

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) DIAMANTADOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORTOPÉDICOS¹

Lucivan Pereira Barros Junior²

Priscila Pinheiro Pereira³

Rubén Jesus Sánchez Rodríguez⁴

Gabriel Rodrigues Almeida Neto⁵

Resumo

Um desafio no desenvolvimento de dispositivos odontológico e ortopédico é o desenvolvimento de elementos com propriedades semelhantes ao osso natural, que tem módulo de Young de 5-27 GPa. A falta de um material que atenda esses requisitos justifica a importância de estudos na área de biocompósitos para enxertia óssea. O projeto pretende desenvolver um novo biocompósito utilizando o polihidroxibutirato e cargas (diamantes). Nessa etapa do trabalho, amostras para Análise Dinâmico-Mecânica e ensaio de flexão foram produzidas em prensa. Essas amostras tiveram como finalidade o estudo prévio da influência da incorporação da carga diamantada nas propriedades de módulo, resistência e Tg, em condições ainda em análise. A partir dos resultados pode-se concluir que a adição de 10% em massa de diamante na matriz do PHB proporcionou um aumento de 60% no valor do módulo de flexão e de 35% na tensão de flexão quando comparado ao PHB puro. A temperatura de transição vítrea manteve-se praticamente constante.

Palavras-chave: Polihidroxibutirato; Biocompósito; Nanocompósito; Diamante.

FORMULATION AND CHARACTERIZATION OF DIAMOND POLYHYDROXYBUTIRATE BIOCOMPOSITES FOR THE DEVELOPMENT OF ORTHOPEDIC DEVICES

Abstract

Challenges in the development of dental and orthopedic devices are the production of elements with similar properties to natural bones, which has a Young's modulus of 5-27 GPa. The lack of a material that meets these requirements justify the importance of studying biocomposites in the field of bone grafting. This project aims to develop a new biocomposite using polyhydroxybutirate and diamonds load. At this stage of the work, samples were produced for the Dynamic Mechanical Analysis and bending test. These samples had intended the previous study of the influence of the diamond incorporation in the modulus, strength and Tg properties, of the PHB under conditions still under review. From the results it can be concluded that adding 10 wt% of diamond in the PHB matrix the flexural modulus value has increases 60% and the strength has improved 35% compared to the neat PHB, the glass transition temperature remained virtually constant.

Key words: Polyhydroxybutirate; Biocomposite; Nanocomposite; Diamond.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Graduado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Mestrando, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Graduanda em Engenharia Metalúrgica. Iniciação Científica, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ Bacharel em Química. Professor Orientador, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁵ Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Iniciação Científica, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Um biomaterial é um material, que pode ser tanto natural como sintético, construído especificamente para substituir parcial ou totalmente as funções de um tecido vivo do corpo humano que foi danificado ou traumatizado.⁽¹⁾ Os biomateriais estão presentes desde as civilizações mais antigas, não só em olhos, orelhas, dentes e narizes artificiais presentes nas múmias egípcias, como também na reconstrução tecidual de partes dos corpos desenvolvida pelos chineses e indianos, e até hoje muitas práticas médicas utilizam um grande número de dispositivos e implantes. Ao passar dos anos, os avanços nos materiais sintéticos, nas técnicas de cirurgia e nos métodos de esterilização permitem que os biomateriais possam ser utilizados de diversas maneiras em diversas áreas do corpo humano.⁽¹⁾

Os biomateriais podem ter o propósito de servirem como implantes e também como dispositivos médicos. No primeiro caso são eles as suturas, placas ósseas, substituição de juntas, implantes dentários, entre outros. Como dispositivos médicos podem ser utilizados em biosensores, corações artificiais, vasos sanguíneos, marcapassos, etc. Apesar dos implantes e dispositivos serem utilizados para substituir/restaurar uma função de um tecido ou órgão traumatizado ou degenerado, é de suma importância que esses materiais sejam capazes também de auxiliar na cura cirúrgica, promover uma melhora funcional, corrigir anomalias e melhorar a qualidade de vida dos pacientes, preservando o bem estar físico, psicológico e social do indivíduo.^(1,2)

Pesquisadores classificam os biomateriais como bioinertes, bioativos, bioestáveis e biodegradáveis.⁽³⁾ Porém a classificação utilizada pela engenharia divide os biomateriais nos grupos metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos. Como exemplos de biomateriais metálicos podem ser citados o ouro, tântalo, aço inoxidável, ligas de titânio e etc. Os materiais cerâmicos utilizados como biomateriais podem ser a alumina, zircônia, hidroxiapatita e biovidros. Um grande número de polímeros também é utilizado em aplicações médicas, como o polietileno (PE), poliuretano (PU), ácido polilático (PLA), etc. Recentemente, avanços nos estudos para o desenvolvimento dos materiais compósitos promovem um melhoramento em dispositivos ortopédicos e próteses,⁽⁴⁾ levando a excepcionais propriedades como resistência em relação à densidade e uma superior compatibilidade desses materiais⁽¹⁾. Dentre os materiais compósitos usados como biomateriais estão o polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com fibra de carbono e resina epoxídica reforçado com fibra de carbono.⁽¹⁾

Um desafio atual no desenvolvimento de dispositivos para uso odontológico e ortopédico é o desenvolvimento de elementos com uma boa compatibilidade e biodegradabilidade tal que o dispositivo seja integrado à estrutura óssea sem que haja dano ao organismo em que está sendo inserido, além de propriedades, como resistência mecânica, semelhantes ao tecido humano, isto é, ao osso natural.

O osso humano é classificado como tecido duro⁽¹⁾ e é extremamente complexo, composto por três componentes principais: matriz orgânica, componente mineral e componente celular (osteoblastos, osteoclastos e osteócitos).⁽⁵⁾ De acordo com o Handbook de propriedades de biomateriais,⁽⁶⁾ os ossos podem ter o módulo de Young de 0,4 GPa para o osso esponjoso até 17,7 GPa para o osso cortical na direção longitudinal.⁽⁶⁾ Rho e seus colaboradores encontraram valores do módulo de Young de $15,0 \pm 2,5$ GPa à $25,7 \pm 1,7$ GPa para os ossos trabecular e cortical nas direções tanto longitudinal quanto transversal por nanoindentação.⁽⁷⁾ Outros autores também encontraram valores de $18 \pm 1,7$ GPa à $22,5 \pm 3,1$ GPa para os ossos

compactos e trabecular, respectivamente.⁽⁸⁾ Quanto a resistência mecânica, pode-se ter uma variação de 7,4 MPa à 133 Mpa.⁽⁶⁾

Em relação às propriedades, existe uma incompatibilidade de rigidez entre implantes metálicos ou cerâmicos existentes com o tecido natural, sendo um dos maiores problemas enfrentados em cirurgias ortopédicas, já que na aplicação de carga no implante/osso a quantidade de carregamento que cada um vai suportar está diretamente relacionada com a rigidez do material.⁽¹⁾ O titânio e o aço inoxidável, materiais metálicos utilizados em implantes, tem seus módulos de elasticidade de 118 GPa e 206 GPa, respectivamente; a hidroxiapatita, que é um material cerâmico, tem o módulo de elasticidade de aproximadamente 100 GPa.⁽⁴⁾ Esses materiais possuem valores de módulo de elasticidade muito superiores ao osso, isso faz com que ele seja menos carregado que o implante, o que afeta a sua remodelagem e seu processo de cura, levando a uma atrofia óssea.^(9,10) Uma solução para esse problema seria o uso de materiais poliméricos que possuem módulos mais baixos, já que as próteses que estão em contato com o esqueleto requerem um baixo módulo de elasticidade para serem estruturalmente compatíveis, porém necessitam de um nível de resistência alto para assegurar a durabilidade e a praticabilidade.^(1,4) Assim, a baixa resistência característica dos polímeros impede seu uso.⁽¹⁰⁾

Já os materiais compósitos com matrizes poliméricas são capazes de fornecer tanto um baixo módulo como também uma alta resistência, pois as propriedades desses materiais podem ser adaptadas de várias maneiras.⁽⁴⁾ Se tratando de matrizes para esses compósitos, existe uma vasta gama de opções de materiais que são utilizados em biocompósitos, sendo divididos em polímeros totalmente derivados do petróleo e polímeros com base biológica parcial e total. São eles o polipropileno, poliestireno, PVC tendo como base o petróleo e o ácido polilático (PLA), que deriva da fermentação do açúcar com o ácido láctico, e os polihidroxialcanoatos (PHA), que é uma classe de polímeros produzidos por microorganismos que o utilizam como reserva de carbono e energia.^(11,12)

As cargas de reforço, que são responsáveis pelo suporte da carga estrutural que o material recebe, podem ser do tipo fibrosas ou particuladas.⁽¹¹⁾ Como cargas particuladas, ênfase deste trabalho, têm-se nanoargilas montmorilonita, partículas de diamantes em tamanhos micro ou nanométricos, esferas de vidro bioativas, resíduo de madeira, hidroxiapatita, dentre outros.⁽¹³⁻¹⁶⁾

O PHB e o PHBV são polímeros da classe PHA mais pesquisados para biomateriais.⁽¹²⁾ Com maior destaque, o PHB, que é obtido por meio de uma bactéria que quando alimentada com excesso de carbono armazena energia na forma de poliéster.⁽¹⁶⁾ Esse grande interesse no PHB deve-se ao fato deste ser um polímero ambientalmente degradável, e que apesar de ser produzido a partir de matéria-prima renovável pode ser processado como termoplástico convencional. Além da possibilidade de um número infinito de aplicações de acordo com Holmes.⁽¹⁷⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos Biocompósitos com Nanodiamantes

2.1.1 Purificação

O PHB utilizado foi purificado utilizando o clorofórmio como solvente no que se dissolveu o polímero em condensação de refluxo e precipitado em solução de etanol 90% à temperatura de aproximadamente 15°C sob agitação contínua.

2.1.1 Secagem

O PHB foi levado à estufa para secar à 60°C durante 2 horas.

2.1.3 Moldagem

A partir do PHB já putificado foram produzidos os corpos de prova utilizando a prensa Modelo Marcone Ero Eletronic, sob pressão de 6 toneladas e metodologia já estabelecida. Foram produzidos corpos de prova com o PHB purificado e o PHB com carga de 10% em peso de diamantes.

2.2 Ensaio Mecânicos

Ensaio de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D790 utilizando uma máquina universal de ensaios Instron- 5582 com célula de carga de 10 KN. Foram encontrados os valores de módulo de elasticidade e resistência, avaliando assim se há alguma influência da carga diamantada de 10% introduzida na matriz de PHB.

2.3 Propriedades Térmicas

Com o auxílio da Unidade de Caracterização Térmica e Superficial de Materiais (UCTS) existente no grupo de pesquisa, foi realizado o estudo das propriedades térmicas dos polímeros e compósitos desenvolvidos no projeto. Utilizou-se o módulo DSCQ2000 TA-Instruments (faixa de temperatura de -150 a 600°C) com taxa de aquecimento variável.

As propriedades viscoelásticas e o impacto da morfologia serão avaliados com auxílio da técnica de análise mecânica em condições dinâmicas, utilizando um DMAQ800 TA-Instruments, no qual corpos de provas retangulares serão submetidos a uma força mecânica oscilante uniaxial (frequências variáveis). Outras condições de análise serão programadas em função das informações necessárias.

A estabilidade térmica dos compósitos, assim como a determinação da carga de diamante nas formulações, serão analisadas utilizando o sistema termogravimétrico TGAQ5000ir com taxas de aquecimento e atmosfera dinâmica variável.

O módulo de armazenamento e Tg do compósito foram verificados.

Com o PHB purificado, foi realizado ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essa análise foi feita para que a temperatura, ou faixa de temperatura, na qual o material a ser utilizado (PHB), especificamente considerando sua massa molar e dispersão, começa a sofrer a degradação/fusão fosse descoberta. Essa informação é relevante para a confecção dos corpos de prova, já que o processo de moldagem tem aquecimento das amostras. Foi analisada uma amostra de PHB de 2,9 mg.

3 RESULTADOS

A Figura 4 expõe a curva de tensão-deformação para as formulações de PHB puro e do compósito do PHB com carga de 10% de partículas de diamante.

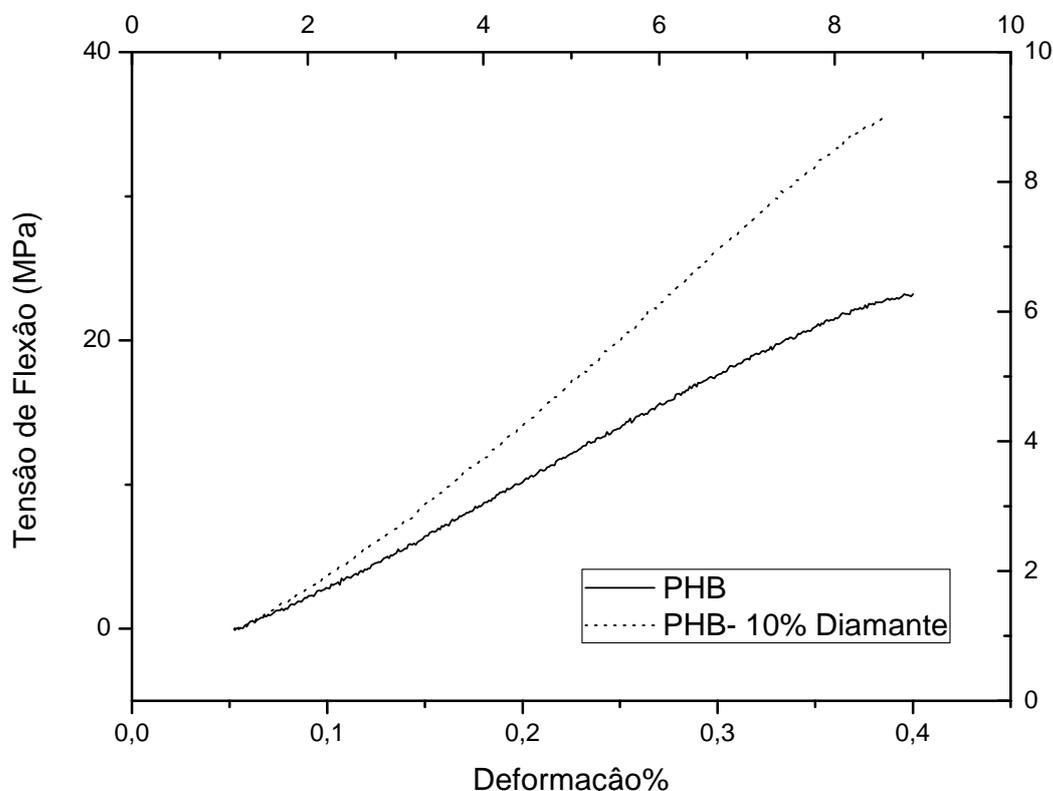


Figura 2. Curva tensão-deformação para as formulações de PHB puro e PHB-10%Diamante.

Pela curva é possível observar o aumento da resistência mecânica com a introdução da carga de diamantes na matriz PHB. Valores de 35,2 MPa para o compósito em relação à 23,2 MPa para o PHB puro. O módulo de elasticidade encontrado também confirma a influência da carga de 10% de diamante nas propriedades do PHB, com um aumento de quase 60% no valor com a adição dos diamantes, saindo de 1,70 GPa para 2,69 GPa, do PHB puro e do compósito de PHB com 10% de diamantes, respectivamente. Como pode ser visto na curva, o alongamento não sofreu efeito significativo com a adição da carga diamantada, sendo 0,384% para o compósito e 0,399% para o PHB, valores praticamente idênticos.

O módulo de elasticidade, que é uma indicação de rigidez do material, é aumentado devido à contribuição do alto módulo das partículas de diamantes. O valor da resistência também aumenta porque o diamante particulado serve como barreira para a propagação de trincas.

A análise térmica Dinâmico-Mecânica foi realizada observando o acréscimo na curva do módulo de armazenamento originado pela carga de diamante, o que confirma os resultados do ensaio de flexão.

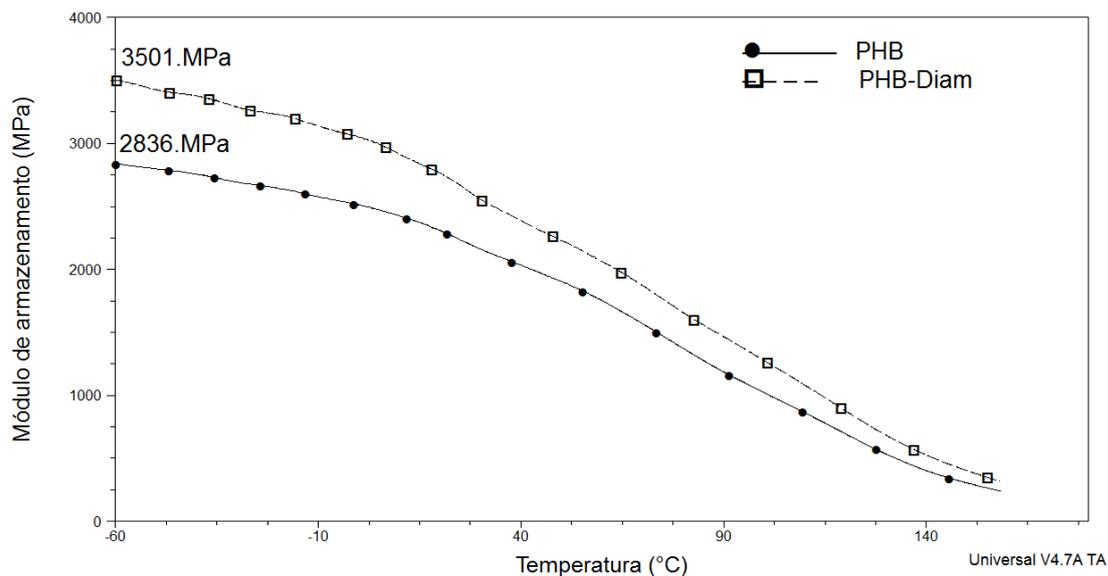


Figura 3. Curva de DMA para o PHB puro e PHB-10%Diamante.

4 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a adição de 10% de carga de partículas de diamante na matriz polimérica de PHB contribui para uma melhoria das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência mecânica) e termomecânicas (módulo de armazenamento).

Agradecimentos

Os autores agradecem aos contribuintes para o desenvolvimento da pesquisa: FAPERJ pelo auxílio de bolsa e o setor de Materiais Superduros do LAMAV/UENF pelo fornecimento dos diamantes.

REFERÊNCIAS

- 1 RAMAKRISHNA, S. et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 1189–1224. 2001.
- 2 BURNY, F.; DONKERWOLDKER, M.; MUSTER, D. Biomaterials education: a challenge for medicine and industry in the late 1990s. *Revista Materials Science and Engineering*, v. 199, p. 53–59. 1995.
- 3 HENCH, L. L. Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, 1487–1510. 1991.
- 4 SCHOLZ, M. S. et al. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review. *Composites Science and Technology*, v. 71, p. 1791–1803. 2011.
- 5 saude em movimento. 2012. Disponível em: www.saudeemmovimento.com.br. Acessado em 02 maio 2013.
- 6 BLACK, J.; HASTING, G. W. *Handbook of Biomaterials Properties*. London, UK, 1998.
- 7 HENGESBERGER, S; KULIK, A; ZYSSET P. A. A combined atomic force microscopy and nanoindentation technique to investigate the elastic propoerties of bone structural units. *Europa Cell Materials*, v. 1, p. 12–17. 2001.
- 8 RHO, J. Y. et al. M. Elastic properties of microstructural components of human bone tissue as measured by nanoindentation. *Journal of biomedical materials research*, v. 45, p. 48–54. 1999.

- 9 ADAMS, D; WILLIAMS, D. F.; HILL, J. Carbon fiber-reinforced carbon as a potential implant material. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 12, p. 35–42. 1978.
- 10 CHRISTEL, P; CLAES, L; BROWN, S. A. High performance biomaterials: A comprehensive guide to medical and pharmaceutical applications. *Technomic*, p. 499–518. 1991.
- 11 FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science* v. 37, p. 1552–1596. 2012.
- 12 SILVA, V. da. Desenvolvimento de biocompósitos de poli(3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-valerato) (phbv) com resíduo de madeira. p. 83. 2009.
- 13 ZHANG, Q. et al. Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering. *Biomaterials*, v. 32, p. 87–94. 2011.
- 14 COELHO, M. de B. Desenvolvimento de metodologia para produção de estruturas tridimensionais porosas de vidro bioativo para aplicação em engenharia de tecidos. p. 156. 2003.
- 15 BAKAR, M. S. A.; CHEANG, P.; KHOR, K. A. Tensile properties and microstructural analysis of spheroidized hydroxyapatite/poly (etheretherketone) biocomposites. *Materials Science and Engineerinh*, v. 345, p. 55–63. 2003.
- 16 CARASCHI, J.; RAMOS, U.; LEÃO, A. Compósitos biodegradáveis de polihidroxi-butilato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. *Acta Scientiarum*. v. 24, p. 1609–1614. 2008.
- 17 HOLMES, P. Applications of PHB-a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Physics in technology*, v. 32, 1985.