléculas C-O e está relacionada com o modo de vibração de estiramento carbono – oxigênio (ANTONIO et al., 2015).

Difração de Raios X (DRX)

O grau de cristalinidade foi calculado a partir da área da região cristalina e a área total, cujos resultados são apresentados abaixo.

Materiais e Cristalinidade

- PEBD PURO - 64,50%
- PEBD/0,5%GO - 87,40%
- PEBD/1,0%GO - 64,84%
- PEBD/1,5%GO - 87,00%

Com os resultados obtidos, foi possível observar o grau de cristalinidade do PEBD PURO que ficou aproximadamente 64%, onde o mesmo ficou dentro do intervalo proposto, (COUTINHO, F. M. B. et al, 2003). Porém os resultados do PEBD com 0,5% e 1,5% de GO obtiveram um aumento em seu grau de cristalinidade tendo valores bem parecidos, o que pode ser vantajoso tendo em vista que com um aumento no grau de cristalinidade média resulta em um aumento da rigidez e uma perda no impacto, devido as regiões amorfas que dão tenacidade.

Conclusões

Ao término deste projeto foi possível perceber que, na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a adição de óxido de grafeno aumentou significativamente os grupos hidroxila e C-O, conferindo hidrofobicidade ao material, que é muito importante para o aumento da adesividade celular (ZHOU, J. et al., 2019), (YU, M. et al., 2017), (Owens N. F; Gingell D; Trommler A, 1988). Assim, esse resultado indica com isso materiais à base de polímeros podem ser amplamente utilizados para odontologia e aplicações biomédicas, uma vez que podem ser processadas em alta escala, facilmente moldados e quimicamente ajustados para atingir propriedades biológicas específicas, já com o GO podendo ser combinado com esses diversos tipos de biomateriais, pode-se assim ser usados para a regeneração, odontologia reconstrutiva e medicina. (XIE et al., 2017).

Com os resultados de DRX observou-se um aumento na cristalinidade dos nanocompósitos com GO, em relação ao seu estado puro. Esse aumento foi observado com a adição de 0,5% e 1,5% de GO, atuando, assim, como um agente nucleante (SANTOS, G, 2019). Já o PEBD com 1,0% de GO, pode-se observar um resultado muito semelhante ao PEBD puro. Este resultado pode ter ocorrido em decorrência de uma distribuição menor das partículas na matriz polimérica durante sua confecção.

Referências bibliográficas

1. Alves, D. (2013). Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais: Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e Novos Materiais Baseado sem Óxido de Grafeno. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
2. Antonio, A., Queiroz, A. De, & Higa, O. Z. (2015). CITOTOXICIDADE DO COPOLÍMERO PEBD-e-PHEMA OBTIDO POR RADIAÇÃO CITOTOXICIDADE DO COPOLÍMERO PEBD-e-PHEMA OBTIDO, (July).
3. Chen, Y., Qi, Y., Tai, Z., Yan, X., Zhu, F., & Xue, Q. (2012). Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *European Polymer Journal*, 48(6), 1026–1033. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.011>
4. Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. de. (2003). Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, 13(1), 01-13. <http://doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>
5. Garcia Maraschin, T. (2016). Preparação De Óxido De Grafeno E Óxido De Grafeno Reduzido E Dispersão Em Matriz Polimérica Biodegradável Dissertação Para a Obtenção Do Título De Mestre Em Engenharia E

- Tecnologia De Materiais, 89. Retrieved from http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/7065/2/DIS_THUANY_GARCIA_MARASCHIN_COMPLETO.pdf
6. GAO, W, Graphene oxide: Reduction recipes, Spectroscopy, and Applications, Springer, DOI 10.1007/978-3-319-15500-5, 2015
 7. Gu, M., Liu, Y., Chen, T., Du, F., Zhao, X., Xiong, C., & Zhou, Y. (2014). Is Graphene a Promising Nano-Material for Promoting Surface Modification of Implants or Scaffold Materials in Bone Tissue Engineering? *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 20(5), 477–491. <http://doi.org/10.1089/ten.teb.2013.0638>
 8. Henriques dos Santos, F. (2011). Caracterização de Polivinilálcool e Polivinilpirrolidona (PVAI/PVP) para Reparo de Cartilagem Articular Mandibular.
 9. Lurf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4477.
 10. LIMA, L. S. et al. ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS MÉTODOS DE ANÁLISE DE CRISTALINIDADE, RAIOS-X E DSC, USANDO O POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INJETADO, IRRADIADOS POR RADIAÇÃO GAMA. 2017.
 11. Luo, M., Yang, X., Wang, Q., Li, C., Yin, Y., & Han, X. (2018). Skeletal stability following bioresorbable versus titanium fixation in orthognathic surgery: a systematic review and meta-analysis. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 47(2), 141–151. <http://doi.org/10.1016/j.ijom.2017.09.013>
 12. McKenzie, W. S., & Louis, P. J. (2017). Temporomandibular total joint prosthesis infections: a ten-year retrospective analysis. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 46(5), 596–602. <http://doi.org/10.1016/j.ijom.2017.01.005>
 13. Owens NF, Gingell D, Trommler A. Cell adhesion to hydroxyl groups of a monolayer film. *J Cell Sci.* 1988;91 (Pt 2):269-279.
 14. Philippe, B. (2013). Custom-made prefabricated titanium miniplates in le Fort i osteotomies: Principles, procedure and clinical insights. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 42(8), 1001–1006. <http://doi.org/10.1016/j.ijom.2012.12.013>
 15. Qassemlyar, Q., Assouly, N., Temam, S., & Kolb, F. (2017). Use of a three-dimensional custom-made porous titanium prosthesis for mandibular body reconstruction. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 46(10), 1248–1251. <http://doi.org/10.1016/j.ijom.2017.06.001>
 16. Redighieri, K. I. (2006). Estudos de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes.
 17. SANTOS, G. UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA. 2019.
 18. Suojanen, J., Leikola, J., & Stoor, P. (2017). The use of patient-specific implants in orthognathic surgery: A series of 30 mandible sagittal split osteotomy patients. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 45(6), 990–994. <http://doi.org/10.1016/j.jcms.2017.02.021>
 19. Wang, B., Su, X., Liang, J., Yang, L., Hu, Q., Shan, X., ... Hu, Z. (2018). Synthesis of polymer-functionalized nanoscale graphene oxide with different surface charge and its cellular uptake, biosafety and immune responses in Raw264.7 macrophages. *Materials Science and Engineering C*, 90(August 2017), 514–522. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.096>
 20. Wang, X., View, F. T., View, T., Study, N., Posted, R., Surgery, O., ... Splint, S. (2016). Personalized Titanium Plates vs CAD / CAM Surgical Splints in Maxillary Repositioning of Orthognathic Surgery Study Director.
 21. Xie, H., Cao, T., Rodríguez-Lozano, F. J., Luong-Van, E. K., & Rosa, V. (2017). Graphene for the development of the next-generation of biocomposites for dental and medical applications. *Dental Materials*, 33(7), 765–774. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.04.008>
 22. Yu, M., Gong, J., Zhou, Y., Dong, L., Lin, Y., Ma, L., ... Wang, H. (2017). Surface hydroxyl groups regulate the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells on titanium and tantalum metals. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(21), 3955–3963. doi:10.1039/c7tb00111h
 23. Yuan, M., Xiong, C., Jiang, L., Li, H., & Yuan, M. (2018). The preparation, characterization, mechanical and antibacterial properties of GO-ZnO nanocomposites with a poly(L-lactide) - modified surface. *Materials*, 11(2). <http://doi.org/10.3390/ma11020323>
 24. Zhou, J., Wang, Z., Zhang, S., Lin, H., Gao, C., Zhao, J., ... Wang, X. (2019). Methionine and its Hydroxyl Analogs Improve Stem Cell Activity to Eliminate Deoxynivalenol-Induced Intestinal Injury by Reactivating Wnt/ β -catenin Signaling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. doi:10.1021/acs.jafc.9b04442