

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLI(ÉTER-ÉTER-CETONA)  
REVESTIDA COM HIDROXIAPATITA POR ASPERSÃO PLASMA PARA USO  
EM IMPLANTES CIRÚRGICOS

Thiago Patrício de Oliveira

São Carlos  
2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLI(ÉTER-ÉTER-CETONA)  
REVESTIDA COM HIDROXIAPATITA POR ASPERSÃO PLASMA PARA USO  
EM IMPLANTES CIRÚRGICOS**

Thiago Patrício de Oliveira

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Alexandrino de Sousa

São Carlos  
2015



## **DEDICATÓRIA**

Dedico, inicialmente, à Deus, que permitiu e esteve ao meu lado para me fortalecer e permitir vencer os obstáculos de minha vida. Aos meus avós, Benedita e José e minha tia Nilza pelo carinho e suporte incomensuráveis. Aos meus pais, Marilza e José Roberto pelos ensinamentos, e à Daniela pela compreensão e incentivo.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2015), Especialista em Gestão Industrial pela Universidade de São Paulo (2012), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2008)





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Patricio de Oliveira, realizada em 10/12/2015:

---

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa  
UFSCar

---

Prof. Dr. Elias Hage Junior  
UFSCar

---

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia  
UNICAMP



## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a meu orientador, Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa, pelos enormes ensinamentos, paciência, esmero e dedicação com que me orientou, além da amizade construída. Serei eternamente grato.

Agradeço também a OSTEOMED Ind. E Com. De Implantes LTDA, na figura dos Srs. Wilson Sakamoto e Nidersani Ragonha, diretores da empresa, pela confiança em meu trabalho, pelos ensinamentos e pela compreensão nos momentos de necessária ausência para condução destes trabalhos.

Aos meus colaboradores diretos MSc Eng<sup>o</sup> Davis Machado Larrubia e Sr. Thiago Torres Walder e os colegas da Osteomed, Eng<sup>o</sup> Thiago Henrique de Moraes e Eng<sup>o</sup> Fernando Argenton Neto, pela segurança e suporte que me deram tanto para condução deste trabalho, quanto para a condução dos trabalhos na empresa nos momentos de ausência.

Ao meu colaborador e amigo Sr. Daniel dos Santos Del Pozzo, pela ajuda e condução de diversos trabalhos aqui realizados.

Ao departamento de desenvolvimento de protótipos da Osteomed, em especial Srs. Fábio, Sr. Renato e Sr. Eduardo Válerio, pelo esmero e cuidado na preparação de diversos corpos de prova utilizados neste trabalho.

Aos técnicos da área de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, em especial aos Srs. Osvaldo José Correa e Sr. Lourival Varanda, pelo apoio e atenção aos quais serei eternamente grato.

Ao apoio fornecido pelo Prof. Dr. Sidney Nicodemus da Silva e sua equipe no CEFET-MG pelo apoio nas análises MEV e Difração de Raios-X.

Aos meus amigos Eng<sup>o</sup> Arthur Murakami, Sr. Rafael Magre, Sr. Matheus Andriolli Custódio e Sr. Paulo Roberto Zugliani Toniato pelos momentos de amizade e motivação.

Aos amigos das comissões de estudo normativo da ABNT CB/26, em especial ao Dr. Heitor Luz Neto, Dr. Rafael Trommer, Dr. Carlos Rodrigo de Mello Roesler e MSc. Darlan Dallacosta por todo conhecimento sobre a área de implantes os quais forneceram.

A empresa britânica INVIBIO LTD, em especial aos Srs. Felipe Kalili e Craig Valentine pelo fornecimento do PEEK utilizado neste trabalho.

A JHS, na figura da Dra. Sheila, pelo fornecimento da Hidroxiapatita utilizada para o estudo de aspersão térmica.

À Cascadura Industrial Ltda de Betim-MG, em especial ao Sr. Natanael Alves, pela realização dos revestimentos.

A todos que de alguma forma me ajudaram a realizar esta conquista.

## RESUMO

Com o aprimoramento da ciência para exploração tecnológica de materiais em aplicações cada vez mais sofisticadas permitidas com os grandes avanços da pesquisa científica na área, novas opções de biomateriais tem sido desenvolvidas, principalmente para aplicações na área de implantes cirúrgicos. Nesta área, o termoplástico semicristalino poli(éter-éter-cetona) (PEEK) tem se destacado como biomaterial adequado para aplicações em ortopedia. Por possuir excelentes propriedades mecânicas, em especial na resistência à fadiga e módulo elástico compatível ao do osso humano, o polímero atende com segurança aos requisitos mecânicos e biológicos necessários em peças de geometria complexa moldadas por injeção. No entanto, assim como com os implantes metálicos, a osteointegração do PEEK é lenta e, portanto, é acelerada por revestimentos superficiais com a incorporação de cerâmicas bioativas como a hidroxiapatita (HA), sendo a técnica de aspersão plasma atualmente a mais utilizada. Como as altas temperaturas do processo plasma podem debilitar significativamente o desempenho mecânico do polímero na aplicação, este estudo buscou avaliar os efeitos do processo de aspersão plasma de PEEK moldado por injeção recoberto com HA. Utilizando corpos de prova com três diferentes tipos de tratamento: (i) PEEK como moldado, (ii) PEEK submetido ao choque térmico do processo plasma e (iii) PEEK recoberto com HA, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização dentre elas, difração de raios-x, calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios mecânicos de tração e flexão, análise térmica-dinâmico-mecânica (DMTA) e de fadiga em flexão sob deformação controlada. A qualidade do revestimento foi considerada adequada como identificado pelas análises de difração de raios-X e MEV. As análises dos resultados experimentais demonstraram que o processo plasma contribui para um aumento substancial nas propriedades mecânicas de módulo elástico e resistência à flexão do polímero e reduz a taxa de relaxação de tensão (tensão residual) sob ciclagem mecânica em até um milhão de ciclos. Estes aumentos no desempenho mecânico do PEEK revestido com HA se devem ao aumento do grau de cristalinidade e acúmulo de tensões residuais do polímero na superfície

da face exposta ao tratamento, devido ao choque térmico de plasma, tal como identificado por DSC e DMTA.

**Palavras-chave:** Poliéter-eter-cetona (PEEK); Hidroxiapatita (HA); plasma-spray; fadiga mecânica; DMTA

## **MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLY(ETHER-ETHER-KETONE) COATED WITH HYDROXYAPATITE VIA PLASMA SPRAY FOR SURGICAL IMPLANTS**

### **ABSTRACT**

The remarkable advances in scientific research of materials for ever demanding service requirements has led to novel developments of biomaterials, especially in the field of surgical implants. In this field, the semi-crystalline thermoplastic PEEK (poly-ether-ether-ketone) has been selected as one of the most suitable for orthopaedic applications. Due to its excellent short and long term mechanical properties and also associated to its elastic modulus compatibility with that of the human bone, the polymer safely fulfills the mechanical and biological requirements for injection moulded implants with complex design. However, as also verified with metallic implants, the PEEK osteointegration is slow and, therefore, can be enhanced with bioactive ceramics coatings of hydroxyapatite (HA), obtained mostly using plasma spray technique. However, as the high temperatures related to the plasma process can impair significantly its mechanical performance, this study aims to investigate the influence of the plasma spray process on the mechanical fatigue behaviour of injection moulded PEEK coated with HA. Using mechanical test specimens with three distinct treatments: (i) PEEK as molded, (ii) PEEK with thermal plasma shock and (iii) HA plasma coated PEEK, several characterization techniques, which include X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC), short-term tensile and flexural tests, dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) and deformation-controlled flexural fatigue tests were performed. The quality of HA coating was considered adequate, as identified by X-ray and SEM analysis. The experimental data on the main mechanical characterization of HA coated PEEK, demonstrated that the plasma treatment contributes to a significant increase in the short-term flexural elastic modulus and strength properties and also reduces the stress relaxation rate (residual stress) during the fatigue cycling up to one million cycles. These increases in the flexural stiffness and residual fatigue stress

of PEEK are induced by a increase in the polymer crystallinity content and the presence of additional thermal residual surface stresses on the PEEK surface exposed to the plasma thermal shock, as identified by DSC and DMTA analysis.

**Keywords:** Polyether-ether-ketone (PEEK); Hydroxyapatite (HA); plasma-spray; mechanical fatigue behaviour; DMTA

## **PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO**

OLIVEIRA, T.P.; SILVA, S.N.; SOUSA, J.A., “Flexural fatigue behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite-coated polyether-therketone (PEEK) injection moldings derived from dynamic mechanical analysis”. *International Journal of Fatigue* (2017) – Artigo submetido em Setembro/2017.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVACAO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICACOES ORIGINADAS DESTA DISSERTACAO .....	ix
INDICE DE ASSUNTOS .....	xi
INDICE DE FIGURAS .....	xiii
INDICE DE TABELAS .....	xix
1 INTRODUCAO .....	1
2 FUNDAMENTOS TEORICOS E REVISAO BIBLIOGRAFICA DO ATUAL ESTADO DA ARTE.....	5
2.1 Implantes Ortopédicos: Requisitos Associados e o “Efeito de Stress Shielding” .....	6
2.2 Circunstanciando o uso: Requisitos específicos para implantes de coluna vertebral .....	7
2.2.1 O PEEK como Biomaterial em Gaiolas Intervertebrais .....	9
2.2.2 A Osteointegração em Implantes de PEEK .....	10
2.3 A Hidroxiapatita .....	12
2.3.1 A Hidroxiapatita Biológica .....	14
2.3.2 O pó de hidroxiapatita para uso em revestimento de implantes .....	14
2.3.3 Comportamento Térmico da Hidroxiapatita .....	15
2.4 Técnicas de Revestimento – O processo de aspersão plasma .....	16
2.4.1 Propriedades de interesse no revestimento de hidroxiapatita .....	18
2.4.2 Parâmetros do processo de aspersão plasma .....	20
2.5 O Polímero PEEK .....	25
2.5.1 Comportamento Mecânico e Termomecânico de PEEK .....	25
2.5.2 Influencia das Condições de Processamento .....	30
2.6 Fadiga em PEEK .....	38
2.6.1 Mecânica da fratura de materiais poliméricos em fadiga .....	38
2.6.2 Mecânica da Fratura de PEEK sob Fadiga .....	41
2.6.3 Representação Geral dos Resultados de Fadiga: Curva S-N .....	45
2.7 Analise Térmica Dinamico-Mecanica (DMTA) .....	46

2.8 Análise Crítica dos Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	50
2.9 Objetivos.....	53
3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55
3.1 A Resina de PEEK .....	55
3.2 Corpos de Prova Preparados: .....	56
3.3 Análise MEV na Região Recoberta .....	59
3.4 Difração de Raios-X na Região Recoberta .....	60
3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) para Determinação do Efeito do Choque Térmico do Processo de Revestimento Plasma na Cristalinidade do Polímero .....	60
3.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) para Avaliação do Impacto do Revestimento com HA nas Propriedades da Matriz de PEEK .....	61
3.7 Análise Estática sob Tração e sob Flexão 3 Pontos e de Fadiga Mecânica em Flexão 3 Pontos para Avaliação do Tratamento nas Propriedades Mecânicas em Fadiga .....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
4.1 Análise de PEEK Revestido com HA por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
4.2 Difração de Raios-X .....	70
4.3 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) .....	72
4.4 Comportamento Mecânico em Ensaios de Curta Duração .....	77
4.5 Comportamento Mecânico de Longa Duração no Ensaio de Fadiga sob Flexão .....	84
4.6 A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) .....	88
5 CONCLUSÕES .....	107
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS: .....	111
7 REFERÊNCIAS .....	113
APÊNDICE A – ENSAIOS ESTÁTICOS .....	119
APÊNDICE B – ENSAIOS DE FADIGA .....	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura da molécula de poli(aril-éter-éter-cetona) PEEK. ....	9
Figura 2.2 Gaiola Brantingan [3] .....	10
Figura 2.3 Microscopia eletrônica de varredura de compósito PEEK/HA ilustrando a baixa adesão das partículas de HA à matriz de PEEK. ....	11
Figura 2.4 Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita [12]. ....	13
Figura 2.5 Pistola Plasma Spray [11] .....	17
Figura 2.6 Partícula de hidroxiapatita após processo de bombardeamento segundos antes do impacto com substrato [17]. ....	19
Figura 2.7 Quadro resumo de variáveis aplicáveis ao processo de revestimento via aspersão-plasma [11]. ....	21
Figura 2.8 Quadro ilustrativo de parâmetros de processo por aspersão plasma e suas consequências em relação à qualidade do revestimento [25]. ....	22
Figura 2.9 Pistola de aspersão plasma com sensor de temperatura e velocidade acoplado [26]. ....	23
Figura 2.10 Efeito da Corrente aplicada para formação do plasma na velocidade da partícula [26]. ....	23
Figura 2.11 Efeito da distância do corpo de prova à pistola em relação à velocidade da partícula[26]. ....	24
Figura 2.12 Efeito da taxa de alimentação das partículas de HA em relação à velocidade da partícula[26]. ....	24
Figura 2.13 Curva tensão x deformação de PEEK em tração para diversas taxas de deformação.....	25
Figura 2.14 Curva tensão x deformação de PEEK em compressão para diversas taxas de deformação. ....	26
Figura 2.15 Curvas isócronas de 100s sob fluência para PEEK, em função da temperatura.....	27
Figura 2.16 Curvas de módulo de fluência à deformação constante de 0,5% para PEEK em diversas temperaturas (dados derivados das curvas isométricas) [6].....	27

Figura 2.17 Diagrama tridimensional de rigidez–tempo-temperatura para PEEK [6]. .....	28
Figura 2.18 Comparação das resistências mecânicas de longo prazo do PEEK, sob carregamento estático e dinâmico (ciclagem com onda quadrada de 0,5 Hz e sollicitação na direção perpendicular ao do escoamento em CPs moldados por injeção - 90°)[6]. .....	28
Figura 2.19 Energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto por queda livre de dardo em função da temperatura para PEEK não reforçado.[6].....	30
Figura 2.20 Distribuição de cristalinidade através da espessura de amostras de PEEK moldadas por injeção, na região da entrada a cavidade do molde (velocidade de injeção = 23,2 cm <sup>3</sup> /s).....	32
Figura 2.21 Variação de cristalinidade ao longo da principal direção de escoamento (ao longo do comprimento do CP) em amostras moldadas por injeção de PEEK (Vel. de injeção de 23,2 cm <sup>3</sup> /s).....	33
Figura 2.22 Influência da velocidade de injeção na distribuição de cristalinidade através da espessura em amostras moldadas por injeção de PEEK, na região de entrada da cavidade do molde (Vel. de injeção de 5,2 e 23,2 cm <sup>3</sup> /s).....	33
Figura 2.23 Influência da velocidade de injeção na distribuição de cristalinidade ao longo do comprimento em amostras moldadas por injeção de PEEK (Vel. de injeção de 5,2 e 23,2 cm <sup>3</sup> /s, tempo de retenção de 1, 4 e 10 min).....	34
Figura 2.24 Efeito do tempo de retenção do moldado na variação de cristalinidade ao longo do comprimento em amostras moldadas por injeção de PEEK [3]. .....	35
Figura 2.25 Módulo elástico e tensão de escoamento sob tração para moldados de PEEK, em função de temperatura do molde e em duas velocidades de injeção (alta-HS e baixa-LS) [9]. .....	36
Figura 2.26 Resistência ao impacto Izod de moldados de PEEK, em função de temperatura do molde e três velocidades de injeção (LS como baixa velocidade de injeção, MS como média velocidade de injeção e HS como alta velocidade de injeção).....	37
Figura 2.27 Regiões do comportamento mecânico sob fadiga[28]. .....	40

Figura 2.28 Efeito do tipo de onda na propagação de trincas em PEEK, com (+) ilustrando o tipo de onda quadrada e (O) indicando o tipo de onda senoidal. Retirado de [30].	41
Figura 2.29 Efeito da orientação molecular na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando a orientação à 0° e (O) representando a orientação à 90°. Retirado de [30].	42
Figura 2.30 Efeito do peso molecular na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando o PEEK com alto peso molecular e (O) indicando o PEEK com baixo peso molecular. Retirado de [30].	42
Figura 2.31 Efeito da cristalinidade na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando o polímero de PEEK como recebido e (O) indicando o PEEK pós processo de recozimento. Retirado de [30].	43
Figura 2.32 Superfície fadigada de PEEK de alto peso molecular e alta cristalinidade, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Retirado de [30].	44
Figura 2.33 Superfície fadigada de PEEK com alto peso molecular e baixa cristalinidade, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Retirado de [30].	44
Figura 2.34 Superfície fadigada de PEEK com baixo peso molecular, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Retirado de [30].	45
Figura 2.35 Curva S-N(a) e Curva de durabilidade (b) [29].	46
Figura 2.36 Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero) [35-MC].	47
Figura 2.38 Valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) para PEEK não reforçados e compósitos de PEEK/Sílica [40].	50
Figura 3.1a Injetora Engel e-Max 80/50 – Osteomed Ind. e Com. De Implantes LTDA.	57
Figura 3.1b Equipamento de Aspensão Plasma Sulzer-Metco 9MC / Pistola Plasma – Empresa Cascadura (Betim-MG).	58
Figura 3.1c Fixação dos corpos de prova para o processo de aspensão plasma.	58

Figura 3.2 Parâmetros ótimos para Plasma Spray Sulzer Metco [54].....	59
Figura 3.3 Equipamentos Universais de Ensaio Mecânicos Utilizados .....	62
Figura 4.1 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita via aspersão plasma (não fadigado) – Escala 100 $\mu\text{m}$ . .....	65
Figura 4.2 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita – Morfologia Típica (Escala 100 $\mu\text{m}$ ) [32]. .....	66
Figura 4.3 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita (a) Amostra Recoberta (b) [25].....	66
Figura 4.4 Análise MEV de superfície criofaturada em corpo de prova de PEEK como moldado – Escala de 500 $\mu\text{m}$ . .....	67
Figura 4.5 Análise MEV de criofatura de corpo de prova de PEEK fletido estaticamente.....	68
Figura 4.6 Análise MEV de criofatura de corpo de prova de PEEK submetido à fadiga em flexão (a) Não Revestido – Escala de 500 $\mu\text{m}$ e (b) Revestido – Escala de 100 $\mu\text{m}$ . .....	68
Figura 4.7 Análise MEV de superfície e de criofatura de corpo de prova de PEEK submetido à tração estática à 90% da tensão de escoamento (a) Superfície – Escala de 200 $\mu\text{m}$ e (b) Criofatura– Escala de 500 $\mu\text{m}$ . .....	69
Figura 4.8 Gráfico – Difração de Raios-X em corpo de prova moldado de PEEK recoberto com HA via aspersão Plasma .....	70
Figura 4.9 Espectros de difração de Raios-X para HA, PEEK e PEEK com tratamento [42].....	71
Figura 4.10 Espectros padrão de difração de Raios-X para a)HA, b) PEEK como depositado, c) PEEK com HA depositada e recozida.....	71
Figura 4.11 Espectro de difração de raios-X em corpo de prova de PEEK recoberta com HA via aspersão plasma – Detalhamento dos picos referentes a HA. ....	72
Figura 4.12 Curva DSC para Corpo de prova de PEEK como moldado .....	74
Figura 4.13 Curva DSC para Corpo de Prova Revestido com HA – Lado Exposto ao tratamento .....	75

Figura 4.14 Curva DSC para Corpo de Prova Revestido com HA – Lado Oposto ao tratamento .....	75
Figura 4.15 Curva DSC para Corpo de Prova submetido ao choque térmico– Lado Exposto ao tratamento .....	76
Tabela 4.1 Temperatura de Fusão Cristalina ( $T_m$ ) e Nível de Cristalinidade (%) para amostras de PEEK.....	77
Figura 4.16 Curva Tensão-Deformação para corpos de prova de PEEK como moldado .....	78
Figura 4.17 Curva Tensão-Deformação em tração para corpos de prova de PEEK revestidos com HÁ .....	79
Figura 4.18 Corpos de Prova de PEEK como moldado antes e depois de ensaio de tração, com detalhe da zona de ruptura.....	80
Figura 4.19 Corpos de Prova de PEEK revestido com HA antes e depois de ensaio de tração, com detalhe da zona de ruptura. ....	81
Figura 4.20 Curva Tensão-Deformação em flexão estática para corpos de prova de PEEK como moldados .....	82
Figura 4.21 Curva Tensão-Deformação em flexão estática para corpos de prova de PEEK revestidos com HA.....	83
Figura 4.22 Valores típicos de propriedades mecânicas de PEEK revestido e não-revestido [48] .....	84
Figura 4.23 Curvas S-N para corpos de prova de PEEK como moldados .....	85
Figura 4.24 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 20 $\mu\text{m}$ de deformação. ....	89
Figura 4.25 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60 $\mu\text{m}$ de deformação. ....	90
Figura 4.26 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK submetido ao choque térmico do processo de aspensão plasma – Comparativo de $E'$ .....	91
Figura 4.27 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, e utilizando-se 60 $\mu\text{m}$ de deformação. ....	92

Figura 4.28 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60 $\mu\text{m}$ de deformação pós choque térmico sem incorporação das partículas de HÁ .....	93
Figura 4.29 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, e utilizando-se 60 $\mu\text{m}$ de deformação pós revestimento com HA via aspersão plasma.....	94
Figura 4.30 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60 $\mu\text{m}$ de deformação pós revestimento com HA via aspersão plasma pós flexão estática.....	95
Figura 4.31 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK natural [41] .....	96
Figura 4.32 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo das 3 situações para módulo de amortecimento/perda ( $E''$ ) .....	97
Figura 4.33a Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo de ( $E'$ ) .....	100
Figura 4.33b Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo de $\tan \delta$ .....	101
Figura 4.33c Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo de $E'$ no regime viscoelástico .....	102

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais compostos de fosfatos de cálcio para aplicações como biomateriais [11].....	13
Tabela 2.2 Comparação de elementos químicos constituintes entre a HA biológica e sintética [11].....	14
Tabela 2.3 Concentração limite de metais pesados como elementos-traço [20] .....	15
Tabela 2.4 Efeitos Térmicos do plasma de HA [11] .....	16
Tabela 2.5 Parâmetros do processo de Aspersão Plasma[11] .....	21
Tabela 3.1 Correlação entre Resinas de PEEK Grau Medicinal (Optima LT1) e Industrial (450G) .....	55
Tabela 3.2 Propriedades da Resina de PEEK 450G.....	56
Tabela 3.3 Parâmetros de Injeção dos Corpos de Prova.....	57
Tabela 3.4 Parâmetros de Revestimento. ....	59
Tabela 4.1 Temperatura de Fusão Cristalina (T <sub>m</sub> ) e Nível de Cristalinidade (%) para amostras de PEEK.....	77
Tabela 4.2 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova como moldados .....	78
Tabela 4.3 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova Revestidos .....	79
Tabela 4.4 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova como moldados .....	82
Tabela 4.5 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova Revestidos .....	83
Tabela 4.6 Parâmetros do Ensaio de Fadiga .....	84
Tabela 4.7 Resultados do Ensaio de Fadiga – Tensão Máxima Média .....	86
Tabela 4.8 Resultados do Ensaio de DMTA – Regime Elástico/Vítreo .....	97
Tabela 4.9 Resultados do Ensaio de DMTA – ..... Regime Viscoelástico / Borrachoso:	99
Tabela 4.10 Resultados do Ensaio de DMTA – Pós Ciclagem Mecânica (Regime Elástico-Vítreo) .....	103

Tabela 4.11 Resultados do Ensaio de DMTA – Pós Ciclagem Mecânica (Regime Viscoelástico) .....	104
Tabela A.1 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova como moldados .....	119
Tabela A.2 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova Revestidos .....	119
Tabela A.3 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova como moldados .....	120
Tabela A.4 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova Revestidos .....	120
Tabela B.1 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição Não Revestida .....	121
Tabela B.2 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição Revestida com HA .....	122
Tabela B.3 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição submetida ao Choque Térmico.....	123

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais biocompatíveis possuem desenvolvimento recente, pois o grande desenvolvimento e estudo sobre o uso destes materiais em contato com o corpo humano datam da década de 1960 [1]. Para serem denominados biocompatíveis, esses biomateriais devem ter uma resposta biológica aceitável, ou seja, não ocasionem lesões significativas às estruturas adjacentes à sua aplicação durante o período de contato com o corpo humano à que se propõem.

Uma das principais aplicações dos biomateriais se faz na área ortopédica. Nestas, o biomaterial aplicado permanecerá em contato com estruturas ósseas, geralmente sob carregamento mecânico para substituir ou auxiliar na regeneração dessas estruturas. Neste caso, onde o produto fabricado com o biomaterial permanece em contato com o corpo humano, o mesmo é denominado implante. Para este fim, uma série de propriedades dos materiais deve ser levada em consideração, tais como:

- a) Biocompatibilidade: Devem causar resposta biológica aceitável;
- b) Propriedades mecânicas: Devem resistir aos esforços mecânicos;
- c) Propriedades Térmicas: Não devem apresentar grandes diferenciais de coeficiente de expansão térmica em relação ao corpo humano, evitando alterações dimensionais as quais podem causar dor ao paciente.

Os materiais metálicos foram os primeiros a serem utilizados como materiais implantáveis, destacando-se os aços inoxidáveis, ligas de titânio, ligas cromo-cobalto, entre outros, especialmente devido às suas excelentes propriedades mecânicas de curta e longa duração, as quais atendem aos esforços mecânicos relacionados. No entanto, algumas complicações surgiram no uso desses materiais, devido a sua grande diferença de módulo elástico em relação ao osso, causando o efeito conhecido como “stress-shielding” [3,5]. Ao se utilizar um material com módulo elástico mais elevado do que o do osso humano, pela Lei de Wolff, o carregamento mecânico é transferido para o implante. Desta forma, há uma redução na aplicação de carregamento mecânico dos ossos adjacentes, causando uma redução na densidade dos mesmos que

resulta no mal de “osteopenia”. Neste contexto, o uso de materiais poliméricos, com propriedades físicas, tais como densidade e propriedades térmicas, como coeficiente de dilatação e de condutividade térmica e mecânicas como módulo elástico próximos aos dos ossos humanos, torna-se alternativa mais atraente para substituição dos tradicionais materiais metálicos.

O uso de materiais poliméricos em aplicações implantáveis teve início com o uso do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) na década de 1970. Sua excelente resistência ao desgaste fez com que o polímero fosse escolhido como biomaterial para aplicação em próteses de quadril, em especial na parte acetabular, que é a parte articular que sofre desgaste por cisalhamento. No entanto, a parte femoral da prótese era ainda fabricada em metal, visto que as cargas mecânicas nesta região são elevadíssimas, não sendo possível o uso do UHMWPE. Neste contexto, iniciaram-se os estudos para se fabrica próteses com materiais denominados de isoelásticos, ou seja, com módulo semelhante ao osso que suportasse grandes níveis de carregamento mecânico, inclusive sob fadiga. Foi para suprir esta lacuna que então os estudos sobre o uso das poli- aril-éter-cetonas teve início, e na década dos anos de 1980, a poli(éter-éter-cetona) (PEEK) teve sua biocompatibilidade e potencial para aplicações biomédicas [2].

O PEEK possui propriedades de interesse para aplicação em implantes ortopédicos, devido não apenas a sua biocompatibilidade, mas também excelentes características mecânicas que incluem o módulo elástico próximo ao do osso, à excelente resistência à fadiga mecânica e grande resistência ao desgaste, e diferentemente do UHMWPE, é moldável por injeção que permite fabricação de implantes de geometria complexa. Estas propriedades fizeram com que, além do seu uso como haste femoral dos implantes para quadril, outras aplicações surgissem como nos então recentes implantes para coluna vertebral, e também em implantes utilizados nas demais articulações do corpo humano (ombro e joelho). Entretanto, um dos problemas enfrentados por biomateriais empregados como implante no ramo da cirurgia ortopédica é a osteointegração, ou seja, a integração funcional e estrutural do implante às estruturas ósseas adjacentes. Quanto maior for a velocidade desta osteointegração, mais rápida é

a recuperação do paciente e menor a chance de ocorrer problemas associados ao uso do implante, como possível pseudoartrose. Devido a este fato, o uso de biocerâmicas ativas como a hidroxiapatita  $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH))_2]$  se tornou meio efetivo na redução do tempo de osteointegração [15,17]. A hidroxiapatita (HA) é um fosfato de cálcio hidratado, sendo um dos principais constituintes dos ossos e dentes humanos. Por possuir tal semelhança, a gênese de novas células ósseas ao redor do implante torna-se facilitada, aumentando sua integração ao local de aplicação.

Para explorar os benefícios da HA, compósitos de PEEK com adição de HA foram preliminarmente testados para aumentar a capacidade de osteointegração de implantes em PEEK. No entanto, a incorporação de HA causa um aumento indesejável do módulo elástico do implante, causando o efeito de “stress-shielding”. Também, segundo S Kurtz et al [3], a interação interfacial das partículas de HA com a matriz é fraca, sendo este efeito significativamente prejudicial para a resistência mecânica do implante sob fadiga. Devido a estes fatos, a engenharia de superfície torna-se alternativa viável para um melhor aproveitamento das propriedades de interesse de cada material: - propriedades mecânicas da resina de PEEK e a capacidade de osteointegração da HA.

O processo consiste na aplicação de um revestimento de HA apenas na superfície do implante de PEEK efetuado em altas temperaturas por diversas técnicas, tais como aspersão (pulverização) por plasma, “flame-spray”, “High velocity Oxi-fuel” (HVOF), etc. [3]. Para que ocorra boa osteointegração, será importante que o revestimento da HA apresente suficiente adesão interfacial com a superfície do implante de PEEK sob condições de esforços mecânicos até que ocorra a artrodese (fusão óssea). Entretanto, a aplicação do revestimento de HA no implante de PEEK, quando não adequadamente implementada, pode apresentar efeitos deletérios nas propriedades mecânicas de curta e de longa duração do implante, devido aos efeitos do choque térmico e de impacto mecânico das partículas de HA na superfície do implante, induzido pelo processo de aspersão plasma. Este choque térmico pode também alterar a microestrutura e grau de cristalinidade superficial do moldado de PEEK. Tais efeitos podem

contribuir para formação de tensões internas congeladas e pontos concentradores de tensão na superfície do implante que tornam difícil a previsão de durabilidade mecânica destes implantes e, desta forma, inviabilizando a técnica para fins de osteointegração.

Como o desenvolvimento desta técnica é relativamente recente, poucos estudos aprofundados sobre esta área estão disponíveis, mais notadamente em termos de avaliação de propriedades mecânicas de longa duração, em especial, em carregamento cíclico (fadiga). Portanto, este trabalho tem como objetivo a avaliação da influência do processo de aspensão plasma nas propriedades mecânicas de curta e longa duração em corpos de prova moldados por injeção de PEEK revestido superficialmente com hidroxiapatita (HA), visando futura aplicação na área ortopédica, em especial na área de implantes para cirurgia de coluna vertebral. O trabalho consiste na avaliação das propriedades mecânicas de curta (tração, flexão, impacto e análise dinâmico-mecânica) e de longa duração através de ensaios de ciclagem mecânica sob deformação controlada em até um milhão de ciclos sob distintas condições do processo de aspensão plasma. O revestimento com HA foi avaliado através de análises de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X, concomitantemente com análise de calorimetria diferencial de varredura para avaliação de potencial alteração no nível de cristalinidade superficial do polímero.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO ATUAL ESTADO DA ARTE

Um implante pode ser definido como um dispositivo médico, desenvolvido pelo homem, para substituir ou auxiliar a regeneração de uma estrutura biológica do corpo humano. O uso de implantes se iniciou com os implantes denominados autólogos, isto é, feito com material biológico retirado de outras partes do próprio corpo humano. Através da evolução da engenharia de materiais e do desenvolvimento dos chamados biomateriais, foi possível a criação dos implantes fabricados nestes. O uso de biomateriais para fabricação de implantes teve grande desenvolvimento na década de 1960 [1].

Atualmente, existem diversas classes de implantes, ou seja, especialidade médica às quais os implantes estão relacionados, dentre as quais, por exemplo, os implantes ortopédicos, cardíacos, dentários, cocleares, etc.

Têm-se como requisito necessário para todas as classes de implantes as seguintes propriedades:

- i. *Biocompatibilidade*: Conforme definido em “The Williams Dictionary of Biomaterials,”[4], biocompatibilidade é “*a habilidade de um material de apresentar uma resposta adequada em uso na aplicação a que se destina*”.

No entanto, um biomaterial em contato com o corpo humano gera uma série de respostas do organismo, que não devem ser deletérias à saúde da pessoa implantada. Essas respostas são:

- a) *Citotoxicidade*: Um material pode ser considerado citotóxico se causa a morte das células ao seu redor;
  - b) *Genotoxicidade*: Um material pode ser genotóxico se causa alteração cromossomial das células ao seu redor;
  - c) *Hemotoxicidade*: Um material pode ser considerado hemotóxico se causar morte de células sanguíneas em contato com o mesmo;
- ii. *Biofuncionalidade*: Pode ser definida como capacidade do implante em desempenhar suas funções para o tempo que se propõe.

## 2.1 Implantes Ortopédicos: Requisitos Associados e o Efeito de “Stress Shielding”

Além das características gerais comuns a todos os biomateriais utilizados em aplicações implantáveis, cada classe de implantes possui requisitos de uso específicos. Os implantes ortopédicos, devido a sua principal função de suporte mecânico de longa duração, fazem com que os biomateriais a serem utilizados para esta aplicação possuam excelentes propriedades mecânicas de curta e longa duração, além de possuírem todas as características descritas anteriormente. Tal necessidade de propriedades mecânicas extremamente elevadas levou inicialmente ao uso de materiais de módulo elástico elevado, como o aço inoxidável. Apesar de suportarem os carregamentos mecânicos associados aos diversos tipos de implantes ortopédicos tais como quadril, joelho, coluna, etc, o uso de materiais de módulo elástico elevado também levou a consequências deletérias, como o que ficou conhecido como efeito “*stress shielding*”.

O uso de materiais de módulo elástico elevado gera uma perda na densidade óssea nas regiões ao redor do implante. Isso se deve à chamada lei de Wolf, publicada na monografia “The Law of Bone Transformation”[5]. Wolf constatou em sua pesquisa que em regiões ósseas onde há elevada solicitação mecânica a densidade óssea é maior quando comparadas a regiões com menor solicitação mecânica. Com o uso de implantes de elevado módulo elástico, o carregamento mecânico é transferido das estruturas ósseas para o implante. Isto gera um remodelamento ósseo na região ao redor do implante, com uma perda de densidade óssea nesta região. Diversos autores reportam que o remodelamento ósseo é altamente sensível aos carregamentos dinâmicos (Herb et al 1971, Lanyon and O’Connor 1980) [5].

Devido aos efeitos do “*stress-shielding*”, se tornou necessária a pesquisa e o desenvolvimento de materiais de menores módulo elástico que os materiais metálicos aliados a elevada resistência mecânica de curta e longa duração para aplicação como biomateriais para implantes ortopédicos.

## 2.2 Circunstanciando o uso: Requisitos específicos para implantes de coluna vertebral

Os implantes ortopédicos constituem uma das classes mais complexas de implantes, justamente por envolver quase todas as partes do corpo humano. Apesar de suas subdivisões, majoritariamente desempenham funções de suporte à carregamento mecânico. A área de implantes para coluna é uma das áreas de mais recente desenvolvimento. Pode ser dividida em praticamente duas sub-classes:

- i. *Próteses de coluna:* Implantes que se destinam a preservar as funções das estruturas originais da coluna, ou seja, manter sua funcionalidade.
- ii. *Implantes para artrodese da coluna:* Implantes utilizados para fusão óssea entre dois segmentos da coluna para corrigir instabilidades, onde o uso da prótese não é possível ou é inviável.

A área de próteses de coluna ainda tem desenvolvimento incipiente, e o volume de uso deste tipo de tratamento ainda é muito pequeno. O tratamento via artrodese é o mais comum tipo de abordagem para instabilidades da coluna. Dentre os principais implantes utilizados, estão as conhecidas gaiolas intervertebrais.

As gaiolas intervertebrais são utilizadas em cirurgias onde o disco intervertebral, estrutura que separa duas vértebras, necessita ser removido para que a artrodese ocorra. Nestes procedimentos, a altura intervertebral precisa ser mantida. Essa altura é mantida pelos implantes conhecidos como gaiolas intervertebrais. Esses dispositivos funcionam como um calço mecânico, sustentando o espaço intervertebral e transferindo o carregamento mecânico de uma vértebra para outra. Portanto, o biomaterial que será utilizado para produção do produto gaiola vertebral precisará atender os seguintes requisitos funcionais:

- **Resistência Mecânica:** A gaiola sofre esforços mecânicos majoritariamente em compressão, mas também é sujeita à flexão e ao cisalhamento. Tais carregamentos serão exercidos de forma cíclica no caminhar do esqueleto humano. Portanto, a resistência

mecânica aos esforços especificados precisa ser avaliada não só de forma estática, mas também em fadiga dinâmica, devendo resistir aos esforços mecânicos cíclicos por pelo menos o prazo em que ocorre a artrodese do implante. Após esse prazo, cessa-se a função do produto;

- Osteointegração: Por separar duas vértebras e pretender manter o espaço intervertebral até que as mesmas sejam unidas pelo crescimento ósseo, o biomaterial constituinte do implante deverá permitir o crescimento ósseo ao redor do mesmo, para se adequar a nova estrutura adjacente. Dessa forma, a artrodese ocorrerá de forma mais célere;

O PEEK é um termoplástico semicristalino amplamente empregado em peças técnicas para aplicações de sustentação mecânica em implantes para coluna vertebral (cervical torácica e lombar) e em implantes ortopédicos e de trauma. Portanto, é de fundamental importância a avaliação do comportamento mecânico de curta e longa duração do PEEK nestas aplicações. O comportamento mecânico de termoplásticos semicristalinos, como o polietileno de alta densidade, polipropileno, poliamidas, poli(tereftalato de etileno) e PEEK, é fortemente influenciado pelo grau de cristalinidade alcançado pelo polímero, em função do tipo do processo de transformação empregado e das condições de processamento estabelecidas na fabricação do produto final. Diversas propriedades mecânicas de termoplásticos semicristalinos, como a dureza superficial, rigidez (associada ao módulo elástico), resistência à tração, flexão e compressão, resistência ao impacto pendular, tenacidade à fratura, resistência à fluência e à fadiga mecânica, resistência química, entre outras, são diretamente influenciadas pelo grau de cristalinidade e pela morfologia cristalina do polímero, em função da massa molar do polímero [3]. Desta forma, é comum os fabricantes de peças técnicas de termoplásticos semicristalinos empregadas para aplicações de engenharia, incluindo as para implantes cirúrgicos, buscarem otimizar as condições de processamento nos diversos processos de transformação, tais como os de moldagem por injeção, moldagem a sopro ou de extrusão destes materiais, com o intuito de aumentar o grau de cristalinidade e

minimizar o nível de tensões internas congeladas no produto final, visando superior desempenho e durabilidade mecânica.

### 2.2.1 O PEEK como Biomaterial em Gaiolas Intervertebrais

Implantes para coluna fabricados em poli(éter-éter-cetona), ou simplesmente PEEK, têm uso relativamente recente. A biocompatibilidade e potencial para aplicações biomédicas de PEEK foi primeiro relatada por DF Williams, A. McNamara e R.M. Turner [2].

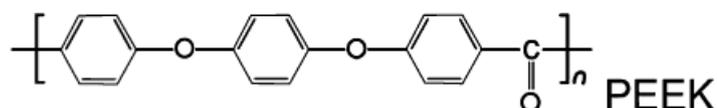


Figura 2.1 Estrutura da molécula de poli(aril-éter-éter-cetona) PEEK.

No final da década de 1990, o PEEK emergiu como principal termoplástico de alto desempenho para substituição de implantes metálicos, sendo fornecido comercialmente para este fim desde abril de 1998 pioneiramente pela fabricante britânica Invibio.[3]

A primeira aplicação do PEEK como material para implantes de coluna foi justamente a gaiola intervertebral. A primeira gaiola intervertebral em PEEK, do tipo PLIF (Posterior Lumbar Interbody Fusion) foi desenvolvida na década de 1990, pela AcroMed. A utilização do PEEK para a aplicação de gaiolas intervertebrais foi do engenheiro de polímeros Carl McMillin para solucionar dois problemas causados pelas tradicionais gaiolas intervertebrais metálicas: O “stress-shielding” causado pelo diferencial de módulo elástico entre o osso humano e o dispositivo e o fato do titânio ser radioluminescente, apresentando artefato nas técnicas de imagem como raios-x e ressonância magnética, impossibilitando a visualização do crescimento ósseo na região interna da gaiola. Esta gaiola desenvolvida pela AcroMed, denominada gaiola Brantigan em homenagem ao médico John Brantigan, inventor das gaiolas intervertebrais, “serviu de fundação para a corrente disseminação do uso de PEEK em implantes para coluna”, conforme anotado por Stephen Kurtz e John Devine [3].



Figura 2.2 Gaiola Brantingan [3]

Os primeiros estudos clínicos das gaiolas intervertebrais em PEEK foram realizados em um grupo de 26 pacientes, os quais foram monitorados por 2 anos. Destes, 21 tiveram sucesso em sua cirurgia (consolidação da artrodese), sendo que os 5 pacientes que apresentaram insucesso tiveram como razão para tal causas distintas não relacionadas às gaiolas. No entanto, em todas as gaiolas utilizadas foi possível o acompanhamento via raios-X devido à radioluscência do PEEK. Portanto, o estudo comprovou a eficiência biomecânica do PEEK como material para uso em gaiolas intervertebrais, bem como atestou a maior facilidade de acompanhamento pós-cirúrgico.

### **2.2.2 A Osteointegração em Implantes de PEEK**

A capacidade de osteointegração do PEEK também foi comparada ao titânio, metal utilizado para fabricação das tradicionais gaiolas metálicas. Sagomonyantis et al [35] desenvolveu estudo comparando substratos de PEEK e titânio, utilizando processos de fabricação distintos, tais como usinagem de barras e moldagem por injeção. Os autores verificaram, in vitro, que a adesão dos osteoblastos (células ósseas) é quase a mesma, com o titânio levando leve vantagem sobre o PEEK. No caso do PEEK, a moldagem por injeção apresentou resultados levemente superiores à usinagem. No entanto, a proliferação dos osteoblastos nas amostras de PEEK moldadas por injeção foram superiores as do próprio titânio. Isto significa dizer que o PEEK apresenta comportamento

similar ao titânio em relação à osteointegração, e até ligeiramente melhor quando se trata do PEEK moldado por injeção. No entanto, a velocidade de osteointegração ainda é maior com o uso de implantes autólogos, ou seja, partes de ossos removidas de outros locais do corpo do que no uso dos biomateriais. Para incrementar a velocidade de osteointegração dos implantes em PEEK, a formulação de compósitos de PEEK com cerâmicas bioativas como a hidroxiapatita (HA) e o beta fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) foram realizadas. Entretanto, conforme anotado por Kurtz, S. et al [3] a adesão das partículas de HA com a matriz de PEEK foi muito baixa, o que levou a uma queda acentuada na rigidez e tenacidade do compósito. Esta falta de adesão interfacial pode ser visualizada na análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada na Figura 2.3 [3].

Devido a este fato, as técnicas de engenharia de superfície são uma boa alternativa. Como a propriedade desejada da cerâmica bioativa é apenas a sua capacidade de osteointegração, esta é necessária apenas na superfície do implante. Deste modo, as consequências deletérias do uso de HA como reforço em um compósito tais como aumento do módulo elástico e/ou diminuição de tenacidade não estarão presentes.

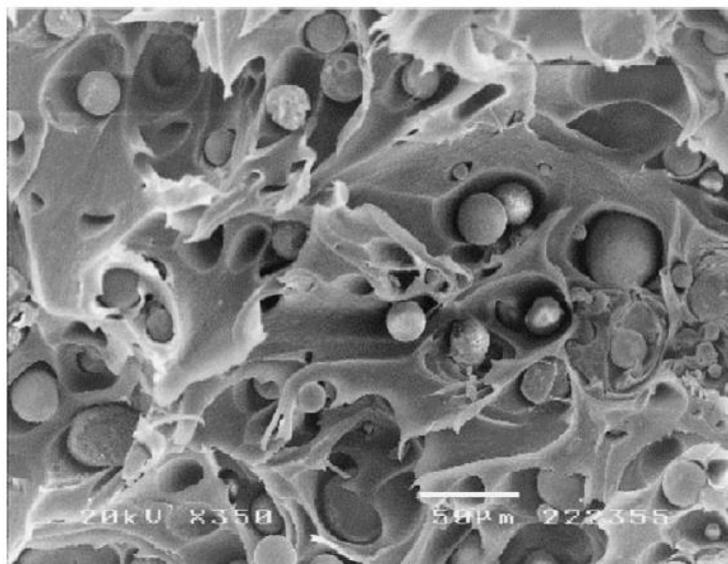


Figura 2.3 Microscopia eletrônica de varredura de compósito PEEK/HA ilustrando a baixa adesão das partículas de HA à matriz de PEEK.

Entretanto, as técnicas de engenharia de superfície também podem ter influência negativa sobre as propriedades da matriz de PEEK. As altas temperaturas envolvidas, bem como o impacto de alta velocidade das partículas na superfície do implante nos processos de revestimento podem alterar suas propriedades de curta e longa duração. Tal impacto nestas propriedades, em especial aquelas de longa duração, ainda foram pouco avaliadas. Em uma das poucas avaliações realizadas, Vedova, S. et al [32] apresentaram dados do impacto do revestimento de HA nas propriedades sob fadiga em PEEK apenas em solicitação de tração. Entretanto, em solicitações de flexão têm-se uma maior criticidade devido ao fato de a fibra externa estar sujeita a uma maior tensão, facilitando a ruptura da camada de HA. Para a realização de uma avaliação neste caso, é necessário se conhecer as propriedades da resina de PEEK, avaliar como seu processamento afeta suas características superficiais, e como a técnica de aplicação do revestimento irá afetar suas propriedades de curta e longa duração.

### **2.3 A Hidroxiapatita**

Cerâmicas do tipo fosfato de cálcio tem sido objeto de estudo na área de biomateriais, em especial às de aplicações de contato com estruturas ósseas devido à sua similaridade química com o osso humano [11]. Dentre as aplicações já exploradas, têm-se as áreas de implantes dentários, tratamentos periodontais, cirurgias ortopédicas e bucomaxilofaciais, e otorrinolaringologia. Existem diversos compostos de fosfato de cálcio com aplicações em biomateriais, os quais são sumarizados na Tabela 2.1.

O osso humano possui uma razão Ca/P de 1,65, o que demonstra a grande similaridade química com a hidroxiapatita (razão Ca/P=1,67). Sua célula unitária é constituída pelos íons Ca, PO<sub>4</sub> e OH densamente empacotados representando a estrutura denominada apatita, a qual pode ser visualizada na Figura 2.4.

Tabela 2.1 Principais compostos de fosfatos de cálcio para aplicações como biomateriais [11]

Sigla	Fórmula Química	Razão Ca/P
DCPA (Fosfato Bicálcico)	$\text{CaHPO}_4$	1,00
DCPD (Fosfato Bicálcico dihidratado)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
OCP (Fosfato Octacálcico)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\alpha$ -TCP (Alfa-Fosfato tricálcico)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
$\beta$ -TCP (Beta-Fosfato tricálcico)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
TTCP (Fosfato Tetracálcico)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00
OHA (Oxi-Hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$	1,67
AO	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67
HA (Hidroxiapatita)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67

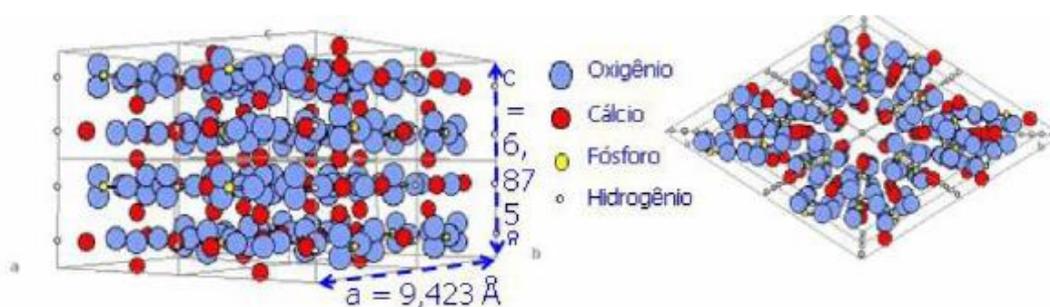


Figura 2.4 Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita [12].

### 2.3.1 A Hidroxiapatita Biológica

Diferentemente da HA sintética, a hidroxiapatita biológica possui uma série de impurezas. Tais impurezas se devem ao fato da estrutura apatita permitir a substituição de uma série de íons presentes no corpo humano, como sódio e potássio. Abaixo, é apresentada tabela comparativa de composição entre a HA biológica e sintética [13].

Tabela 2.2 Comparação de elementos químicos constituintes entre a HA biológica e sintética [11]

<b>Constituintes (fração em peso) %</b>	<b>Hidroxiapatita biológica</b>	<b>Hidroxiapatita sintética</b>
Ca	24,5	39,6
P	11,5	18,5
Na	0,7	Traço
K	0,03	Traço
Mg	0,55	Traço
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,8	-

A fim de comprovar a biocompatibilidade da HA sintética, diversos estudos de biocompatibilidade foram conduzidos e publicados, como os de Ducheyne et al. [14], Ducheyne and Qiu [15] and Buma et al. [16].

### 2.3.2 O pó de hidroxiapatita para uso em revestimento de implantes

O pó de HA para uso em implantes é normatizado pela ISO, através da norma ISO 13779-1 (Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 1: Ceramic hydroxyapatite). A norma define os percentuais mínimos de cristalinidade do pó, mínimo de 95%, a razão Ca/P entre 1,65 e 1,82, bem como define os percentuais máximos de elementos traço, conforme ilustrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Concentração limite de metais pesados como elementos-traço [20]

<b>Elemento</b>	<b>Limite Máximo (mg/kg)</b>
Arsênio	3
Cádmio	5
Mercúrio	5
Chumbo	30

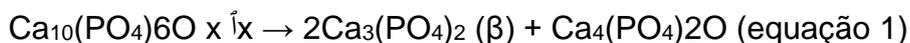
Importante anotar que características do pó como razão Ca/P e cristalinidade serão afetadas pelo processo de revestimento, o qual possui normatização específica.

### 2.3.3 Comportamento Térmico da Hidroxiapatita

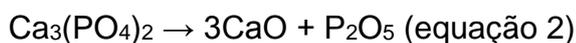
Os processos de modificação de engenharia de superfície usualmente envolvem temperaturas elevadas. O processo de deposição plasma, por exemplo, chega a atingir 16.600°C em sua tocha [11]. Em tais temperaturas, pode ocorrer decomposição térmica, alterando o balanço de fases nas partículas de HA, alterando-se uma série de parâmetros, tais como estrutura cristalina, composição e morfologia de fases, entre outras. Em suma, é amplamente aceito [11] que o aquecimento da HA ocasiona três processos: Evaporação de água, desidroxilação e decomposição.

- Evaporação da água: A hidroxiapatita é altamente higroscópica. A primeira alteração quando do aquecimento do pó de HA é a evaporação da água adsorvida;
- Desidroxilação: Como a água faz parte da estrutura apatita, a desidroxilação ocorre quando a HA perde gradualmente seu grupo hidroxila (-OH).
- Decomposição: Até uma determinada temperatura, a HA mantém sua estrutura cristalina durante a desidroxilação e se rehidrata no resfriamento. No entanto, ao atingir-se a temperatura crítica, ocorre a decomposição irreversível, levando a formação de outros fosfatos de cálcio como o beta fosfato tricalcico ( $\beta$ -TCP) e tetra-fosfato de cálcio

(TTCP), e ambos se transformarão em óxido de cálcio. As reações são apresentadas abaixo [22-24]:



(oxiapatita) → (trifosfato de cálcio) + (tetrafosfato de cálcio)



(trifosfato de cálcio) → (óxido de cálcio) + (pentóxido de fósforo)



(tetrafosfato de cálcio) → (óxido de cálcio) + (pentóxido de fósforo)

O efeito da temperatura foi apresentado por Levingstone, T[11], conforme a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Efeitos Térmicos do plasma de HA [11]

Temperatura (°C)	Efeito
25 - 600	Evaporação da água absorvida
600 - 800	Descarbonetação
800 - 900	Desidroxilação da hidroxiapatita, formando HA parcialmente desidroxilada (OHA) ou completamente desidroxilada (AO)
1050 – 1400	Decomposição da HA, formando $\beta$ -TCP e TTCP
< 1120	$\beta$ -TCP é estável
1120 – 1470	$\beta$ -TCP é convertida em $\alpha$ -TCP
1550	Temperatura de Fusão da HA
1630	Temperatura de fusão do TTCP, restando CaO
1730	Fusão da TCP

## 2.4 Técnicas de Revestimento – O processo de aspersão plasma

Processos de aspersão térmica podem ser definidos simplificadaamente como processos nos quais as partículas são aceleradas e depositadas no estado fundido ou viscoso em um substrato previamente preparado. Diversas técnicas de aspersão térmica estão atualmente disponíveis. O processo mais utilizado

para a incorporação de hidroxiapatita para aplicações implantáveis, e atualmente o único processo aprovado pelo FDA (Food and Drug Administration – Órgão Regulador Sanitário dos Estados Unidos da América), é o processo de “*Plasma Spray*”, em português, aspersão plasma. O processo consiste em uma “pistola” que dispara as partículas fundidas em alta temperatura (podendo chegar à 16.600 °C) no estado plasmático em alta velocidade em direção ao substrato. O desenvolvimento da técnica teve início na década de 1960, com ulteriores aperfeiçoamentos como a introdução de sistemas robóticos na década de 1980.

A energia térmica do processo é fornecida por um plasma de alta energia formado no interior da pistola. A mesma é constituída por um cátodo (eletrodo) e um ânodo (bico) separados por um pequeno vazio. Através da aplicação de corrente contínua no cátodo, um arco elétrico é formado entre o anodo e o catodo, o qual com a presença de um gás ionizante (argônio, hélio, hidrogênio ou nitrogênio) ioniza o gás à altos níveis de energia e forma uma chama plasmática. Tal chama é altamente instável e se recombina para formar um gás novamente, liberando grande quantidade de energia térmica. Um diagrama esquemático da pistola de aspersão plasma pode ser observado na Figura 2.5. As velocidades obtidas pelo processo podem chegar a 2300 m/s.

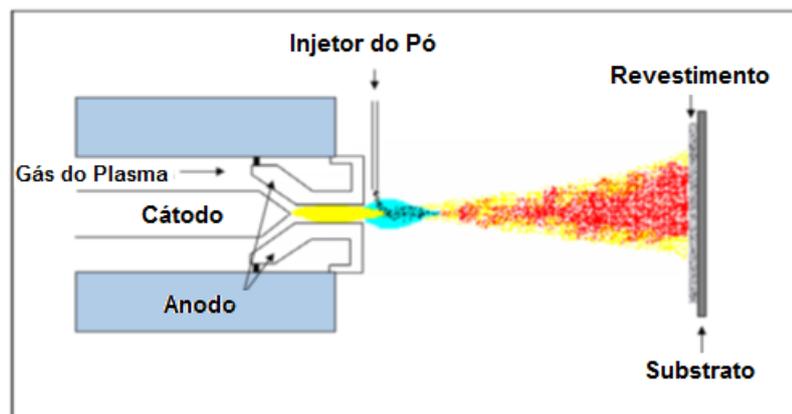


Figura 2.5 Pistola Plasma Spray [11]

No processo de aspersão plasma, as partículas são alimentadas na chama da pistola pelo gás ionizante, onde então são aceleradas em direção ao substrato. Neste trajeto entre a pistola e o substrato, as altas temperaturas às quais as partículas são expostas fazem com que a mesma seja fundida. O grau

de fusão dependerá de uma série de parâmetros, tais como temperatura da chama, localização das partículas na chama, velocidades obtidas, tamanho de partícula, dentre outros parâmetros.

O impacto das partículas de hidroxiapatita em substratos poliméricos, como no caso do PEEK, pode impactar negativamente nas propriedades de fadiga do material. O estado da partícula (fundida, semi-fundida, sólida) pode gerar micro-trincas na superfície do PEEK, o que seria crítico devido à sua alta sensibilidade aos efeitos concentradores de tensão conforme discutido. As altas temperaturas do processo, bem como a temperatura de impacto da partícula/substrato podem também ser deletérias à resistência aos esforços mecânicos em fadiga. Muita pouca informação científica sobre esta influência em propriedades mecânicas de longa duração encontra-se disponível.

#### **2.4.1 Propriedades de interesse no revestimento de Hidroxiapatita**

Para a obtenção de um revestimento de HA adequado, as seguintes propriedades devem ser controladas:

- **Pureza do Revestimento:** A composição química do revestimento final é altamente dependente do processo de revestimento utilizado. Como descrito anteriormente, temperaturas acima de 800 °C irão causar a deshidroxilação, e temperaturas acima de 1050 °C irão causar a decomposição da HA. A norma ISO 13779-2:2008 (Implants for surgery - - Hydroxyapatite -- Part 2: Coatings of hydroxyapatite) fixa em 5% o grau máximo de fases diferentes da hidroxiapatita. A razão Ca/P final pós-processo, de acordo com a norma, deverá estar na faixa entre 1,67 à 1,76.
- **Cristalinidade do Revestimento:** Durante o processo de revestimento, as partículas de HA usualmente possuem um núcleo sólido com superfície parcialmente fundida. Tal estrutura é ilustrada na figura 6.

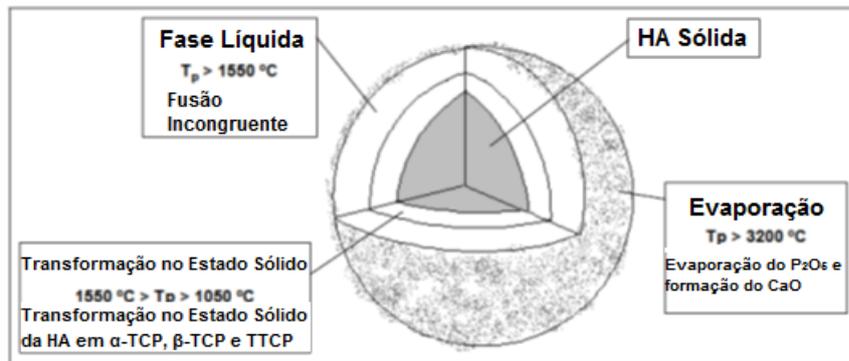


Figura 2.6 Partícula de hidroxiapatita após processo de bombardeamento segundos antes do impacto com substrato [17].

Portanto, a cristalinidade do revestimento será a cristalinidade do núcleo sólido da partícula em conjunto com a fase recristalizada/amorfa da fase líquida solidificada. Desta forma, é possível identificar a importância dos parâmetros do processo de revestimento, como temperatura da chama e taxa de resfriamento. A norma ISO 13779-2:2008 indica como percentual de cristalinidade mínima o valor de 45%, de modo a garantir boas propriedades mecânicas *in-vivo*.

- Adesão do revestimento: Segundo Levingstone [11], hoje é de conhecimento que a adesão do revestimento pode não ser apenas mecânica como também física e química, embora a adesão mecânica seja a preponderante. Nem toda a camada depositada fica em contato com o substrato, sendo estas denominadas “pontos de solda” ou “zonas ativas”. Quanto maior a área de contato, maior a adesão. A norma ISO 13779-2:2008 estabelece como adesão mínima o valor de 15 MPa para implantes metálicos, não sendo definido este valor para outros tipos de implantes.
- Resistência coesiva: A resistência coesiva do revestimento depende da adesão entre as partículas individuais. A resistência coesiva é reconhecida como uma das principais fraquezas do revestimento[11]. A resistência coesiva depende de diversos fatores, como porosidade, espessura do revestimento, defeitos, etc.

- Porosidade: A porosidade é uma característica inerente ao processo de revestimento. Pode se apresentar na forma de poros abertos ou sob a superfície [11]. A presença de porosidade elevada aumenta a penetração das células ósseas na osteointegração, porém enfraquece a resistência mecânica do revestimento. Portanto, é necessário um balanço de forma a se determinar a porosidade ideal para uma ótima penetração de células ósseas sem impactar demasiadamente a resistência mecânica.
- Tensões Residuais: São originadas pela diferença de propriedades térmicas entre o revestimento e o substrato, com diferentes coeficientes de expansão térmica pode impactar a vida em fadiga do implante.
- Espessura e Rugosidade do revestimento: Ambas as propriedades são altamente dependentes do processo. Quantidade de passes, velocidade de alimentação das partículas na pistola, distância entre pistola e substrato, entre outras variáveis impactam nas duas propriedades. Usualmente, revestimentos aplicados em implantes possuem espessura de 50 à 200  $\mu\text{m}$  e rugosidade de 4 à 6  $\mu\text{m}$ , quando utilizados pós de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , os mais usuais. [11]. Diversos autores [18,19] determinaram que os osteoblastos aderem melhor em superfícies de maior rugosidade, embora o valor ideal de rugosidade ainda permaneça incerto.

#### **2.4.2 Parâmetros do processo de aspersão plasma**

O processo de revestimento de hidroxiapatita via aspersão plasma é um processo complexo. A qualidade do revestimento é dependente não só da pistola, mas também do pó utilizado, da natureza da chama e de variáveis aplicáveis ao substrato. Um quadro resumo, conforme anotado por Levingstone [11] é apresentado na Figura 2.7.

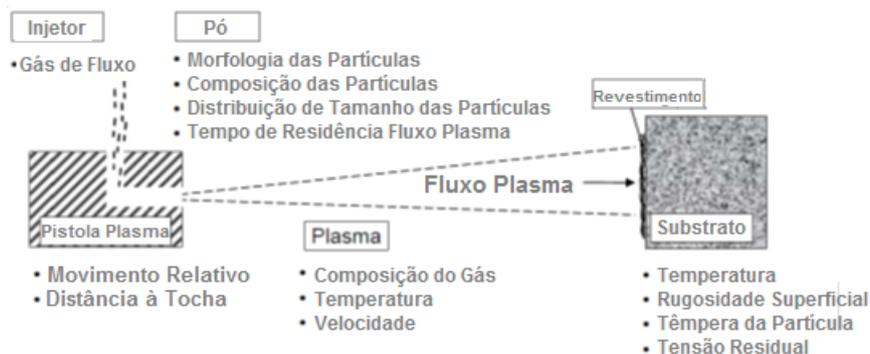


Figura 2.7 Quadro resumo de variáveis aplicáveis ao processo de revestimento via aspersão-plasma [11].

A mesma autora dividiu os parâmetros em duas categorias. Denominou parâmetros primários aqueles que são controlados diretamente pelo usuário da técnica, e de parâmetros secundários os que são dependentes dos primários. Uma tabela dos principais parâmetros envolvidos no processo é apresentada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Parâmetros do processo de Aspersão Plasma[11]

<b>Parâmetros Primários</b>	<b>Parâmetros secundários</b>
Morfologia da Partícula	Temperatura da Chama
Composição da Partícula	Velocidade da Chama
Ângulo de Injeção do Pó	Tempo de residência da partícula na chama
Gás de formação do Plasma	Velocidade da Partícula
Fluxo do Gás de formação do	Fusão da Partícula
Corrente	Temperatura do Substrato
Força	Taxa de arrefecimento da partícula
Gás de Bombardeamento	Desenvolvimento de tensões
Fluxo do Gás de	Espessura do Revestimento
Distância do Spray	
Material do Substrato	
Propriedades do Material do	
Pré-Aquecimento do substrato	
Velocidade da Travessa	
Número de passes com a pistola	

Os autores Zappini e Robboti [25] ilustraram os parâmetros mais controlados atualmente na indústria de revestimento e suas consequências em quadro ilustrativo, o qual pode ser visualizado na Figura 2.8.

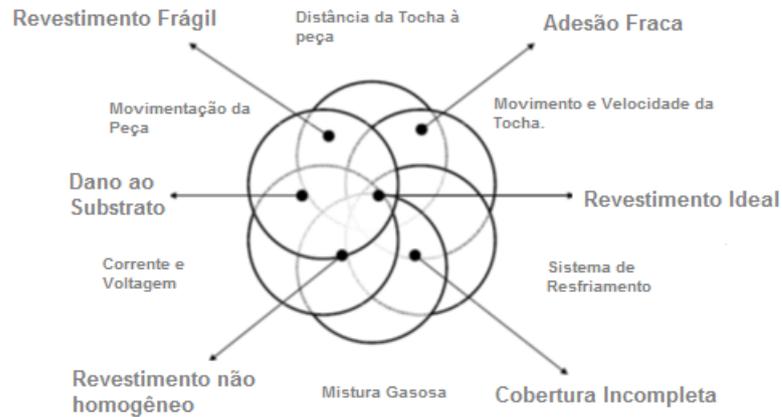


Figura 2.8 Quadro ilustrativo de parâmetros de processo por aspersion plasma e suas consequências em relação à qualidade do revestimento [25].

Wu et al [26] realizaram estudo para análise dos principais parâmetros do processo de revestimento via aspersion plasma de HA em substratos de PEEK. Os autores acoplaram um sistema de sensores junto à pistola para monitorar os parâmetros secundários por eles considerados mais importantes, ou seja, temperatura da chama e velocidade das partículas. Ambos os parâmetros também podem ser considerados como os de maior impacto nas propriedades de fadiga do substrato, considerando-se o impacto das partículas no substrato e o efeito da elevada temperatura das partículas sobre o polímero. O sistema utilizado pelos autores pode ser visualizado na Figura 2.9.

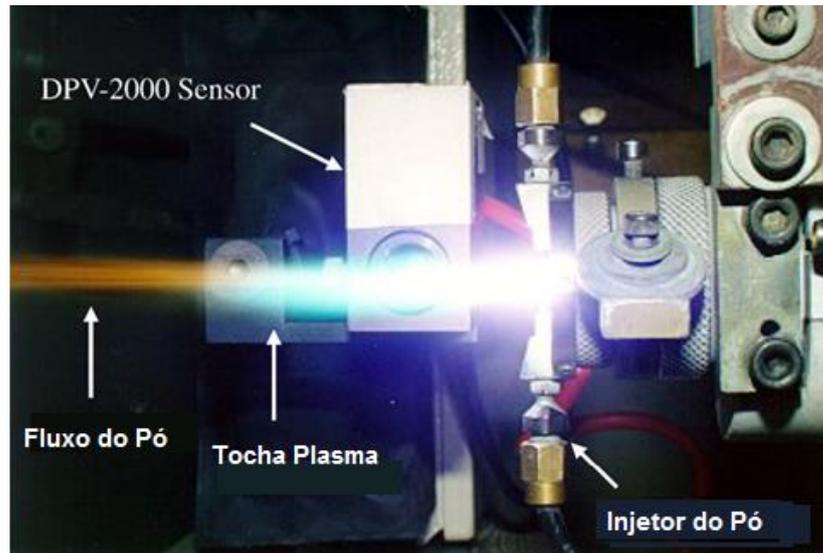


Figura 2.9 Pistola de aspersão plasma com sensor de temperatura e velocidade acoplado [26].

Desta forma, os autores analisaram o efeito de três parâmetros primários, corrente aplicada para formação do plasma, distância do corpo de prova em relação à da pistola e taxa de alimentação das partículas de HA, nos dois parâmetros secundários de maior relevância, porém com maior foco à velocidade das partículas. Os dados obtidos pelos autores são apresentados nas figuras 2.10, 2.11 e 2.12.

- *Velocidade das partículas versus Corrente aplicada para formação do plasma:*

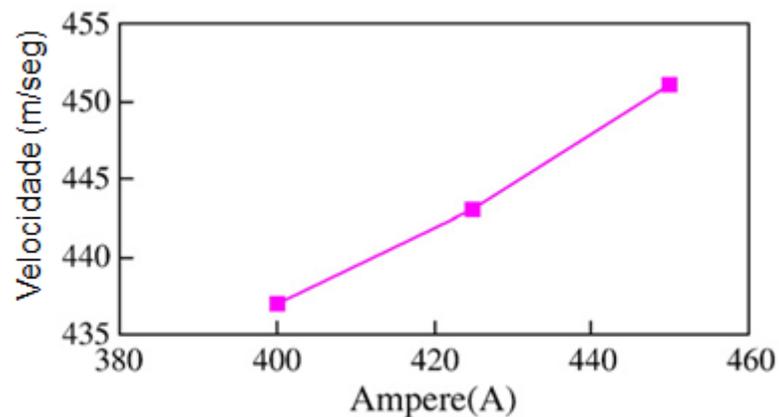


Figura 2.10 Efeito da Corrente aplicada para formação do plasma na velocidade da partícula [26].

- *Velocidade das partículas versus Distância do corpo de prova à pistola*

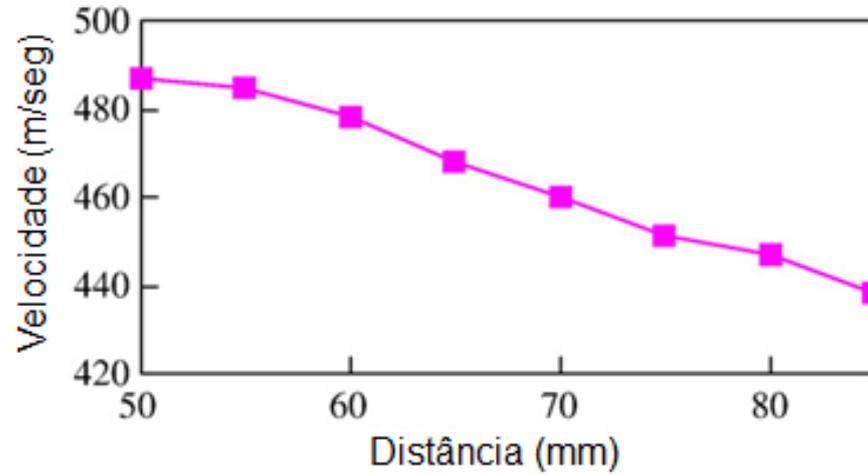


Figura 2.11 Efeito da distância do corpo de prova à pistola em relação à velocidade da partícula[26].

- *Velocidade das partículas versus Taxa de alimentação das partículas de HA*

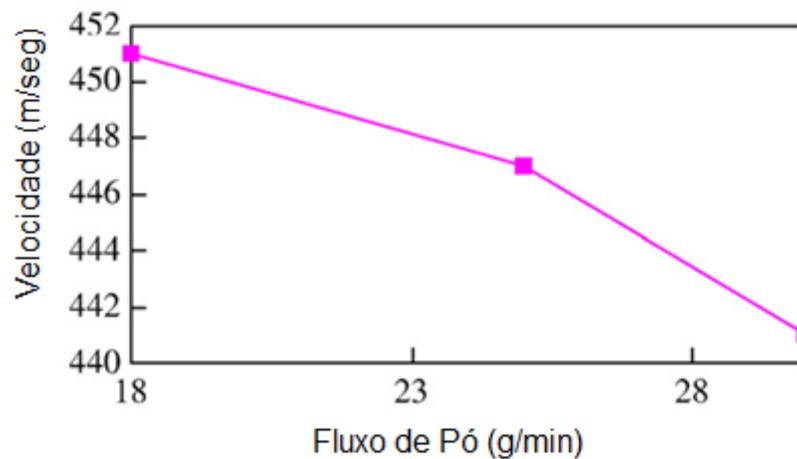


Figura 2.12 Efeito da taxa de alimentação das partículas de HA em relação à velocidade da partícula[26].

Os dados mostram que todos os parâmetros primários avaliados impactaram na velocidade das partículas. Entretanto, dentre os três parâmetros

primários avaliados, a velocidade das partículas se mostrou mais sensível à alterações de distância entre o substrato e a pistola.

## 2.5 O Polímero PEEK

### 2.5.1 Comportamento Mecânico e Termomecânico de PEEK

Apesar de sua rigidez macromolecular, o PEEK possui ductilidade considerável e pode suportar grandes níveis de deformação plástica tanto em tração quanto em compressão [3]. Seu comportamento tensão-deformação exibe uma clara transição de escoamento, conforme pode ser visualizada nas Figuras 2.13 e 2.14 abaixo nos ensaios de tração [3] e compressão [6]:

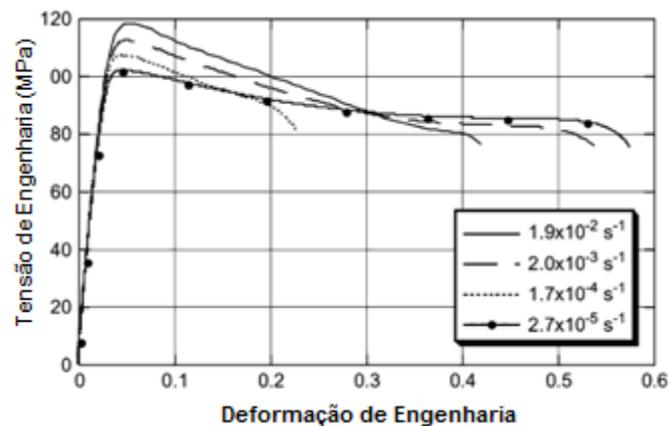


Figura 2.13 Curva tensão x deformação de PEEK em tração para diversas taxas de deformação.

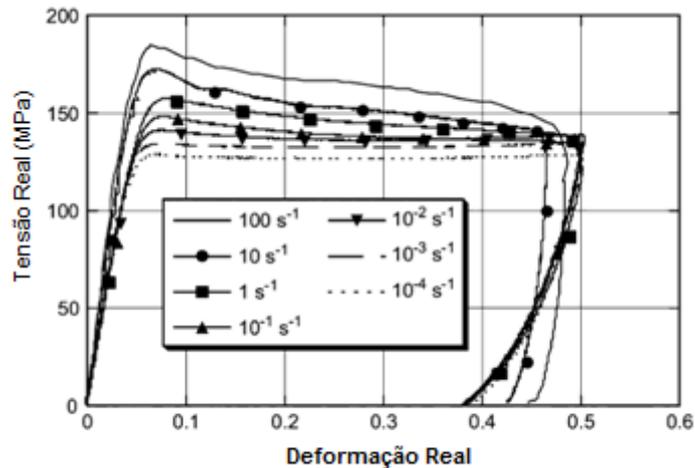


Figura 2.14 Curva tensão x deformação de PEEK em compressão para diversas taxas de deformação.

O PEEK exibe tensão de escoamento em compressão cerca de 30 à 40% maior do que em tração.

O PEEK é um termoplástico aromático que apresenta uma elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $143^\circ\text{C}$ , devido à elevada rigidez do seu esqueleto macromolecular. Porém a sua conformação molecular zig-zag planar, apesar da sua elevada rigidez macromolecular, permite que as cadeias do polímero se ordenem em domínios cristalinos e amorfos e, conseqüentemente, o PEEK apresenta um ponto de fusão cristalino ( $T_m$ ) de  $343^\circ\text{C}$ . Isto implica em temperaturas de processamento que variam entre  $370\text{-}400^\circ\text{C}$ , dependendo da massa molar (MM) do polímero e do tipo e condições de processamento empregadas na fabricação de seus produtos [3,7].

Como as propriedades mecânicas de curta e de longa duração do PEEK são significativamente influenciadas pelas suas temperaturas de transição vítrea ( $T_g = 143^\circ\text{C}$ ) e temperatura de fusão cristalina ( $T_m = 343^\circ\text{C}$ ), torna-se importante estabelecer que dependência as propriedades mecânicas de rigidez, resistência e tenacidade do polímero mantém com o aumento de temperatura de uso em serviço para o PEEK empregado em aplicações de implantes cirúrgicos.

Nas Figuras 2.15 e 2.16 são apresentados os dados de comportamento mecânico sob fluência em deformação lenta do PEEK, em função da temperatura

do ensaio, na forma de curvas isócronas de curta duração (100 s) e de curvas de módulo de fluência. Segundo os autores Jones, Moore et al [6], as propriedades do módulo elástico de curta duração (Figura 2.14) e de longa duração (Figura 2.15) do PEEK são pouco alteradas no intervalo de temperaturas entre 20 e 80 °C de ensaio. Através de um diagrama tridimensional de rigidez–tempo–temperatura, tal como ilustrado na Figura 2.17, os autores indicam a dependência da rigidez do PEEK em função da temperatura e do tempo sob carregamento mecânico.

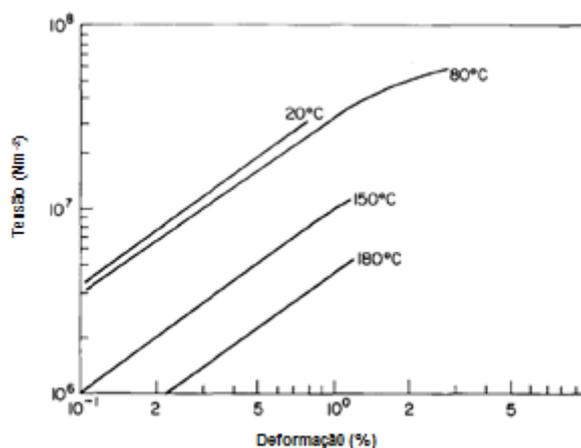


Figura 2.15 Curvas isócronas de 100s sob fluência para PEEK, em função da temperatura.

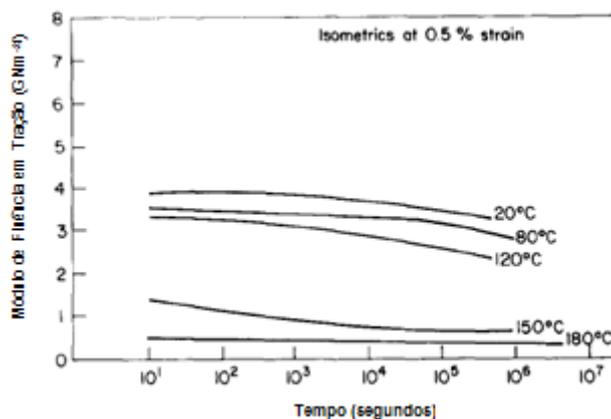


Figura 2.16 Curvas de módulo de fluência à deformação constante de 0,5% para PEEK em diversas temperaturas (dados derivados das curvas isométricas) [6].

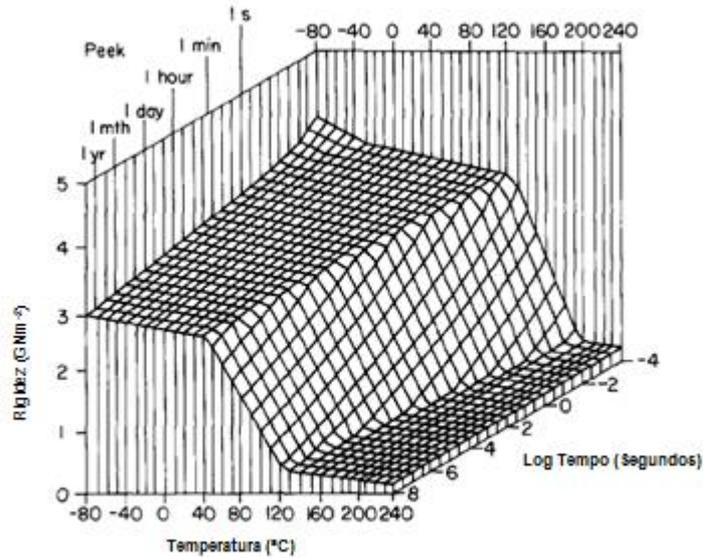


Figura 2.17 Diagrama tridimensional de rigidez–tempo-temperatura para PEEK [6].

Conforme verificado na Figura 2.17, o módulo de fluência do PEEK à  $10^8$  s (aprox. 3 anos) pouco altera o seu valor de 2,5 GPa num intervalo de temperaturas entre 20 e 40 °C. Isto implica em dizer que a rigidez mecânica de longo prazo do PEEK será pouco influenciada em temperaturas de uso que não superem 40 °C. Como o uso de PEEK em implantes cirúrgicos não supera esta temperatura limite, já que a temperatura do corpo humano é de 37 °C, o comportamento de rigidez mecânica de longa duração do PEEK se manterá inalterado nestas aplicações [3,6].

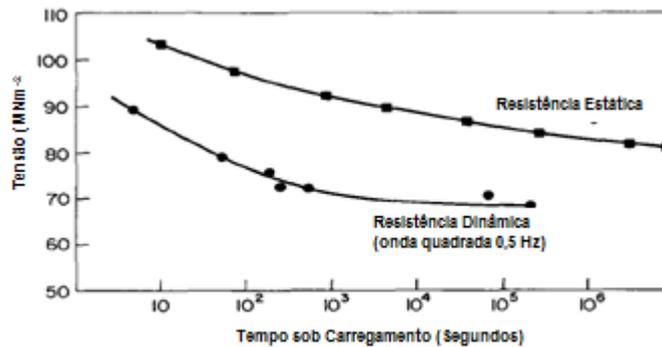


Figura 2.18 Comparação das resistências mecânicas de longo prazo do PEEK, sob carregamento estático e dinâmico (ciclagem com onda quadrada de 0,5 Hz

e solicitação na direção perpendicular ao do escoamento em CPs moldados por injeção - 90°)[6].

Como os dados da Figura 15 e 16 correspondem à propriedade de módulo de fluência sob carregamento mecânico estático, torna-se importante analisar os dados de resistência mecânica de longa duração do PEEK sob carregamento mecânico estático e dinâmico, tal como apresentado na Figura 17 à temperatura ambiente [6]. Neste caso, pode-se verificar que a resistência mecânica de longo prazo do PEEK será influenciada pelo tipo de carregamento mecânico a que os seus produtos serão submetidos em condições específicas de serviço. Comparando as duas curvas de fadiga sob carregamentos estáticos e dinâmicos, verifica-se que a resistência sob fadiga dinâmica sempre será inferior à resistência sob fadiga estática. Portanto, naquelas aplicações de PEEK em que o material estará sujeito a carregamento mecânico sob uma combinação de esforços estáticos e cíclicos, como no caso dos implantes cirúrgicos para coluna vertebral humana, deve-se sempre utilizar a curva de resistência à fadiga dinâmica para estabelecer a tensão limite de projeto no cálculo dimensionamento estrutural destes implantes. No caso específico do ensaio de fadiga dinâmica apresentado na Figura 2.18 o valor limite de resistência à fadiga dinâmica (“endurance limit”) registrado para um específico tipo de PEEK é de aproximadamente 65 MPa. Em função da natureza viscoelástica não-linear de materiais poliméricos e da susceptibilidade da sua rigidez à histerese mecânica, outras condições do ensaio de fadiga, tais como tipo e frequência da onda de solicitação, geometria de solicitação e temperatura do ensaio, etc., é de se esperar que o valor da resistência à fadiga possa alterar para cima ou para baixo do valor acima citado. Considerando que a falha sob ciclagem mecânica de materiais plásticos em níveis de tensões limite de fadiga ocorre quase sempre por propagação de trincas (falha frágil), é comum estipular o valor de tensão limite de projeto, embutindo um fator de segurança em cima da resistência limite de fadiga do PEEK.[36, 37, 38].

Como a literatura cita que as propriedades mecânicas de resistência ao impacto são sensíveis ao efeito de concentrações de tensões (externas ou internas) em peças de PEEK [3,8], são apresentados na Figura 2.19 os dados

de resistência ao impacto sob queda livre de dardo para discos moldados de PEEK, em função da temperatura do ensaio [6].

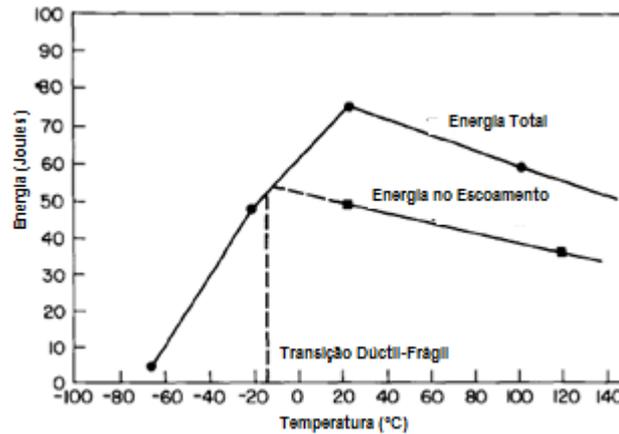


Figura 2.19 Energia absorvida no ensaio de resistência ao impacto por queda livre de dardo em função da temperatura para PEEK não reforçado.[6]

Conforme verificado na Figura 2.19, o PEEK apresenta uma transição dúctil-frágil, determinada pelo teste de queda livre de dardo, em aproximadamente  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta transição dúctil-frágil corresponde a sua transição sub- $T_g$  do PEEK, pois mesmo estando a fase amorfa do polímero bem abaixo da sua temperatura de transição vítrea ( $T_g = 143\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), existe suficiente movimento dos segmentos da cadeia macromolecular devido presença de ligações com oxigênio na mesma para permitir a dissipação de energia de impacto [3,6].

Conforme demonstrado nos dados da literatura reunidos fica implícito que a avaliação de desempenho mecânico e termo-mecânico deste material está intimamente associada ao grau de cristalinidade e sua uniformidade através da espessura e comprimento de peças para aplicações estruturais, caso dos implantes cirúrgicos para uso na coluna vertebral.

### 2.5.2 Influência das Condições de Processamento

Implantes em PEEK são fabricados majoritariamente por dois tipos de processo, usinagem de barras de PEEK extrudadas ou através da moldagem por

injeção direta do implante. Peças usinadas de barras extrudadas de PEEK são amplamente utilizadas pelas empresas fabricantes de implantes por utilizarem o mesmo maquinário envolvido na fabricação dos tradicionais implantes metálicos tais como centros de usinagem e torneamento. No entanto, o alto custo da matéria-prima de grau implantável tem levado às empresas a utilizarem a moldagem por injeção como forma de diminuir o consumo de matéria-prima para produção dos implantes, além do fato do processo de moldagem por injeção resultar em uma maior produtividade na fabricação de implantes de formato mais complexos.

Conforme elucidado anteriormente, as propriedades mecânicas e outras propriedades físicas da peça em PEEK serão influenciadas pelo seu nível de cristalinidade e por sua morfologia cristalina. No caso do processo de moldagem por injeção, o grau de cristalinidade do PEEK pode variar entre quase zero e 40 %, de acordo com as condições do seu ciclo térmico de resfriamento, em função da temperatura do molde de injeção e da espessura da peça moldada. A cinética de cristalização do PEEK é lenta, tal como no caso do termoplástico semicristalino poli(tereftalato de etileno) PET, em função do seu intervalo de cristalização entre  $T_m$  e  $T_g$  estar muito acima da temperatura ambiente e associado à elevada rigidez do seu esqueleto macromolecular, de forma que nos ciclos normais de resfriamento do seu processo de moldagem por injeção, o polímero permanece um tempo curto no seu intervalo de cristalização. Portanto, um ciclo de resfriamento rápido, com baixas temperaturas do molde, pode levar à fabricação de peças totalmente amorfas e transparentes em peças moldadas de pequenas espessuras. Conforme a espessura da cavidade vai aumentando são formadas peças com uma pele transparente e um miolo opaco de material cristalino, nas mesmas condições de resfriamento rápido. No caso de resfriamento lento, com temperaturas crescentes de molde (acima de  $T_g$  até 200 °C), são obtidos moldados de PEEK com boa uniformidade no grau de cristalinidade, tanto através da espessura, com mínima variação de cristalinidade nas regiões da pele e do seu miolo, como ao longo do comprimento da peça. Tal efeito é ilustrado nas Figuras 2.20 e 2.21 pelos autores para um “grade” de PEEK moldado por injeção em temperaturas de processamento do fundido constante

em 400 °C e com temperatura do molde (variando entre 20 e 200°C) e velocidade de injeção (5,2; 13,1 e 23,2 cm<sup>3</sup>/s) como variáveis de processamento [9].

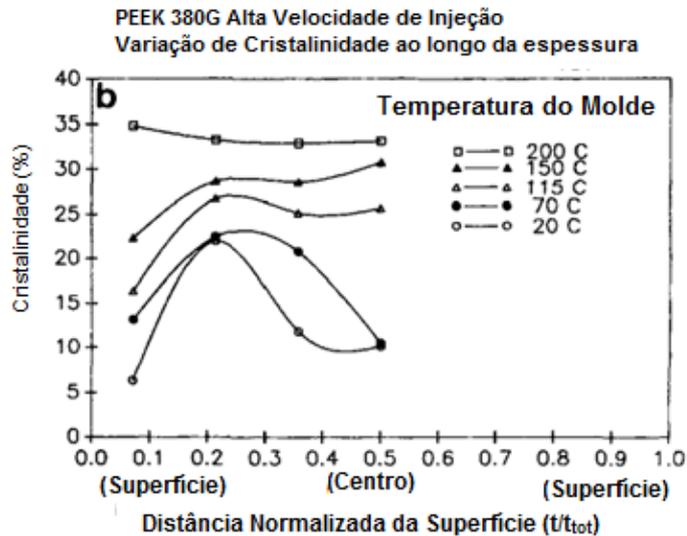


Figura 2.20 Distribuição de cristalinidade através da espessura de amostras de PEEK moldadas por injeção, na região da entrada a cavidade do molde (velocidade de injeção = 23,2 cm<sup>3</sup>/s).

Conforme verificado na figura 2.20, a utilização de temperaturas do molde mais elevadas (200 °C) e alta velocidade de injeção conduz a um maior grau de cristalinidade (35%) e maior uniformidade da mesma através da espessura do moldado de PEEK. Estas mesmas condições de injeção com aumento da temperatura do molde contribuem para obtenção de moldados com maior grau de cristalinidade e maior uniformidade de cristalinidade nas diversas regiões ao longo do comprimento do moldado, tal como verificado na Figura 2.20. Resumindo, os autores afirmam que o uso de taxas de resfriamento mais lentas, obtidas com temperaturas maiores do molde (200 °C), permite a obtenção de moldados por injeção de PEEK com um grau mais elevado de cristalinidade (30-35%) e com maior uniformidade de cristalinidade (menor variação de cristalinidade) tanto através da espessura como ao longo do comprimento do moldado. Isto se deve ao fato de que no caso do PEEK, com seu intervalo de cristalização muito acima da temperatura ambiente (entre  $T_g = 143^\circ\text{C}$  e  $T_m = 343^\circ\text{C}$ ), quanto maior estiver a temperatura do molde acima da  $T_g$  do polímero,

maior será o tempo de residência do fundido polimérico neste intervalo e, conseqüentemente, maior o grau de cristalinidade deste polímero.

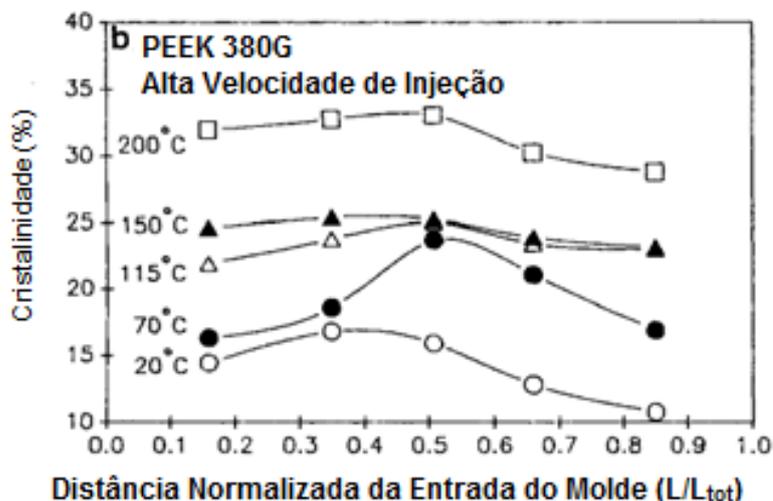


Figura 2.21 Variação de cristalinidade ao longo da principal direção de escoamento (ao longo do comprimento do CP) em amostras moldadas por injeção de PEEK (Vel. de injeção de 23,2 cm<sup>3</sup>/s).

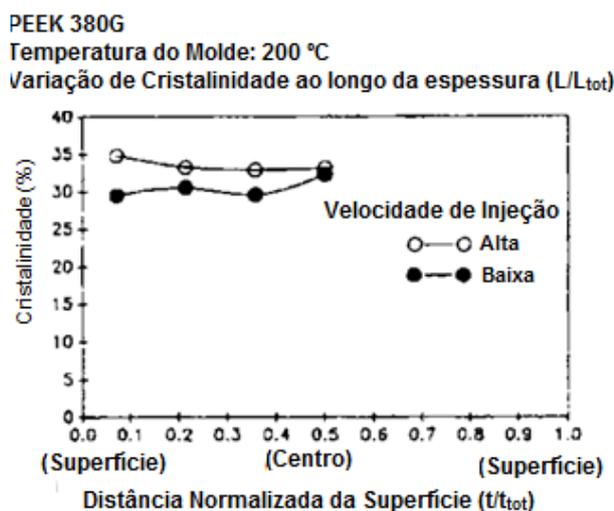


Figura 2.22 Influência da velocidade de injeção na distribuição de cristalinidade através da espessura em amostras moldadas por injeção de PEEK, na região de entrada da cavidade do molde (Vel. de injeção de 5,2 e 23,2 cm<sup>3</sup>/s).

Na seqüência, os mesmos autores avaliaram a influência da velocidade de injeção (5,2 e 23,2 cm<sup>2</sup>/s) no grau máximo de cristalinidade e nas variações de cristalinidade através da espessura (Figura 2.22) e ao longo do comprimento

(Figura 2.23) dos mesmos moldados de PEEK. Novamente pode-se verificar na Figura 20 que utilizando temperatura do molde mais elevada (200°C), o grau máximo de cristalinidade alcançado bem como sua uniformidade através da espessura são praticamente idênticos para as condições de alta e baixa velocidade de injeção. Há, entretanto, uma pequena vantagem para a condição de maior velocidade de injeção. Os autores alegaram que baixa velocidade de injeção, aliada à baixas temperaturas do molde, não permitiu o preenchimento completo da cavidade do molde (*“short shot”*), até mesmo na maior temperatura do molde (200°C), conforme verificado na Figura 2.22, onde foi avaliada a variação do grau de cristalinidade ao longo do comprimento do moldado. Logo, conclui-se que a combinação de temperatura mais elevada do molde (200°C) e velocidade de injeção mais alta (23,2 cm<sup>3</sup>/s) são as condições de moldagem que permitiram maior grau máximo de cristalinidade e maior uniformidade de cristalinidade, tanto através da espessura quanto ao longo do comprimento dos moldados de PEEK.

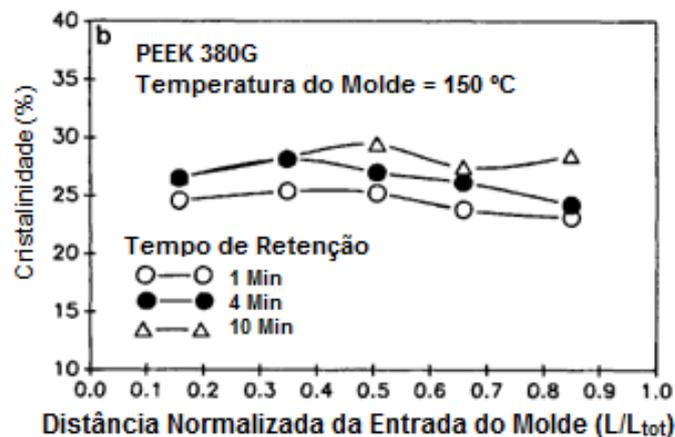


Figura 2.23 Influência da velocidade de injeção na distribuição de cristalinidade ao longo do comprimento em amostras moldadas por injeção de PEEK (Vel. de injeção de 5,2 e 23,2 cm<sup>3</sup>/s, tempo de retenção de 1, 4 e 10 min).

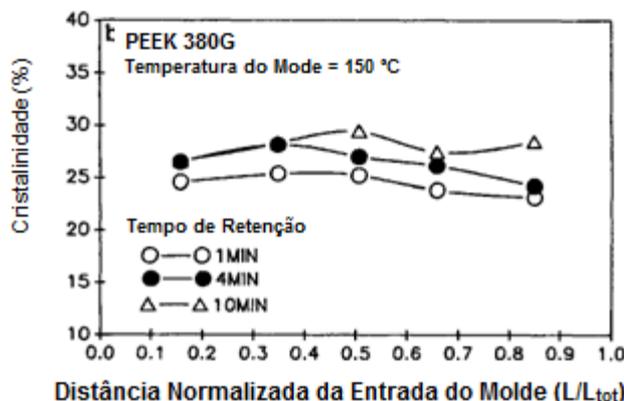


Figura 2.24 Efeito do tempo de retenção do moldado na variação de cristalinidade ao longo do comprimento em amostras moldadas por injeção de PEEK [3].

Os mesmos autores também avaliaram o tempo de retenção da peça na cavidade do molde (“holding time”) e demonstraram com o uso de uma temperatura do molde de 150°C, levemente acima da T<sub>g</sub> do PEEK, que tanto o grau máximo de cristalinidade alcançado e a uniformidade de cristalinidade, através da espessura e ao longo do comprimento do moldado, tendem a aumentar com o tempo de retenção, conforme ilustrado na Figura 2.24. Portanto, pode-se inferir neste caso que quanto maior for a temperatura do molde acima da T<sub>g</sub> do termoplástico semicristalino, menor será o tempo necessário para se alcançar um determinado grau de cristalinidade e sua uniformidade através da espessura e ao longo do comprimento da peça moldada de PEEK.

Através da análise dos parâmetros de processamento que melhor asseguram um grau elevado e uniforme de cristalinidade, ou seja, valor máximo de cristalinidade e menor variação da mesma através de espessura e comprimento do moldado, aliados com um baixo nível de tensões residuais congeladas em peças moldadas por injeção de PEEK, fica evidente que a temperatura do molde é sem dúvida de grande importância. Utilizando temperaturas do molde acima da transição vítrea do PEEK (T<sub>g</sub> = 143 °C) até um limite de temperatura máxima de ordem de 200 °C, é possível assegurar simultaneamente tanto um elevado e uniforme grau de cristalinidade e um baixo nível de tensões residuais congeladas em peças moldadas por injeção de PEEK.

Com uma temperatura limite do molde de 200 °C, é possível tanto maximizar quanto uniformizar o grau de cristalinidade, bem como minimizar o nível de tensões residuais da peça moldada. Nesta temperatura, o tempo total do ciclo de moldagem não aumentará demasiadamente, para não comprometer a qualidade do moldado de PEEK devido à provável degradação oriunda com tempo longo de residência do fundido polimérico no barril da injetora entre ciclos sucessivos. Outro parâmetro de processamento relevante é a velocidade de injeção, onde valores mais elevados contribuem tanto para maximizar quanto uniformizar o grau de cristalinidade na direção normal e paralela à principal direção de escoamento do fundido durante o preenchimento da cavidade do molde.

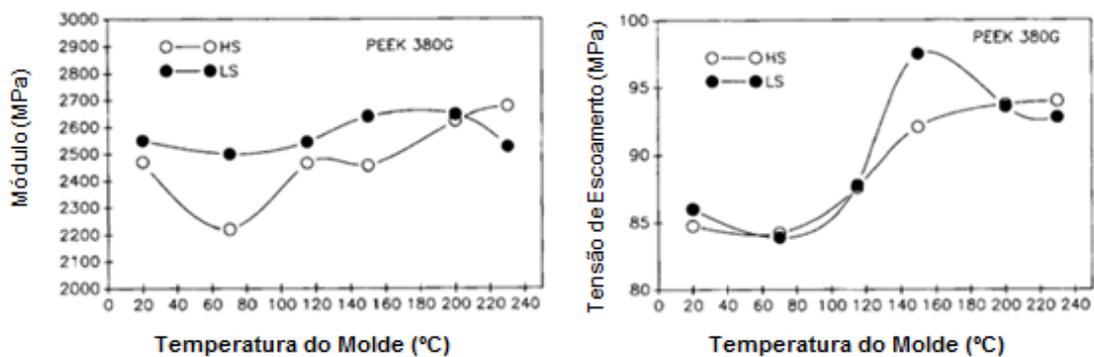


Figura 2.25 Módulo elástico e tensão de escoamento sob tração para moldados de PEEK, em função de temperatura do molde e em duas velocidades de injeção (alta-HS e baixa-LS) [9].

Com o objetivo de correlacionar a influência das condições de processamento na microestrutura (grau de cristalinidade) e nas propriedades mecânicas de curta duração, White et al [7] apresentaram dados sobre a influência da temperatura do molde e da velocidade de injeção nas propriedades de módulo elástico e tensão de escoamento sob tração (Figura 2.25) e resistência ao impacto Izod (Figura 2.26) em moldados injetados de PEEK. Conforme ilustrado na Figura 10, os autores afirmam que tanto o módulo elástico ( $E_{Young}$ ) como a tensão de escoamento sob tração do PEEK tendem a aumentar com o aumento na temperatura do molde e com o uso de velocidades menores

de injeção, indicando valores levemente superiores neste caso. Entretanto, pode-se verificar que em temperaturas de molde mais elevados (200 °C), ambas as propriedades quase se igualam nas duas velocidades de injeção.

Com respeito à influência da temperatura do molde na resistência ao impacto Izod (RII) do PEEK, conforme ilustrado na Figura 2.26 pode-se verificar que os valores de RII tendem a inicialmente decair até temperaturas de aproximadamente 70 °C e depois a propriedade aumenta conforme a temperatura do molde aproxima-se da Tg do polímero. Acima de Tg, a RII tende a nivelar com um leve decréscimo em temperaturas na faixa de 200 até 230 °C. Novamente, a influência da velocidade de injeção (baixa, média e alta) torna-se quase constante em temperaturas do molde na faixa de 180 a 230 °C.

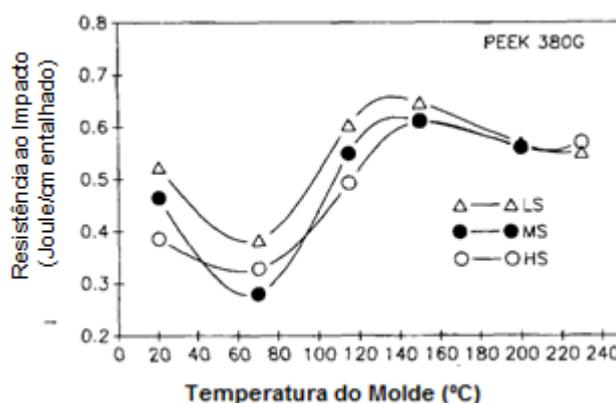


Figura 2.26 Resistência ao impacto Izod de moldados de PEEK, em função de temperatura do molde e três velocidades de injeção (LS como baixa velocidade de injeção, MS como média velocidade de injeção e HS como alta velocidade de injeção).

Na moldagem por injeção de termoplásticos semicristalinos de elevada viscosidade no processamento, tal como no caso do PEEK, o nível de tensões internas congeladas na peça moldada será uma função da história térmica e de cisalhamento a que o fundido polimérico está sujeito durante o preenchimento da cavidade do molde e no seu subsequente resfriamento não-isotérmico, até sua solidificação à temperatura do molde ou ambiente. O nível de tensões internas congeladas dependerá do nível dos gradientes térmico e de

cristalinidade alcançados entre as camadas do polímero na superfície e no miolo através da espessura do moldado e da região da entrada até a extremidade oposta ao longo do comprimento do moldado. Dependendo da temperatura e tipo de ambiente agressivo de serviço, estas tensões residuais podem levar ao empenamento das peças moldadas, em função do encolhimento diferencial no moldado, e também à falha mecânica da peça por fissuramento, em função do tempo sob carregamento mecânico.

Eduljee et al [10] utilizaram a teoria para análise incremental de tensões, acoplada a um modelo de cinética de cristalização e empregando os dados das propriedades constitutivas do PEEK, calcularam as tensões residuais em PEEK semicristalino e amorfo moldado por injeção. Os autores concluíram que a presença de tensões térmicas em peças moldadas de PEEK é função da taxa de resfriamento dos moldados. Os autores concluíram que quanto maior a taxa de resfriamento dos moldados, maior será o nível de tensões residuais.

## **2.6 Fadiga em PEEK**

### **2.6.1 Mecânica da fratura de materiais poliméricos em fadiga**

Fadiga pode ser definida como a falha resultante de um carregamento mecânico (em tração, flexão, torção, compressão, etc) aplicado ciclicamente por um determinado número de ciclos. Tal tipo de falha ocorre em níveis de tensão abaixo do limite da tensão de escoamento dos materiais, e é de natureza complexa. No caso em específico dos materiais poliméricos, os mecanismos envolvidos são ainda mais complexos. Devido à estrutura macromolecular dos polímeros, os mecanismos de iniciação de trinca são diferentes dos encontrados nos metais e cerâmicas, embora sua propagação seja similar [27].

O comportamento viscoelástico não linear dos materiais poliméricos faz com que os polímeros sejam altamente sensíveis à frequência do ensaio, além de estarem sujeitos às demais variáveis peculiares à fadiga, como níveis de tensão/deformação, forma de aplicação do carregamento (se simulado, tipo de onda utilizada), etc.

Para polímeros, existem dois tipos de falha em fadiga:

- Falha por fadiga térmica;
- Falha por propagação de trinca (falha estritamente mecânica);

A falha térmica é resultante do aquecimento do polímero durante a aplicação de carregamentos cíclicos, devido ao seu inerente amortecimento aliados à baixa condutividade térmica e alta histerese mecânica. Se o aumento de temperatura for suficiente para atingir temperaturas de transições dos polímeros ( $T_g$  para polímeros amorfos,  $T_m$  para polímeros semicristalinos) ocorrerá a falha por amolecimento térmico. No caso do PEEK, sua  $T_m$  de 343°C torna remota a ocorrência da falha por fadiga térmica, tornando preponderante a análise de falha mecânica por propagação de trincas.

Heterogeneidades inerentes à microestrutura dos materiais originam um campo de defeitos, cuja geometria, tamanho e orientação são aleatórios. No caso de peças em PEEK revestidas com HA, a presença das partículas sob a superfície das peças também originam heterogeneidades, causando o aparecimento de um processo complexo de crescimento e interação de defeitos que levarão à iniciação de trincas macroscópicas.

Uma trinca primeiramente se propaga de maneira estável até um estágio no qual começa uma transição para uma propagação instável ou sem controle [28]. O processo de falha ocorre então pela iniciação e propagação de trincas, e em geral a superfície de fratura é perpendicular à direção da tensão aplicada [29].

A forma mais comum de mensuração da propagação de trincas é o conceito de taxa de crescimento de trinca por ciclo ( $da/dN$ ). Tal parâmetro é função do fator de intensidade de tensão ( $\Delta K$ ). Durante a aplicação de carregamento dinâmico ao material, em especial em ensaios simulados, a amplitude de tensão aplicada é constante, com a falha sendo resultado do crescimento de pré-trincas de tamanho inicial sub-crítico até atingirem o tamanho crítico relacionado à tenacidade de fratura ( $K_{Ic}$ ) do material. Portanto, a vida em fadiga de um material sujeito a carregamento cíclico será função do tamanho inicial, da taxa de propagação e do tamanho crítico da trinca. A relação entre a taxa de crescimento da trinca por ciclo ( $da/dN$ ) com o fator de intensidade de

tensão ( $\Delta K$ ), na forma de lei das potências conhecida como equação de Paris-Erdogan, é apresentada abaixo:

$$\frac{da}{dN} = Z \Delta K^m \quad (2.6.1)$$

Os parâmetros  $Z$  e  $m$  são constantes do material sendo sensíveis à temperatura, meio e frequência.

O comportamento em fadiga de um material polimérico pode ser então representado da forma como ilustra a Figura 2.27 [28].

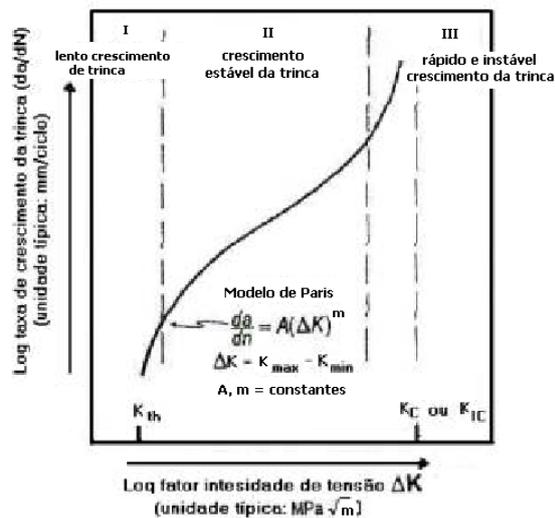


Figura 2.27 Regiões do comportamento mecânico sob fadiga[28].

A região I da figura 2.27 inicia-se com um valor próximo do fator de intensidade de tensão ( $\Delta K_t$ ) abaixo do qual a propagação da trinca não é observada. A inclinação inicial observada na região I (início do crescimento da trinca) é extremamente íngreme. Na região II (crescimento estável da trinca) a propagação da trinca diminui, sendo quase que efetivamente linear (o que torna o modelo de Paris-Erdogan amplamente aceito). A região III (rápido e instável crescimento da trinca) apresenta um valor assintótico em  $K=K_{IC}$ , o qual demonstra a perda da estabilidade no crescimento, gerando a falha catastrófica.

Ao utilizar-se o modelo de Paris-Erdogan para análise da resistência à fadiga, têm-se que a resistência relativa dos materiais a propagação de trinca sob fadiga (FCP – Fatigue Crack Propagation) é possível comparando-se a taxa

de crescimento de trinca ( $da/dN$ ) a um dado valor particular de  $\Delta K$ . Quanto maior for a relação  $da/dN$ , menor é a resistência à FCP.

### 2.6.2 Mecânica da Fratura de PEEK sob Fadiga

Saib et al [30] realizaram estudo para avaliar os efeitos de diversas variáveis na propagação de trincas em PEEK sob fadiga. Os autores estudaram os efeitos de diversas variáveis como onda utilizada, orientação molecular, peso molecular e cristalinidade.

Os autores demonstraram, através da análise via modelo de Paris-Erdogan que os efeitos de onda utilizada e orientação molecular influenciam pouco a propagação de trincas em PEEK. Tal comportamento pode ser visualizado nas figuras 2.28 e 2.29:

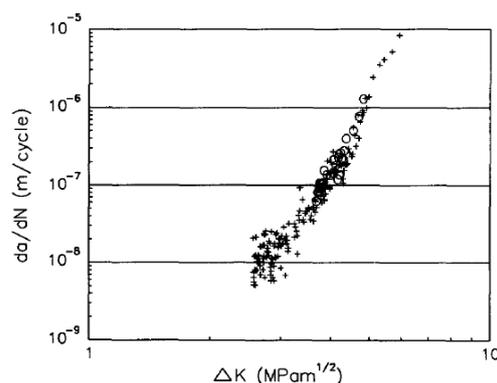


Figura 2.28 Efeito do tipo de onda na propagação de trincas em PEEK, com (+) ilustrando o tipo de onda quadrada e (O) indicando o tipo de onda senoidal. Retirado de [30].

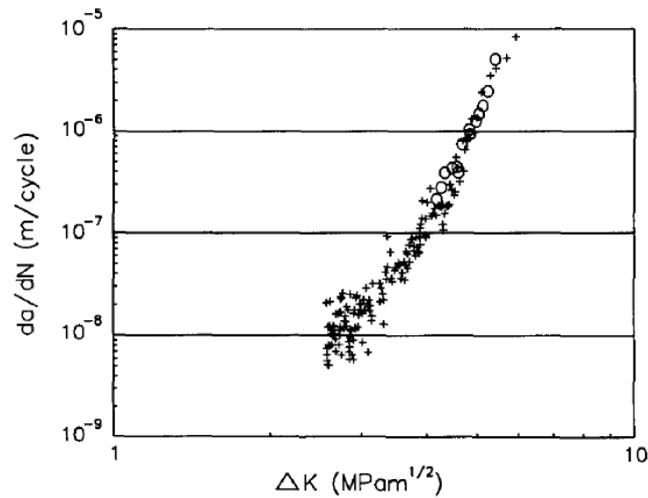


Figura 2.29 Efeito da orientação molecular na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando a orientação à  $0^\circ$  e (O) representando a orientação à  $90^\circ$ . Retirado de [30].

De maneira oposta, os autores notaram impacto na propagação de trincas com o uso de PEEK com peso molecular e grau de cristalinidade diferentes. O aumento no peso molecular e na cristalinidade do PEEK diminuiu a taxa de propagação de trincas, conforme ilustrado nas figuras 2.30 e 2.31:

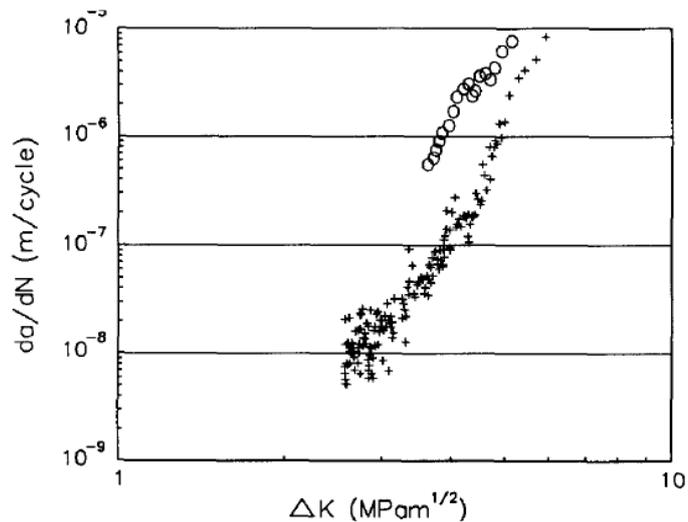


Figura 2.30 Efeito do peso molecular na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando o PEEK com alto peso molecular e (O) indicando o PEEK com baixo peso molecular. Retirado de [30].

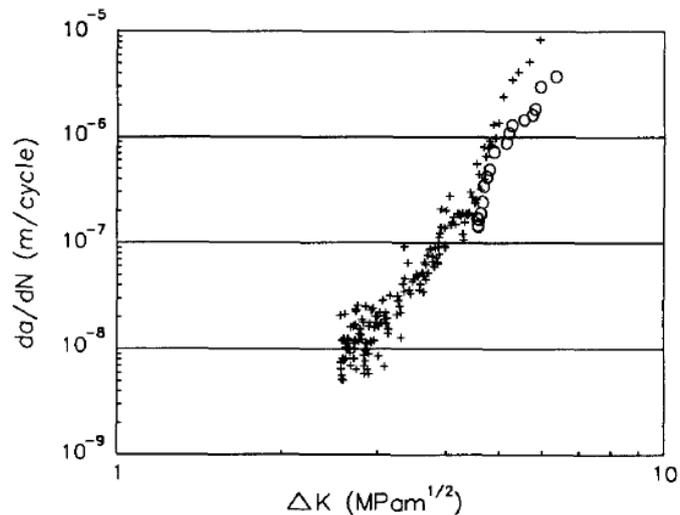


Figura 2.31 Efeito da cristalinidade na propagação de trincas em PEEK, com (+) indicando o polímero de PEEK como recebido e (O) indicando o PEEK pós processo de recozimento. Retirado de [30].

Os autores também ilustraram os efeitos através de micrografias. Os autores apresentaram três condições:

- Alto peso molecular e alta cristalinidade;
- Alto peso molecular e baixa cristalinidade;
- Baixo peso molecular;

A condição de maior cristalinidade e maior peso molecular apresentou menor propagação de trincas quando comparada à de menor cristalinidade, que por sua vez foi superior à condição de menor peso molecular. As micrografias são mostradas nas figuras 2.32, 2.33 e 2.34.

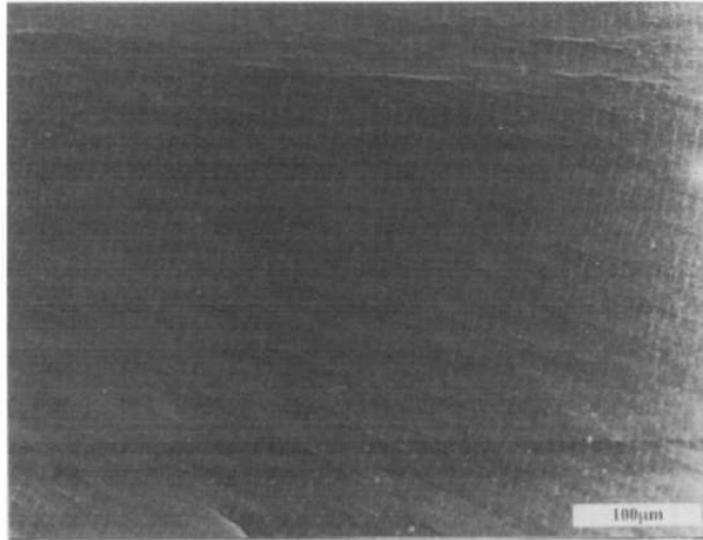


Figura 2.32 Superfície fadigada de PEEK de alto peso molecular e alta cristalinidade, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de  $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Retirado de [30].

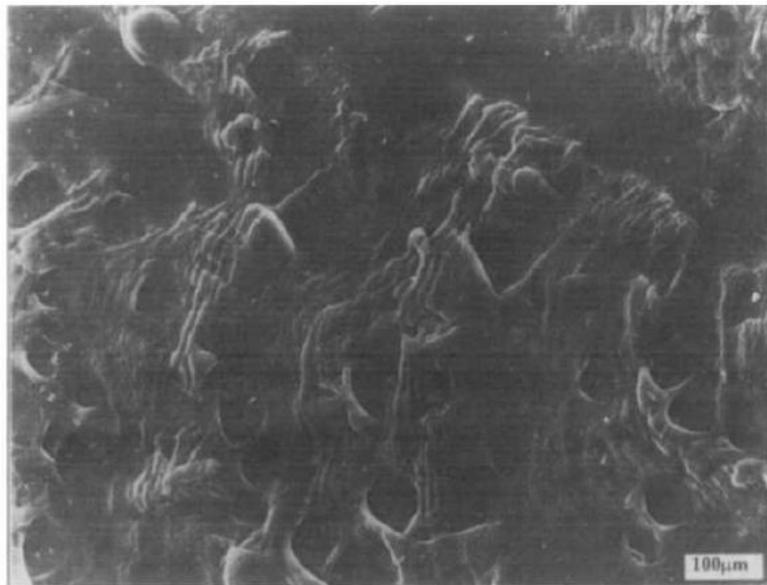


Figura 2.33 Superfície fadigada de PEEK com alto peso molecular e baixa cristalinidade, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de  $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Retirado de [30].

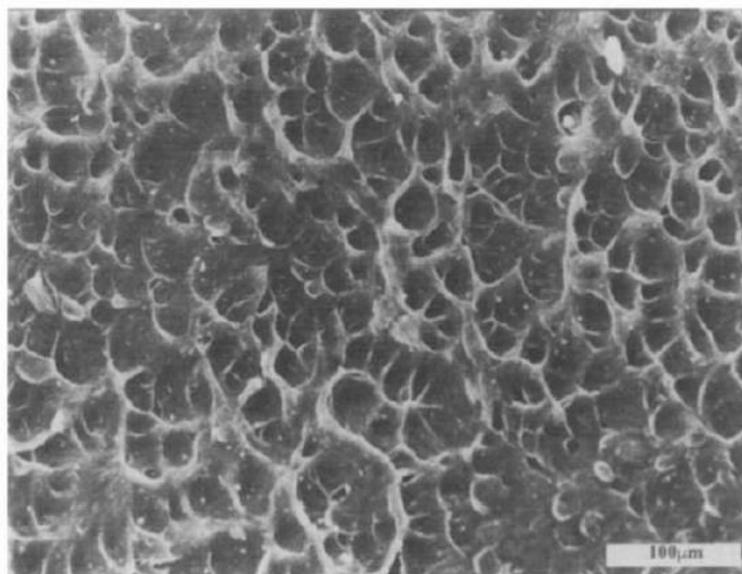


Figura 2.34 Superfície fadigada de PEEK com baixo peso molecular, ilustrando o efeito de propagação de trincas utilizando-se fator de intensidade de tensão de  $\Delta K \approx 4,5 \text{MPa.m}^{1/2}$ . Retirado de [30].

Botsis et al [31] estudaram os efeitos de temperatura e da espessura de peças de PEEK na mecânica de fratura em fadiga. Espessuras maiores apresentam modos de fratura frágil, pois apresentam o fenômeno de “crazing” (microfibrilamento sob tensão) nas zonas ao redor do comprimento da fratura. Espessuras menores apresentam dois modos de fratura (frágil e dúctil). Os autores também reportam como faixa crítica para mudança de comportamento em fadiga a faixa de temperatura entre 75 a 100 °C.

### 2.6.3 Representação Geral dos Resultados de Fadiga: Curva S-N

Os resultados de ensaios em fadiga são usualmente dispostos em curvas S-N. Neste tipo de ensaio, os dados são apresentados na forma de um gráfico com o valor de tensão aplicada (em carregamentos de tração, flexão, compressão, torção, etc) dispostos no eixo das ordenadas em função do log do número de ciclos (N) até a falha, para cada um dos corpos de prova. Outro conceito que pode ser utilizado é o de vida útil sob fadiga ( $N_f$ ) que consiste em um gráfico de durabilidade, onde ( $N_f$ ) representa o número de ciclos necessário

para causar a falha em um nível de tensão específico. Exemplos de curvas S-N e de durabilidade são apresentados na figura 2.35:

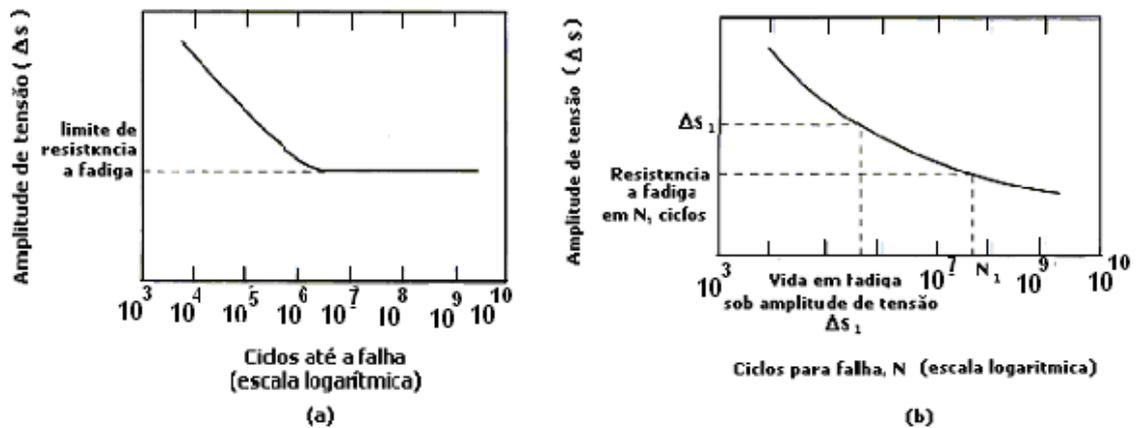


Figura 2.35 Curva S-N(a) e Curva de durabilidade (b) [29].

Poucos estudos sobre fadiga de peças em PEEK revestidas com HA encontram-se disponíveis. Vedova, S [32] et al apresentaram resultados comparativos de tração estática entre corpos de prova de PEEK com e sem revestimento de HA, e com corpos de prova jateados com areia. Os resultados mostram uma leve queda pós-revestimento, de 91 para 85 Mpa, na tensão de escoamento estática. Os autores realizaram testes de durabilidade em fadiga para PEEK utilizando ondas senoidais a 5 Hz, obtendo como resultado uma tensão de 77 MPa para uma vida em fadiga de 1 milhão de ciclos.

## 2.7 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, isto é, sob carregamento mecânico apresentam simultaneamente comportamentos elásticos e viscosos. De tal forma, quando polímero é solicitado mecanicamente com uma tensão cíclica senoidal, apresentará uma resposta na forma de deformação também de forma senoidal, mas atrasada em relação à aplicação do carregamento mecânico (tensão aplicada), ou seja, resposta fora de fase. Tal fato é apresentado ilustrativamente na Figura 2.36 a seguir:

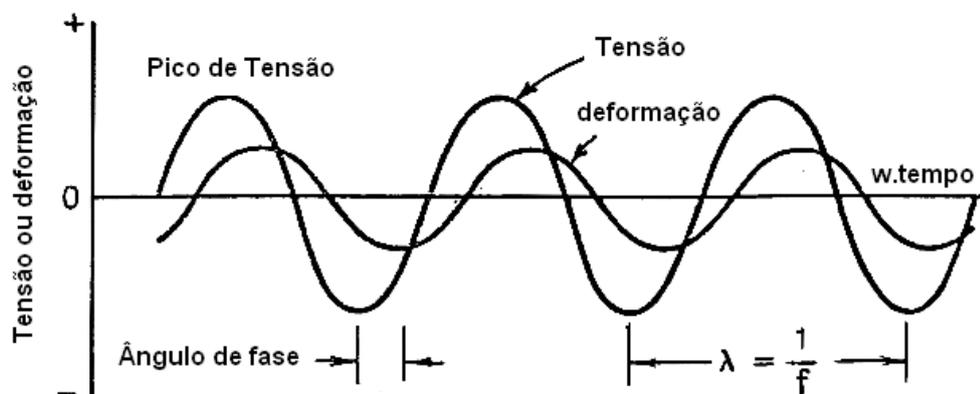


Figura 2.36 Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero) [35-MC].

Este comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos se deve ao tempo necessário para os rearranjos macromoleculares conjuntamente com o tempo de relaxação da cadeia polimérica, segmentos e/ou grupos laterais.

A análise térmica dinâmico-mecânica utiliza valores diminutos de deformação para solicitar o polímero em uma região onde a resposta é viscoelástica linear, isto é, onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo um valor de módulo elástico  $E$  constante. Desta forma, a razão entre tensão e deformação será constante tanto em tração ( $E$ ) quanto em cisalhamento ( $G$ ), independentemente da deformação comandada, evitando que o material sofra deformação plástica e as equações utilizadas para o modelo viscoelástico linear não sejam mais válidas.

Materiais poliméricos quando deformados dissipam calor, este oriundo da energia potencial armazenada, devido ao amortecimento ou atrito interno. Os resultados desta análise fornecem informações das relações entre as propriedades mecânicas do material com seus parâmetros estruturais, tais como cristalinidade, orientação molecular, dentre outras, bem como com variáveis externas (temperatura, tensão, tempo, frequência, etc) [40]. Portanto, parâmetros experimentais do ensaio como frequência, amplitude de deformação, taxa de aquecimento, dentre outros, influenciam fortemente nos resultados oriundos desta técnica.

A figura 2.37 abaixo, retirada de [39], ilustra as diferenças entre os comportamentos elásticos e viscoelásticos das diferentes classes de materiais.

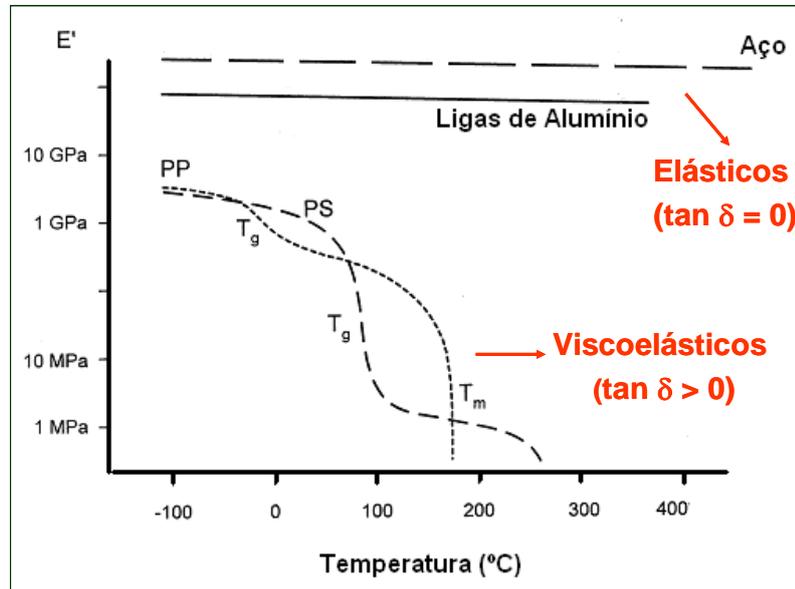


Figura 2.37 Exemplo de comportamentos elásticos e viscoelásticos de materiais submetidos a análise térmica dinâmico-mecânica [39].

Desta forma, a técnica de análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) apresenta resultados que possibilitam à determinação da influência do parâmetro temperatura com relação às propriedades mecânicas de natureza viscoelástica linear do polímero, através da determinação do módulo dinâmico de armazenamento ( $E'$  no caso de tração/flexão,  $G'$  no caso de cisalhamento, também denominados módulos reais) diretamente relacionados à fração elástica armazenada como energia potencial bem como possibilita a determinação do módulo dinâmico de perda ( $E''$  no caso de tração/flexão e  $G''$  no caso de cisalhamento, também denominados módulos imaginários) relacionado à dissipação de calor relacionado à resposta viscosa.

Para um comportamento viscoelástico linear, a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\varepsilon$ ) podem ser expressas por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.7.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \text{sen} \omega t \quad (2.7.2)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\delta$  é o ângulo de fase.

A tensão possui dois componentes:

- a)  $\sigma_0 \cdot \cos \delta \Rightarrow$  componente em fase com a deformação;
- b)  $\sigma_0 \cdot \sin \delta \Rightarrow$  componente defasado com a deformação.

Quando a tensão é dividida pela deformação, o módulo pode ser obtido pela componente da tensão em fase (módulo “real”  $\Rightarrow E'$ ) e pela componente da tensão defasada (módulo “imaginário”  $\Rightarrow E''$ ). De tal forma, tem-se:

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cdot \cos \omega t \quad (2.7.3)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (2.7.4)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (2.7.5)$$

Similarmente, as relações entre os picos de tensão e de deformação para outros tipos de deformação obedecem à relação:  $[E^*] = E' + iE''$ , sendo  $E^*$  o módulo complexo.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável) é dito amortecimento mecânico, atrito interno ou tangente de perda  $\tan \delta$ , e é definida como:

$$\tan(\delta) = E''/E', \text{ para Tração e Flexão} \quad (2.7.6)$$

$$\tan(\delta) = G''/G', \text{ para Cisalhamento} \quad (2.7.7)$$

Dados de análises térmica dinâmico-mecânicas (DMTA) para a resina de PEEK encontram-se disponíveis na literatura. Lai, Y.H. [40] apresentam dados típicos de DMTA para a resina não-reforçada e também em compósitos de PEEK, os quais podem ser visualizados na figura abaixo retirada do referido artigo.

Table 5  
The storage modulus ( $E'$ ) and  $T_g$  obtained from DMA for the 30 nm unmodified silica (U) and modified silica (M) filled PEEK composites

Sample	U/M	Storage modulus ( $E'$ ) (GPa)					$T_g$ ( $^{\circ}$ C)	
		30 $^{\circ}$ C	50 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C	150 $^{\circ}$ C	200 $^{\circ}$ C		250 $^{\circ}$ C
Pure PEEK		2.66	2.59	2.49	1.26	0.50	0.31	150
SiO <sub>2</sub> 2.5 wt%	U	3.19	3.10	2.95	1.59	0.56	0.33	150
	M	3.26	3.19	3.08	1.34	0.49	0.28	150
SiO <sub>2</sub> 5 wt%	U	3.43	3.35	3.21	1.65	0.59	0.37	150
	M	3.48	3.41	3.30	1.70	0.66	0.43	150
SiO <sub>2</sub> 7.5 wt%	U	3.49	3.43	3.31	1.54	0.57	0.34	150
	M	3.50	3.42	3.31	1.57	0.57	0.34	150
SiO <sub>2</sub> 10 wt%	U	3.62	3.54	3.41	1.35	0.54	0.33	150
	M	3.72	3.64	3.49	1.77	0.63	0.40	150

The  $T_g$  values obtained from DMA method are based on the peak temperature of  $\tan \delta$  curve.

Figura 2.38 Valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) para PEEK não reforçados e compósitos de PEEK/Sílica [40].

## 2.8 Análise Crítica Dos Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Através da revisão bibliográfica realizada, foi possível compilar o atual estado da arte sobre o PEEK, a hidroxiapatita e sobre o processo de revestimento via plasma do PEEK com HA.

Os dados levantados demonstram que as propriedades do PEEK podem ser altamente influenciadas pelo processo de revestimento, obtendo-se, por exemplo, os seguintes efeitos:

- i. Altas temperaturas envolvidas no processo podem induzir tensões térmicas e alterar as propriedades do PEEK superficialmente, como por exemplo, induzir degradação do polímero e alterar sua cristalinidade;

Ao considerar-se a cristalinidade do PEEK, é importante notar que tanto sua cristalinidade pré-processo de revestimento quanto pós-processo desempenharão importante papel. Isso se deve ao fato de que antes do processo de revestimento, a dureza da superfície da peça de PEEK afetará a penetração das partículas de HA. Quanto mais cristalina e mais rígida a superfície da peça estiver, menos a partícula de HA irá penetrar na mesma. As altas temperaturas envolvidas no processo de revestimento também irão alterar a cristalinidade da peça pós-processo, o que pode causar degradação localizada no polímero e causar a presença de tensões térmicas. Ambos os efeitos impactarão as propriedades mecânicas da peça recoberta. A sensibilidade das propriedades mecânicas de PEEK com relação à efeitos de temperatura foi amplamente

discutida na revisão, como por exemplo os efeitos de temperatura do molde e tempo de retenção da peça no molde durante o processamento.

- ii. Presença das partículas de HA pode induzir pré-trincas nos implantes, e se comportarem como concentradoras de tensão;

Depreende-se da revisão bibliográfica que a propagação de trincas é o principal meio de falha sob fadiga de implantes em PEEK, com temperaturas de transição vítrea da ordem de 143 °C e fusão cristalina de 343 °C, dado a temperatura de uso da ordem de 37 °C. A presença das partículas de HA pode gerar pré-trincas na peça em PEEK, o que pode gerar uma diminuição no fator de intensidade de tensão necessário para a propagação de trincas. Soma-se ainda como variável a profundidade de penetração das partículas, a cristalinidade e rigidez da resina ao redor das partículas bem como a morfologia das mesmas.

Além dos efeitos causados no substrato de PEEK, a adesão interfacial deve ser eficaz, considerando-se que um eventual desprendimento da camada de HA quando aplicada num implante em uso pode prejudicar a consolidação óssea do local, dificultando a recuperação do paciente. Portanto, deve-se buscar aperfeiçoar a adesão interfacial em consonância com um baixo impacto nas propriedades da peça moldada. A adesão do revestimento de HA à superfície do moldado de PEEK é altamente dependente dos parâmetros do processo de revestimento plasma, bem como das propriedades superficiais da peça moldada. Parâmetros como temperatura e velocidade da partícula possuem grande impacto na adesão interfacial resultante, fato este que pode impactar negativamente nas propriedades da resina de PEEK. Em relação às propriedades do substrato, a cristalinidade superficial pode afetar a penetração das partículas de HA, bem como influenciará na morfologia do revestimento.

Nota-se, portanto, que a qualidade do processo de revestimento será altamente dependente da correta especificação das variáveis do processo de revestimento plasma em conjunto com a correta especificação das condições de moldagem da peça em PEEK. O processo de revestimento via aspensão plasma

é complexo, composto por diversas variáveis conforme ilustrado na revisão bibliográfica (Figuras 2.7 e 2.8).

Grande parte da literatura disponível apresenta apenas dados de propriedades mecânicas no regime estático, o que dificulta a utilização de tais dados para o fim de uso em aplicações de implantes cirúrgicos, tendo em vista que implantes para artrodese requerem tempo de vida sob fadiga de no mínimo 5 milhões de ciclos [33] (caso de coluna) até 10 milhões de ciclos [34] no caso de quadril.

Apesar de apresentar poucos dados de propriedades mecânicas de longa duração publicados, a técnica de revestimento de PEEK com HA para implantes cirúrgicos tem sido utilizada comercialmente, embora com desenvolvimento incipiente [3, 32]. Portanto, torna-se importante a avaliação dos efeitos do processo de revestimento nas propriedades de fadiga, a fim de que a técnica possa ser utilizada com segurança para os fins de implantes cirúrgicos.

Para esta avaliação, portanto, as seguintes técnicas de caracterização se fazem viáveis para o atendimento dos objetivos:

- 1) Caracterização Termomecânica – Análise via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termo-dinâmico-Mecânica (DMTA): Estas análises buscam avaliar, em síntese, o impacto do choque térmico oriundo do processo de aspersão plasma no perfil de cristalinidade dos corpos de prova, com fulcro na avaliação de alterações de propriedades termomecânicas. Ademais, também tornam possível a análise comparativa dos parâmetros escolhidos para o processamento via moldagem por injeção, comparando-se com o levantado no atual estado da arte.
- 2) Caracterização Mecânica - Ensaios estáticos sob tração e sob flexão e dinâmicos sob flexão – A caracterização mecânica visa analisar o impacto nas propriedades mecânicas da resina de PEEK pós processo de revestimento HA. Neste trabalho, ensaios estáticos de tração e flexão
- 3) Caracterização MEV: A caracterização via microscopia eletrônica de varredura busca analisar a qualidade do revestimento realizado (dispersão das partículas, análise morfológica da granulometria,

profundidade de penetração), bem como analisar o estado da camada de HA pós solicitações mecânicas estáticas e dinâmicas.

- 4) Caracterização da HA (Difração de Raios-X): Esta análise permite determinar se o processo de aspensão plasma realizado foi efetivo para a obtenção de uma camada HA com propriedades adequadas para osteointegração como determinada na revisão bibliográfica e com parâmetros consagrados em normas técnicas internacionais.

## 2.9 Objetivos

Estudo da influência do tratamento superficial de PEEK com hidroxiapatita no comportamento mecânico de curta e longa duração, para fins de uso deste material como implantes cirúrgicos.

Neste sentido, as seguintes principais etapas de desenvolvimento experimental são consideradas neste trabalho:

1. Avaliação das condições de processamento utilizadas, tanto em relação ao processamento do implante moldado quanto no revestimento a plasma, de CPs de PEEK moldados por injeção revestidos com HA pela técnica de aspensão plasma. Os parâmetros de processamento utilizados serão avaliados pelos ensaios mecânicos e termomecânicos e seus resultados comparados com os consagrados no atual estado da arte;
2. Avaliação da eficiência do processo de tratamento superficial do PEEK por aspensão de plasma, "*plasma spray*", bem como seu impacto em suas propriedades mecânicas, através de ensaios mecânicos de curta duração em CPs injetados após tratamento plasma tais como tração, flexão, DMTA e MEV, bem como análise dos efeitos de choque-térmico na morfologia cristalina da resina de PEEK via análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC);
3. Análise da influência do revestimento de HA e do choque térmico do processo de aspensão plasma no comportamento mecânico sob fadiga

de PEEK, através de ensaios de fadiga em flexão em CPs sem e com tratamento de HA e apenas submetido ao choque térmico.

4. Análise da influência do envelhecimento sob fadiga mecânica na resistência adesiva da camada de HA na superfície de PEEK, antes e pós envelhecimento sob fadiga, em CP's de flexão e também na microestrutura e transições térmicas ( $T_g$ ) do polímero, através da técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), visando investigar seu impacto na resposta viscoelástica do polímero nesta interface.

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 A Resina de PEEK

A resina de PEEK utilizada é denominada PEEK OPTIMA LT1, fabricada pela empresa inglesa Invibio, subsidiária da Victrex plc, a qual gentilmente cedeu amostras para a realização deste trabalho.

Alguns dados sobre a resina podem ser visualizados nas Tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1 Correlação entre Resinas de PEEK Grau Medicinal (Optima LT1) e Industrial (450G)

Propriedade	Grau de Alta Viscosidade
Nomenclatura Histórica Victrex	450
Nomenclatura Invibio	OPTIMA LT1
Índice de Fluidez (g/10min)	3.4
Peso Molecular (Mn) em g/mol	115,000

Tabela 3.2 Propriedades da Resina de PEEK 450G

	Condição	Método de Teste	Unidade	Valores Típicos
<b>Dados Mecânicos</b>				
LRT	Escoamento, 23°C	ISO 527	MPa	100
Tensão de Alongação	Fratura, 23°C	ISO 527	%	45
Módulo Elástico	23°C	ISO 527	GPa	3,7
Resistência à Flexão	23°C	ISO 178	MPa	165
	125°C			85
	140°C			60
	150°C			38
	165°C			20
	185°C			18
	275°C			13
Módulo em Flexão	23°C	ISO 178	GPa	4,1
Resistência à Compressão	23°C	ISO 604	MPa	120
	120°C			70
Resistência ao Impacto (Ensaio Charpy)	Com entalhe, 23°C	ISO 179/1eA	KJ/m <sup>2</sup>	7,0
Resistência ao Impacto (Ensaio IZOD)	Com entalhe, 23°C	ISO 180/A	KJ/m <sup>2</sup>	7,5
	Sem entalhe, 23°C	ISO 180/U		n/b
<b>Dados Térmicos</b>				
Ponto de Fusão		ISO 11357	°C	343
T <sub>g</sub>	Início	ISO 11357	°C	143
Calor Específico	23°C	DSC	KJ/Kg°C	2,2
Coeficiente de Expansão Térmica	Baixo fluxo, T <sub>g</sub>	ISO 11359	ppm/°C	45
	Média de baixo fluxo, T <sub>g</sub>			55
	Alto fluxo, T <sub>g</sub>			120
	Média de alto fluxo, T <sub>g</sub>			140
Temperatura de Deflexão Térmica	1,8 MPa	ISO 75-f	°C	152
Condutividade Térmica	23°C	ISO/CD 22007-4	W/m°C	0,29
Temperatura de Uso Contínuo	Elétrica	UL 746B	°C	260
	Mecânica w/o impacto			240
	Mecânica w/impacto			180

### 3.2 Corpos de Prova Preparados

Corpos de prova para ensaios de tração padrão Tipo I da norma ASTM D638 [50] e flexão padrão ASTM D790 [51] foram preparados via moldagem por injeção. Este processo foi realizado em máquina injetora modelo Engel e-max 50, com unidade de fechamento e injeção com motores elétricos, realizado nas dependências da Osteomed Indústria e Comércio de Implantes LTDA, utilizando-se os seguintes parâmetros de processo:

Tabela 3.3 Parâmetros de Injeção dos Corpos de Prova

Temperatura do Molde	<b>195 °C</b>
Velocidade de Injeção	20 cm <sup>3</sup> /s
Tempo de Resfriamento	60 seg
Pressão de Recalque	1100 bar
Tempo de Recalque	15 seg
Pressão de Injeção obtida	830 bar
Perfil de Temperaturas (T1, T2, T3 e T bico)	360 °C / 370 °C / 380 °C / 385 °C

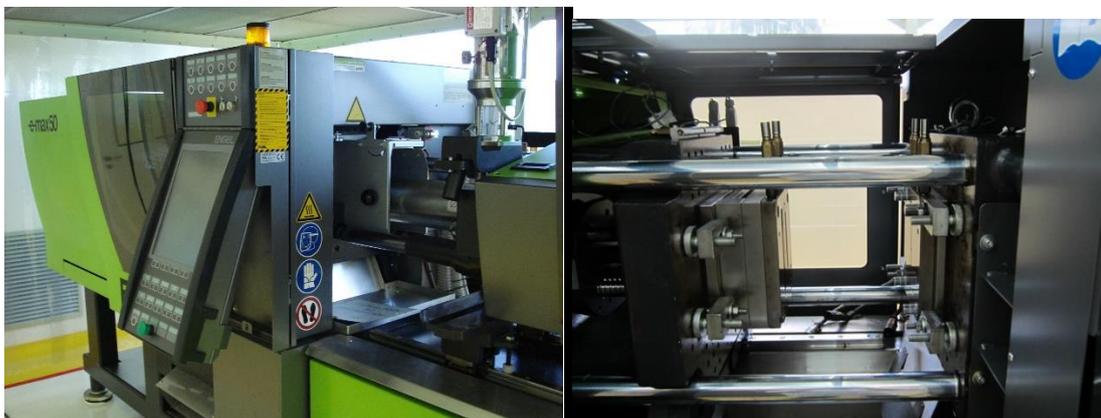


Figura 3.1a Injetora Engel e-Max 80/50 – Osteomed Ind. e Com. De Implantes LTDA.

O revestimento superficial de hidroxiapatita através do uso da técnica de aspersão plasma foi realizada nas dependências da empresa Cascadura, na cidade de Betim-MG. O equipamento utilizado é de fabricação da marca Sulzer-Metco, modelo 9MC.



Figura 3.1b Equipamento de Aspersão Plasma Sulzer-Metco 9MC / Pistola Plasma – Empresa Cascadura (Betim-MG).

Os corpos de prova foram fixados à uma mesa para aspersão, com a face oposta à extração sujeita ao revestimento.



Figura 3.1c Fixação dos corpos de prova para o processo de aspersão plasma.

Na figura 3.1c nota-se o uso de contra-pesos para fixação dos corpos de prova para evitar o empenamento das peças após a aplicação da aspersão.

Os seguintes parâmetros foram utilizados para o revestimento dos corpos de prova:

Tabela 3.4 Parâmetros de Revestimento.

Corrente (A)	<b>450 âmpères</b>
Velocidade do gás de arraste	400 m/s
Distância da tocha à amostra	250mm

Os parâmetros utilizados encontram-se entre os parâmetros apontados como ótimos na literatura. García [54] apresentou os seguintes dados de processamento para a pistola Plasma 9MB, também da empresa Sulzer-Metco para valores de taxa de fluxo de gás de arrasto e corrente utilizada:

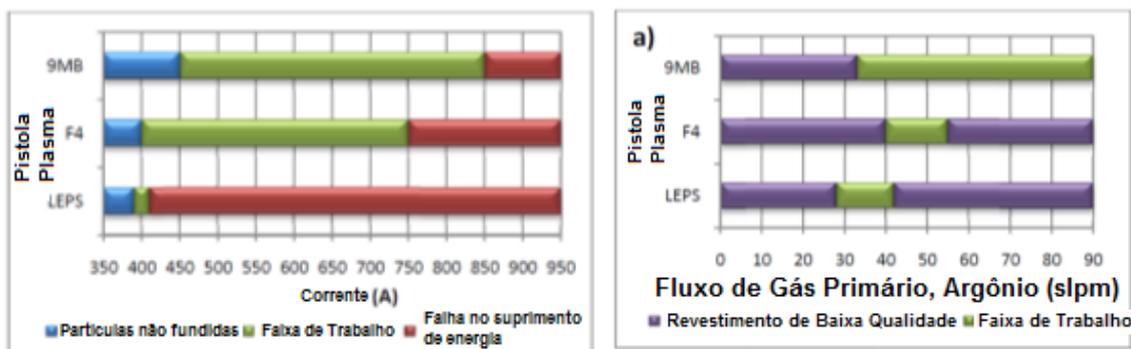


Figura 3.2 Parâmetros ótimos para Plasma Spray Sulzer Metco [54]

Todas os corpos de prova foram submetidos a três ciclos de pistola, mantendo-se a distância fixa para todas.

### 3.3 Análise MEV na Região Recoberta

Análises de imagem utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) para análise da integridade da camada recoberta (morfologia da camada) pré e pós ciclagem mecânica, bem como análise de parâmetros da camada tais como espessura, morfologia, presença ou não de trincas, rugosidade, porosidade e etc. As análises foram feitas na superfície do revestimento e também em corpos de prova de flexão (Padrão ASTM D790) crio

fraturados para análise da seção transversal dos mesmos nas seguintes situações:

- Corpo de prova como moldado;
- Corpo de prova como moldado pós flexão estática;
- Corpo de prova revestido com HA pós flexão estática;
- Corpo de prova revestido com HA pós fadiga;
- Corpo de prova tracionado à 90% da deformação de escoamento;

### **3.4 Difração de Raios-X na Região Recoberta**

A difração de raios-X foi utilizada para avaliação do processo de aspersão plasma utilizado, de forma a determinar se a camada obtida corresponde à necessária e esperada para aplicação como camada osteocondutora. Esta análise é feita comparando-se o espectro de difração de raios-X obtidos com o atual estado da arte levantado na revisão bibliográfica.

### **3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) para Determinação do Efeito do Choque Térmico do Processo de Revestimento Plasma na Cristalinidade do Polímero**

O uso da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) neste estudo se baseou na avaliação do choque térmico à que corpos de prova de PEEK foram expostas durante o processo de revestimento, visando determinar se os níveis de cristalinidade da matriz de PEEK foram alterados. As análises tiveram como foco as camadas superficiais dos corpos de prova, uma vez que estas são as mais suscetíveis à alterações devido à maior exposição tanto ao campo de temperaturas quanto ao impacto mecânico do processo. Em especial as amostras de PEEK revestidas com HA tiveram sua massa retirada logo abaixo da camada de HA, minimizando o risco de partículas de HA interferirem nos resultados. Todas as análises foram realizadas utilizando-se o equipamento DSC Q2000 de fabricação da empresa TA Instruments, nas dependências do

Laboratório de Análises Térmicas da área de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa-UFSCar). As análises foram realizadas em triplicata.

### **3.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) para Avaliação do Impacto do Revestimento com HA nas Propriedades da Matriz de PEEK**

O uso da técnica de análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) neste estudo se baseou na verificação se as tensões térmicas oriundas da aspersão plasma de HA afetaram as propriedades intrínsecas da matriz de PEEK. Tal análise foi feita realizando-se ensaios em CPs pós-ciclagem mecânica e em CPs controle, buscando ser notada alguma alteração nos valores de módulos de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  obtidos, indicando se houve perda na adesão da camada de HA à matriz de PEEK bem como se o processo de aspersão plasma causou alterações no estado de tensão dos corpos de prova avaliados. Os ensaios foram realizados utilizando-se o equipamento de Análise Térmica-Dinâmico-Mecânica DMA Q800, de fabricação da empresa TA Instruments, nas dependências do Laboratório de Análises Térmicas da área de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa-UFSCar). Todos os ensaios foram realizados em triplicata, apresentando-se neste trabalho sempre a curva de valor intermediário. Análise prévia para obtenção da melhor amplitude de deformação possível foi realizada, de forma a maximizar-se a resolução dos resultados.

### **3.7 Análise Estática sob Tração e sob Flexão 3 Pontos e de Fadiga Mecânica em Flexão 3 Pontos para Avaliação do Tratamento nas Propriedades Mecânicas em Fadiga**

Os ensaios mecânicos de tração em carregamento estático foram realizados no equipamento de ensaios universal Brasvalvulas modelo BMED 300 nas dependências da Osteomed Indústria e Comércio de Implantes LTDA. Os

ensaios de flexão tanto em carregamento estático quanto em modo dinâmico (fadiga) foram realizados no equipamento de ensaios universal Bionix de fabricação da empresa britânica MTS, realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos da área de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa-UFSCar).



Figura 3.3 Equipamentos Universais de Ensaios Mecânicos Utilizados

O ensaio de tração foi realizado em corpos de prova de PEEK com revestimento e sem revestimento de HA de acordo com a norma ASTM D638 [50] de forma a avaliar inicialmente o impacto da presença da camada de HA na resistência mecânica sob tração, tal como realizado por Vedova et al.[32]. O ensaio de tração estático para os corpos de prova de PEEK é encerrado após a fratura do corpo de prova, fato que não ocorre no ensaio de flexão, uma vez que o corpo de prova deforma e não há o rompimento. Desta forma, ao se realizar o ensaio estático de tração é possível a análise do impacto do processo de revestimento tanto nas propriedades de resistência a tração quanto na resiliência e tenacidade à fratura.

Os ensaios estáticos e dinâmicos em flexão foram realizados com dispositivo de ensaio de 3 pontos, sendo 2 pontos de apoio e um ponto de aplicação de carregamento. O ensaio estático realizado seguiu os procedimentos recomendados pela norma ASTM D790 [51] com os ensaios dinâmicos seguindo conforme a norma ASTM D7774-12 [52].

A metodologia escolhida para avaliação dinâmica em solicitação sob flexão baseou-se no princípio de que esta é a solicitação mais crítica tanto para análise da camada de HA, uma vez que a tensão para falha na fibra externa é maximizada neste tipo de solicitação, bem como nos implantes cirúrgicos em uso, uma vez que as solicitações mecânicas as quais estes estão sujeitos são eminentemente na forma de tensões flexo-compressivas.

Inicialmente, realizou-se o ensaio estático de flexão para determinação da deformação de escoamento, para em seguida aplicar-se frações percentuais desta deformação para realização do ensaio de fadiga no modo de deformação controlada, onde a deformação aplicada ao corpo de prova permanece constante, observando-se a relaxação de tensão, manifestação da viscoelasticidade não linear dos materiais poliméricos. Tal metodologia foi utilizada para o material pré tratamento e pós tratamento, de modo a propiciar a análise comparativa. O ensaio foi realizado à uma frequência de 5Hz até a obtenção de 1.000.000 (um milhão) de ciclos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos segundo a metodologia experimental descrita no capítulo anterior e as discussões serão elaboradas buscando avaliar a influência do tratamento de aspersão plasma de HA nas propriedades mecânicas na resina de PEEK, em linha com os objetivos desta dissertação de mestrado fundamentada na teoria e revisão bibliográfica.

### 4.1 Análise de PEEK Revestido com HA por Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de imagem via microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para análise de aspectos da deposição obtida. Amostras pós tratamento de aspersão plasma foram analisadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) em Belo Horizonte-MG.

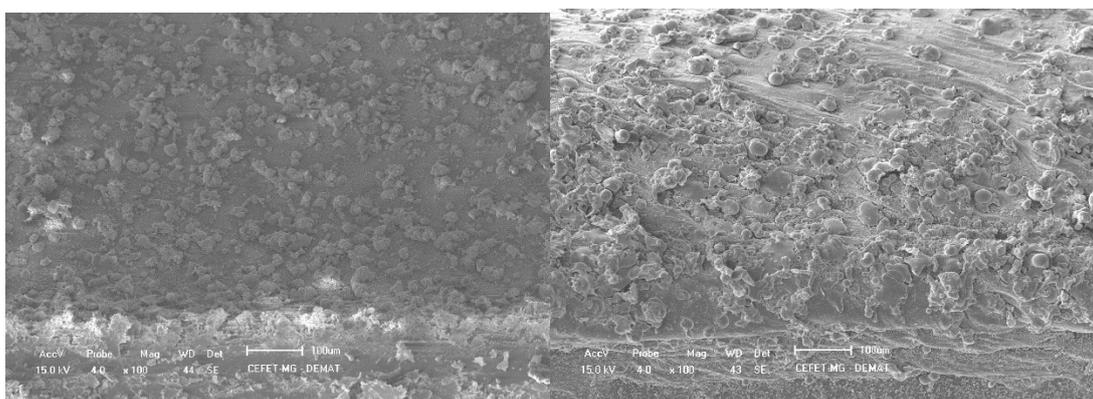


Figura 4.1 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita via aspersão plasma (não fadigado) – Escala 100 µm.

Nota-se nas imagens que o revestimento obtido apresenta boa homogeneidade, com baixa presença de trincas e boa dispersão das partículas.

Tal morfologia é similar a apresentada por Robotti et al[25] como morfologia típica de PEEK recoberto com HA, tal como visualizado na Figura 4.2 abaixo:

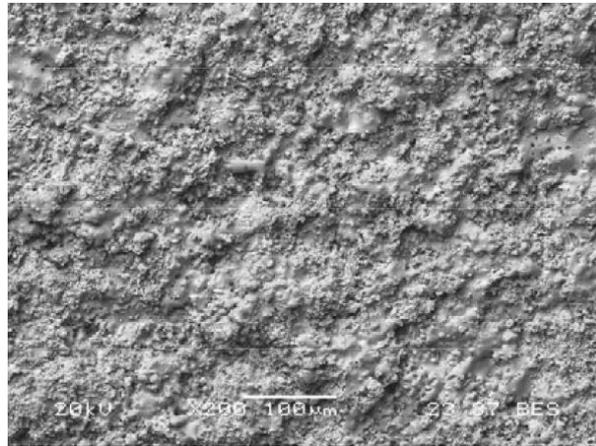


Figura 4.2 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita – Morfologia Típica (Escala 100 µm) [32].

Analisando-se a morfologia das partículas nas micrografias com maior magnificação (10 µm), nota-se que como observado na fundamentação teórica, as partículas, de perfil circular, apresentaram fusão de suas extremidades, mantendo-se o centro sólido. A Figura 4.3 abaixo apresenta o resultado obtido nas amostras objeto deste estudo com morfologia de partículas apresentadas por Robotti, P et al.

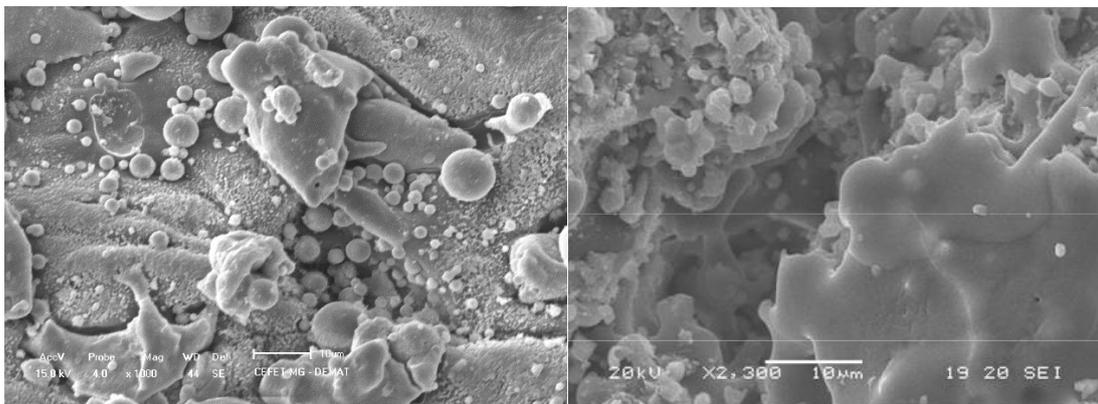


Figura 4.3 Análise MEV de camada superficial de corpo de prova de PEEK recoberto com Hidroxiapatita (a) Amostra Recoberta (b) [25]

Como detalhado na metodologia, afim de se analisar o impacto da solicitação mecânica na adesão da camada de revestimento, diversas amostras solicitadas e não solicitadas mecanicamente foram desenvolvidas.

Analisando-se a superfície amostra como moldada, nota-se uma criofatura de caráter essencialmente frágil em seu núcleo com leve deformação plástica nas zonas de superfície, conforme pode ser visualizado na Figura 6.4.

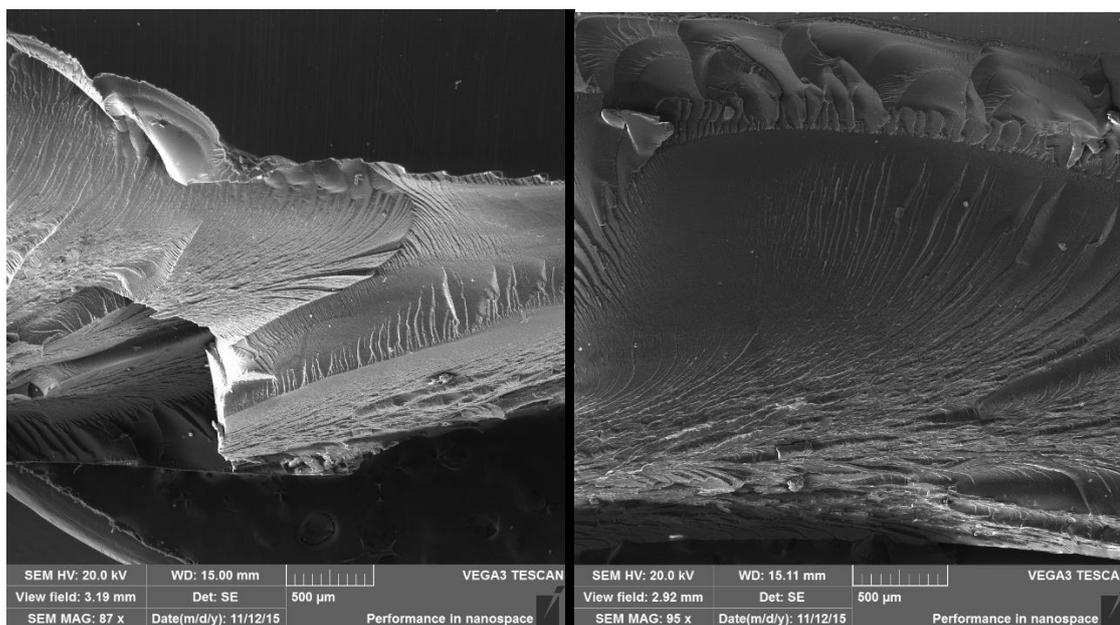


Figura 4.4 Análise MEV de superfície criofaturada em corpo de prova de PEEK como moldado – Escala de 500 µm.

Já a amostra submetida à carregamento de flexão em modo estático até o escoamento mostra uma clara mudança no perfil de criofatura, com uma maior presença de zonas deformadas plasticamente, conforme visualizado na figura 6.5

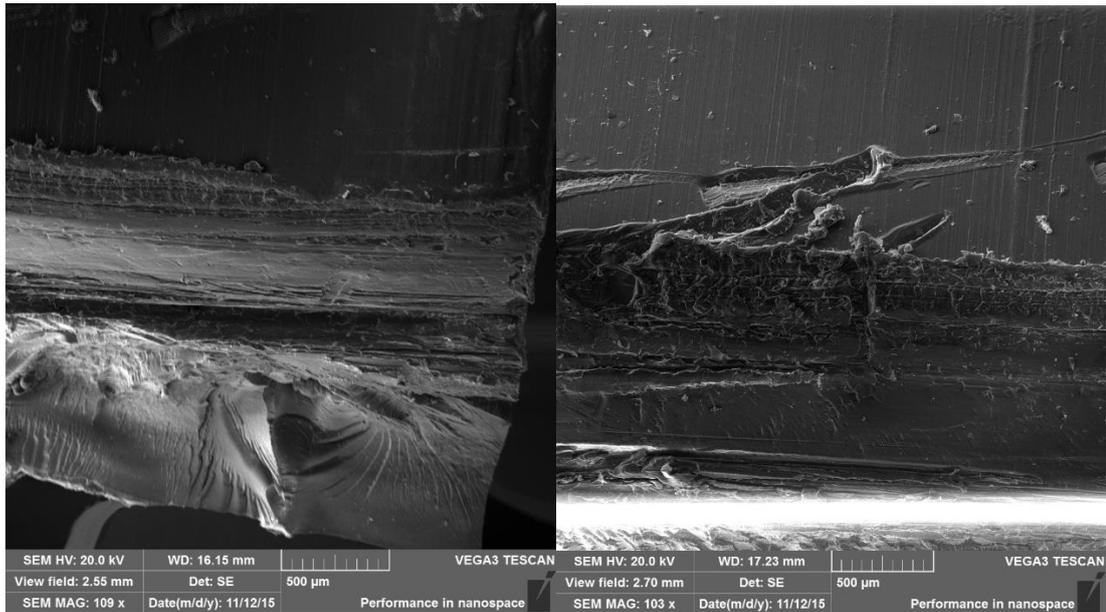


Figura 4.5 Análise MEV de criofratura de corpo de prova de PEEK fletido estaticamente

Tal perfil se mostra ainda mais acentuado na amostra submetida ao ensaio de fadiga, tanto para a amostra recoberta quanto para a amostra como moldada, demonstrando que os níveis de deformação utilizados no ensaio de fadiga provocaram a deformação plástica do núcleo do corpo de prova.

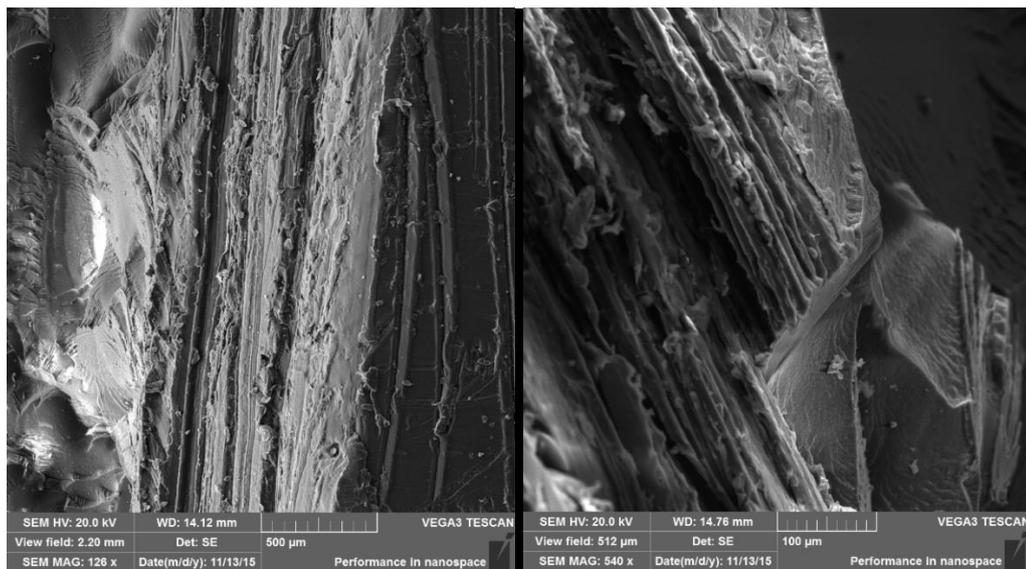


Figura 4.6 Análise MEV de criofratura de corpo de prova de PEEK submetido à fadiga em flexão (a) Não Revestido – Escala de 500 µm e (b) Revestido – Escala de 100 µm.

A amostra submetida a 90% da resistência ao escoamento em tração demonstra que a camada permaneceu bem aderida a superfície do PEEK mesmo após alto nível de deformação estática, não apresentando descolamento conforme pode ser visto comparando-se as Figuras 4.7 abaixo com a Figura 4.1.

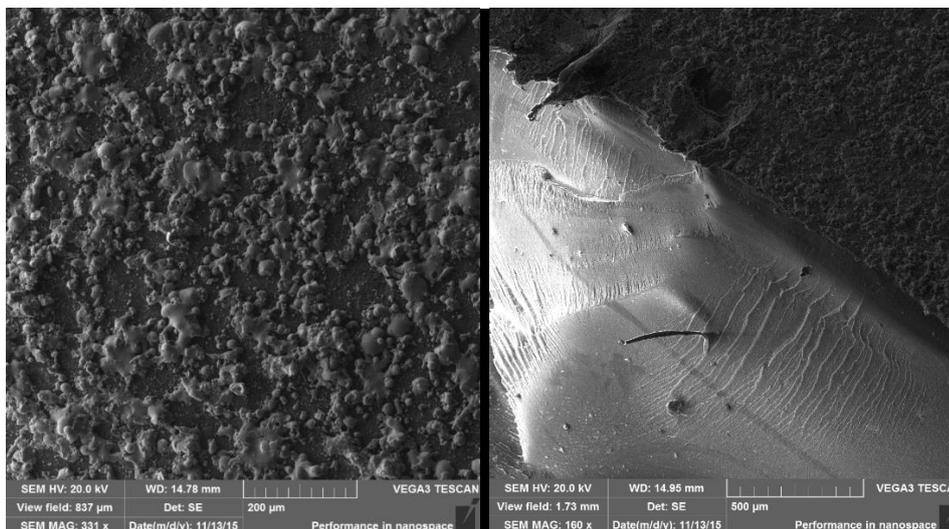


Figura 4.7 Análise MEV de superfície e de criofratura de corpo de prova de PEEK submetido à tração estática à 90% da tensão de escoamento (a) Superfície – Escala de 200 μm e (b) Criofratura– Escala de 500 μm.

As análises MEV demonstraram que os parâmetros utilizados para a realização do revestimento forneceram uma camada com boa adesão frente às solicitações mecânicas realizadas neste trabalho, o que pode ser confirmado com a análise do corpo de prova submetido a solicitação de tração (Figura 4.7). Ademais, também demonstram que os altos níveis de deformação utilizados neste trabalho contribuíram para a obtenção de deformação plástica no núcleo dos corpos de prova submetidos à flexão (Figuras 4.5 e 4.6), contrastando com o perfil de falha essencialmente frágil observado nos corpos de prova como moldados (Figura 4.4) e submetido a tração (Figura 4.7). Não foi possível notar, pelas imagens MEV, impacto do revestimento nos perfis de falha em criofratura.

## 4.2 Difração de Raios-X

Análise de difração de raios-X foi realizada na superfície da amostra recoberta para verificação da cristalinidade obtida pós aspensão plasma, de modo a confirmar a qualidade do revestimento obtido.

A ASTM (American Society for Testing and Materials) utiliza como método para cálculo de cristalinidade os picos na faixa de ângulo  $2\theta$  de  $25^\circ$  à  $35^\circ$ , calculando-se a razão entre a área sob a curva de DRX para o pó em relação à amostra pós-aspensão [44].

A análise foi realizada nas dependências do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). O resultado é apresentado na Figura 4.8 abaixo:

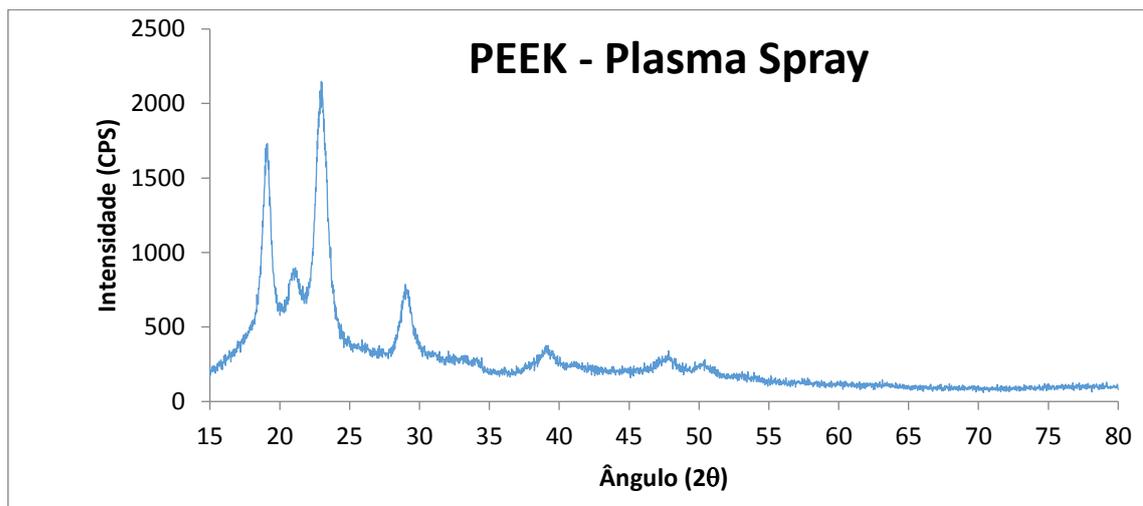


Figura 4.8 Gráfico – Difração de Raios-X em corpo de prova moldado de PEEK recoberto com HA via aspensão Plasma

Almasi, D. et al [42] realizaram análise de difração de raios-x em PEEK. A figura abaixo, retirada deste trabalho, demonstra um espectro padrão de difração de raios-X para PEEK, em cor vermelha:

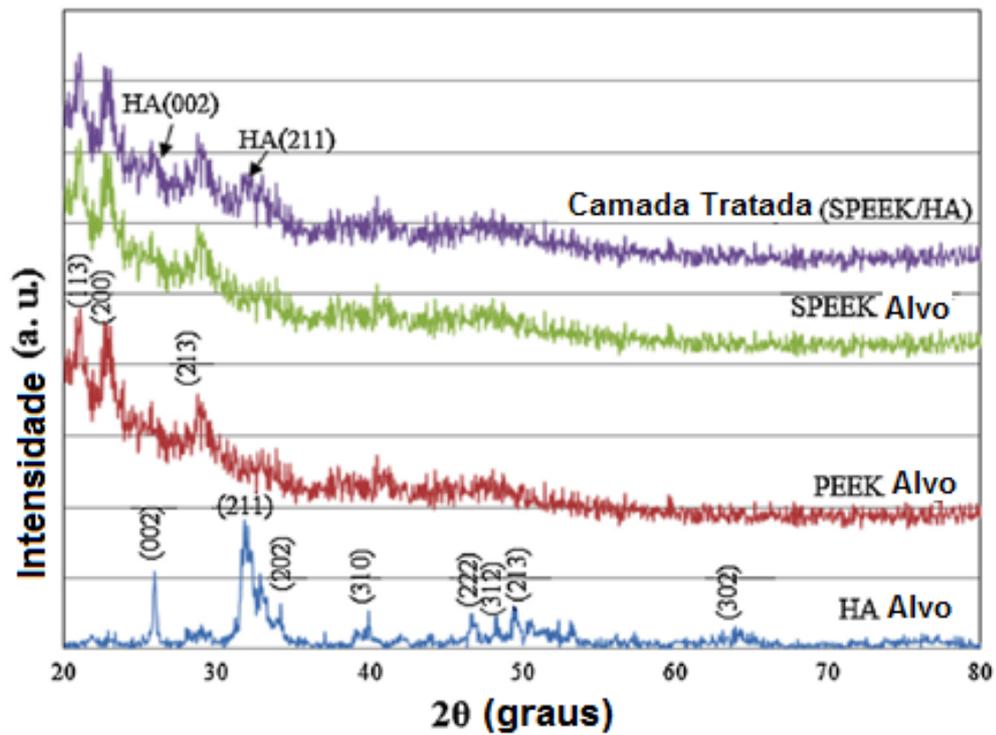


Figura 4.9 Espectros de difração de Raios-X para HA, PEEK e PEEK com tratamento [42]

Hahn et al [43] avaliaram via difração de raios-X o espectro obtido pós revestimento de PEEK com HA, e apresentaram a Figura 4.10 a seguir:

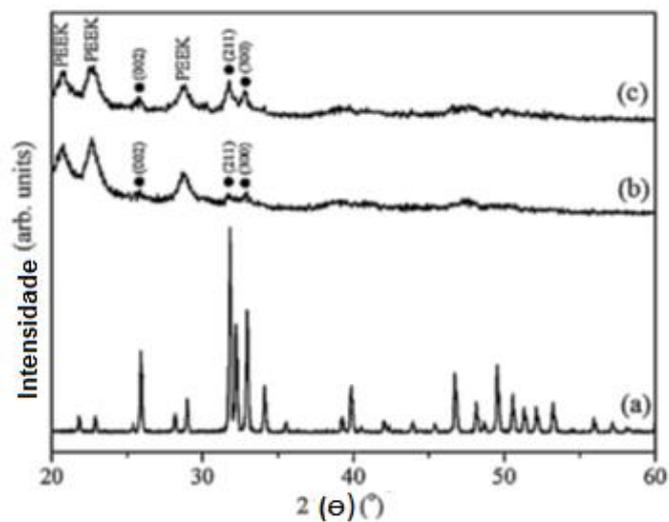


Figura 4.10 Espectros padrão de difração de Raios-X para a)HA, b) PEEK como depositado, c) PEEK com HA depositada e recozida

Nota-se no corpo de prova de PEEK revestido com HA neste trabalho a presença dos grupos (002), (300) e de forma mais destacada o grupo (211). Tais grupos estão destacados na Figura 4.11 abaixo:

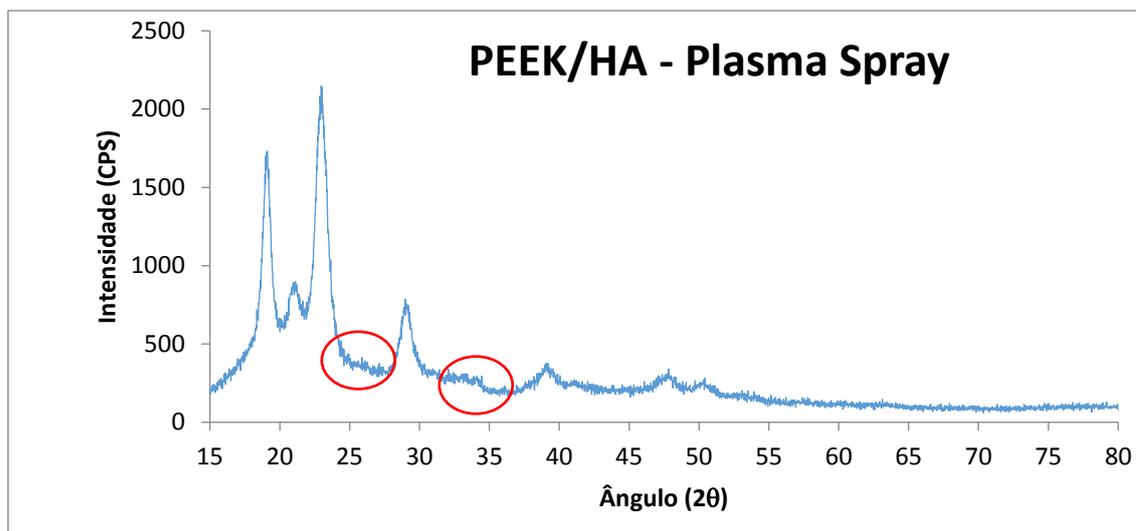


Figura 4.11 Espectro de difração de raios-X em corpo de prova de PEEK recoberta com HA via aspersão plasma – Detalhamento dos picos referentes a HA.

Portanto, é possível observar que o corpo de prova revestido apresentou padrão similar ao encontrado na literatura para PEEK revestido. Na região dos picos referentes a hidroxiapatita, há um halo amorfo seguido de pequenos picos, o que indica um percentual de fase cristalina, qualitativamente, da ordem de 30 à 45%.

### 4.3 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

A fim de identificar se houve mudança nas propriedades dos corpos de prova pós revestimento HA, com alterações distintas para os corpos de prova revestidos com HA e os apenas submetidos ao choque térmico do processo de aspersão plasma, análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada, afim de quantificar uma possível alteração na cristalinidade da superfície das

peças submetidas ao processo de aspersão plasma. As seguintes condições foram avaliadas:

- 1) Corpos de Prova de PEEK padrão como moldados;
- 2) Corpos de Prova de PEEK submetidos à aspersão plasma com partículas de HA – Lado exposto e Lado oposto;
- 3) Corpos de Prova de PEEK submetidos ao choque térmico via processo de aspersão plasma – Lado exposto;

Todas as amostras foram retiradas das superfícies dos corpos de prova, buscando aumentar a percepção de alteração pela técnica de caracterização. Como condições de ensaio, foi utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C/min, e apenas a curva de aquecimento foi realizada, uma vez que o foco do trabalho visa determinar o impacto do histórico térmico de processamento do corpo de prova e não as propriedades intrínsecas do material. A entalpia padrão de fusão de PEEK 100% cristalino, conforme reportado por Blundell e Osborn [49], é de 130 J/g.

Inicialmente, ensaiou-se amostras retiradas da superfície de corpo de Prova de PEEK como moldado, de forma a avaliar a qualidade e adequabilidade dos parâmetros de moldagem utilizados na injeção dos corpos de prova, obtendo-se o seguinte termograma apresentado na Figura 6.12:

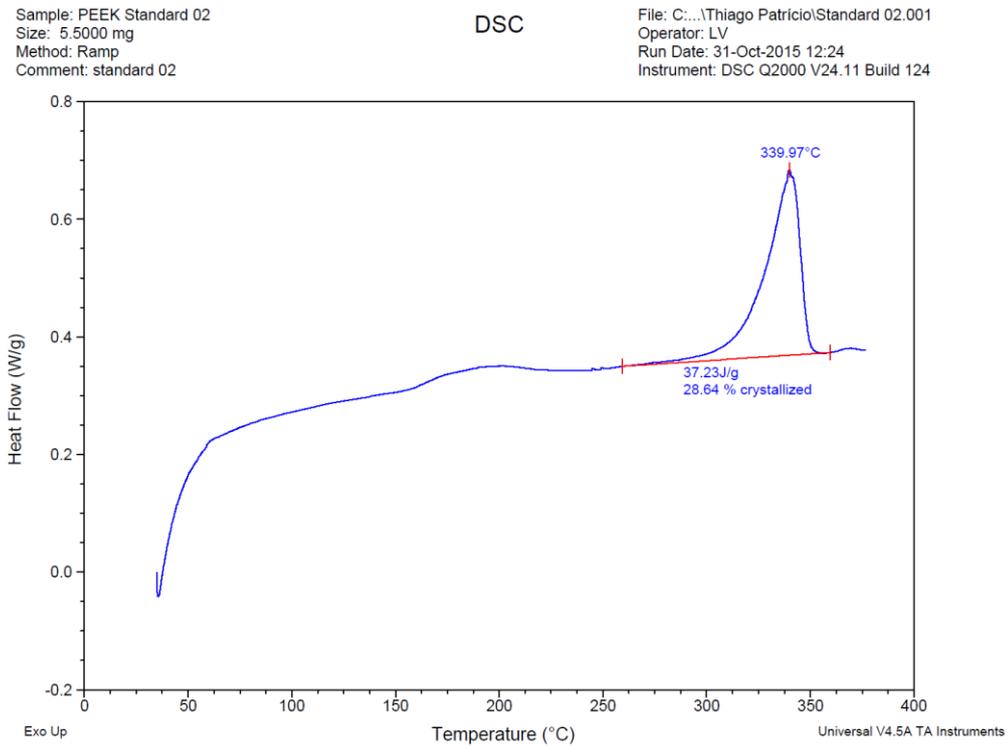


Figura 4.12 Curva DSC para Corpo de prova de PEEK como moldado

Da análise, depreende-se o valor de cristalinidade de 28,6 % para o PEEK como moldado. Tal valor é consonante com o reportado na literatura e levantado na revisão bibliográfica para peças de PEEK moldadas por injeção [3, 8]. Em seguida, avaliou-se o corpo de prova revestido com HA (superfície exposta ao tratamento e oposta ao tratamento), obtendo-se o seguinte termograma apresentado na Figura 4.13:

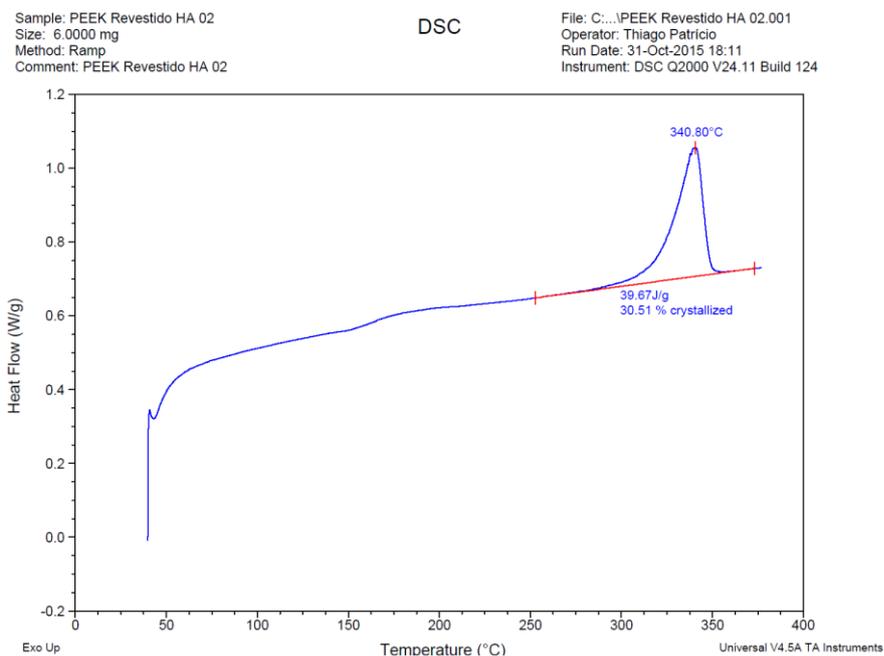


Figura 4.13 Curva DSC para Corpo de Prova Revestido com HA – Lado Exposto ao tratamento

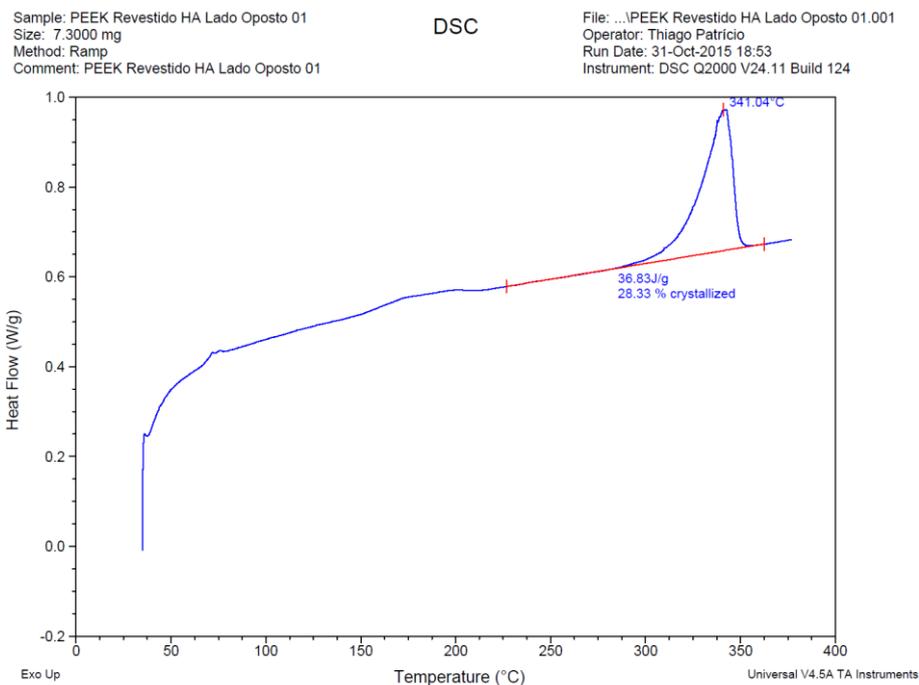


Figura 4.14 Curva DSC para Corpo de Prova Revestido com HA – Lado Oposto ao tratamento

Nota-se uma diferença absoluta de aproximadamente 2 % no nível de cristalinidade entre a pele exposta ao processo de aspersão plasma com HA em comparação ao lado não-exposto. Tal fato, ainda que sutil, indica uma alteração de nível de cristalinidade oriunda do processo de aspersão plasma.

Em seguida, realizou-se a análise no corpo de prova de PEEK apenas submetido ao processo de choque térmico oriundo do processo de aspersão plasma, o qual apresentou o seguinte resultado:

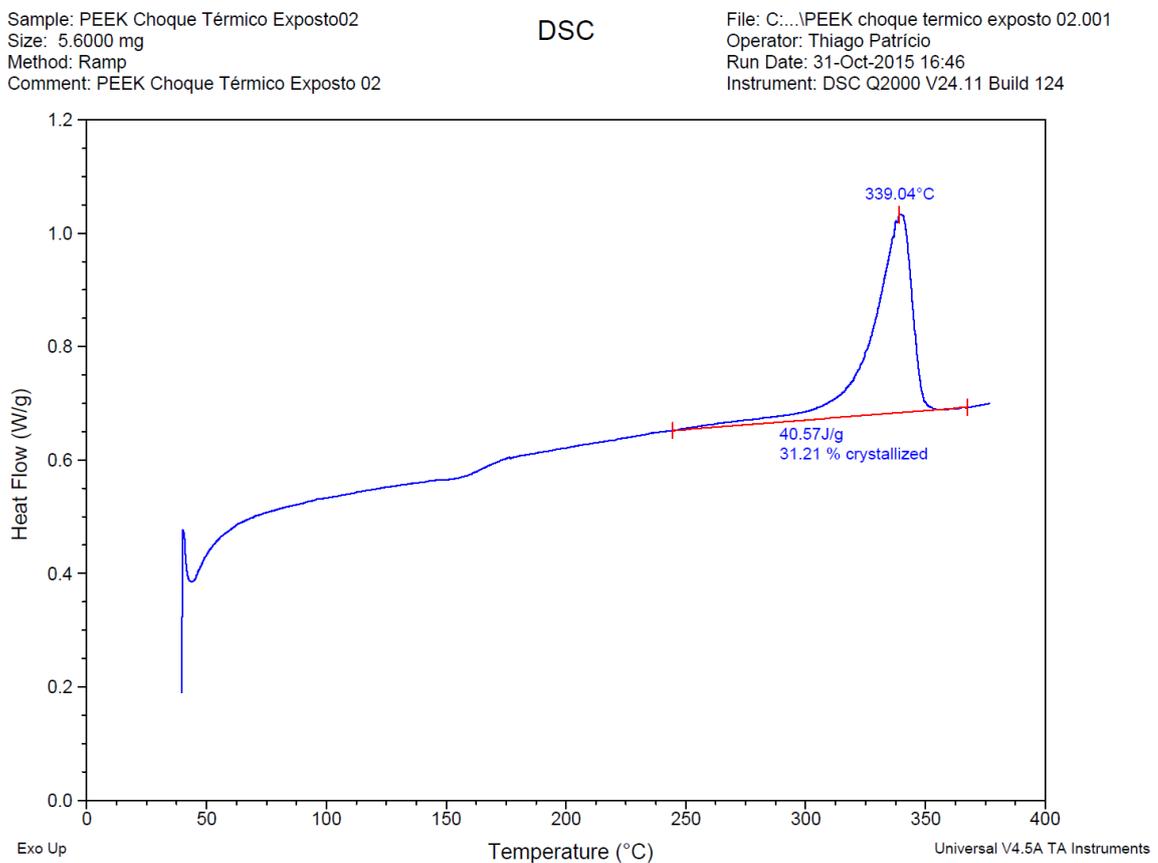


Figura 4.15 Curva DSC para Corpo de Prova submetido ao choque térmico—Lado Exposto ao tratamento

A Tabela 4.1 a seguir apresenta os dados obtidos para temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e nível de cristalinidade (%):

Tabela 4.1 Temperatura de Fusão Cristalina (Tm) e Nível de Cristalinidade (%) para amostras de PEEK.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de Fusão Cristalina (Tm) - °C</b>	<b>Nível de Cristalinidade (%)</b>
<b>Como moldada</b>	340	28,6
<b>Revestida HA – Lado Exposto ao Tratamento</b>	341	30,5
<b>Revestida HA – Lado Oposto ao Tratamento</b>	342	28,3
<b>Choque Térmico - Exposto</b>	339	31,2

Nota-se que as amostras retiradas das camadas expostas ao processo de aspersão plasma apresentaram leve incremento em seu nível de cristalinidade, da ordem de 2% em termos absolutos e 10% em termos relativos. Ademais, o resultado de nível de cristalinidade para amostra apenas submetidas ao choque térmico do processo de aspersão plasma foi levemente superior ao nível de cristalinidade da amostra revestida com HA, o que indica que não houve interferência de possíveis partículas de HA nas amostras retiradas destas com a metodologia utilizada neste trabalho, minimizando a necessidade da realização de ensaio de análise termogravimétrica (TGA).

#### **4.4 Comportamento Mecânico através de Ensaio de Curta Duração**

Inicialmente, ensaiaram-se 5 corpos de prova como moldados para levantamento das propriedades de tração da resina de PEEK como moldado. A figura 4.16 abaixo apresenta a curva tensão-deformação para as 5 amostras avaliadas:

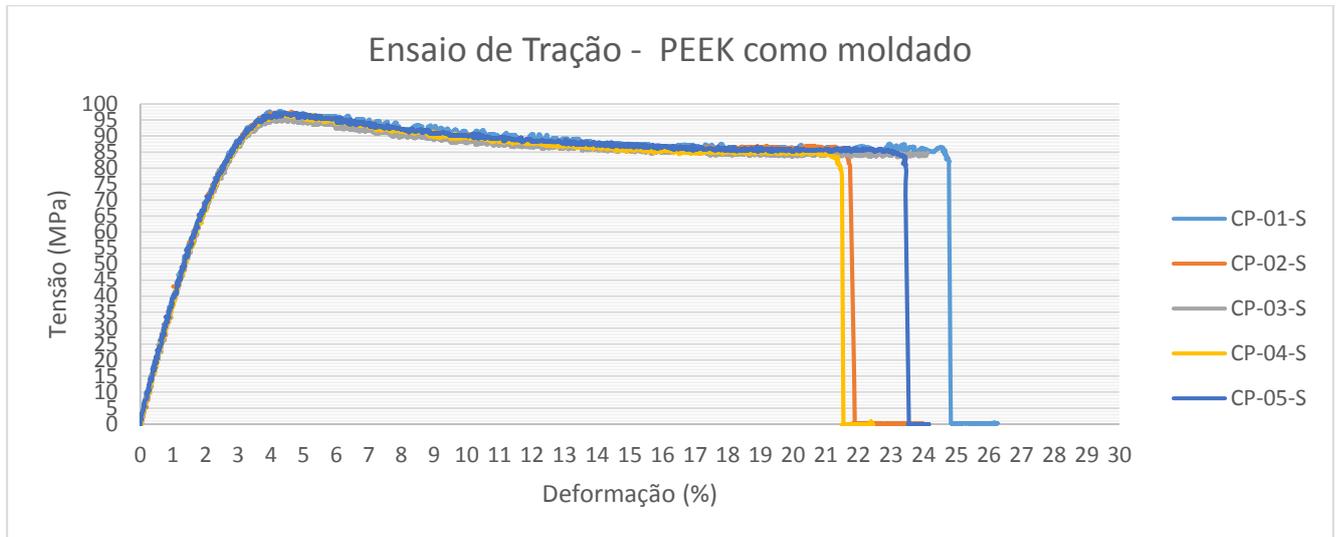


Figura 4.16 Curva Tensão-Deformação para corpos de prova de PEEK como moldado

Tabela 4.2 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova como moldados

	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)	Módulo (GPa)
<b>Média</b>	<b>95,05</b>	<b>3,78</b>	<b>97,08</b>	<b>24,29</b>	<b>3,4</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,98</b>	<b>0,15</b>	<b>0,80</b>	<b>1,57</b>	<b>0,08</b>

Das análises, depreende-se um valor de tensão de escoamento da ordem de 95 MPa, a qual se encontra em consonância com os dados apresentados por Vedova, S et al [32], a qual reportou um valor da ordem de 92 MPa, bem como com a norma ASTM F2026 [53] a qual define como valor mínimo de tensão de escoamento em tração o valor de 90 MPa, o que mais uma vez, demonstra que o processo de moldagem por injeção realizado foi eficaz.

O mesmo ensaio foi realizado para 3 amostras revestidas com HA, obtendo-se o seguinte resultado:

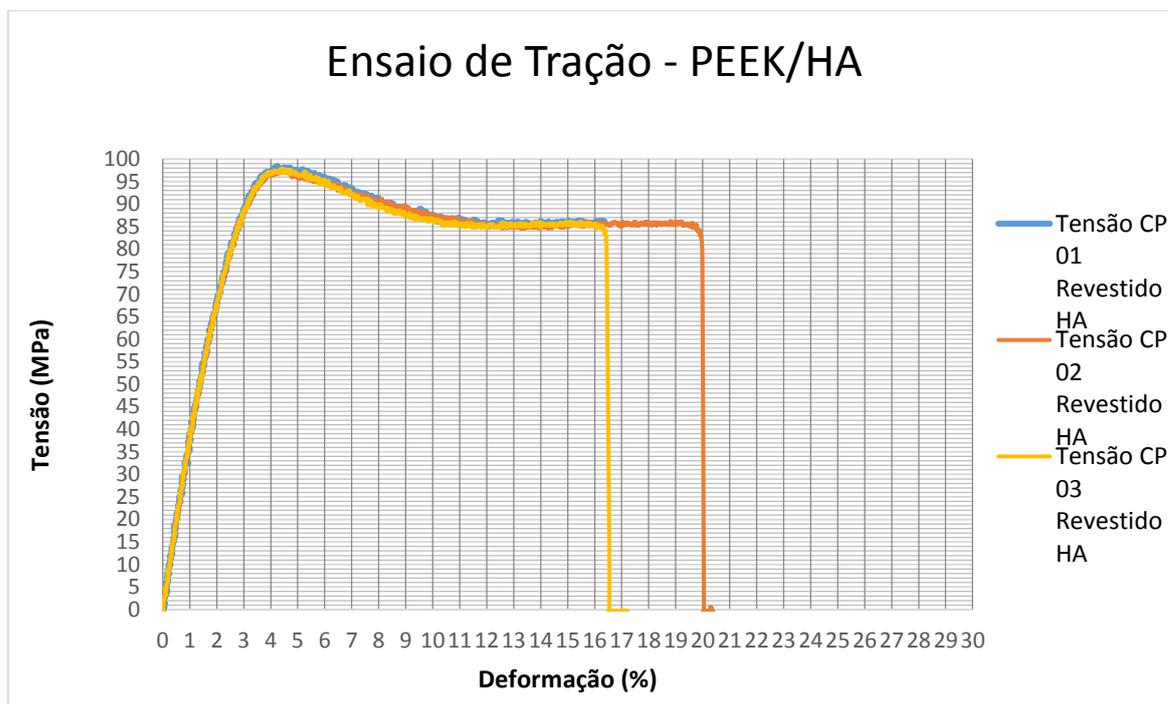


Figura 4.17 Curva Tensão-Deformação em tração para corpos de prova de PEEK revestidos com HÁ

Tabela 4.3 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova Revestidos

	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)	Módulo (GPa)
<b>Média</b>	<b>92,71</b>	<b>3,38</b>	<b>97,81</b>	<b>18,05</b>	<b>3,4</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,61</b>	<b>0,02</b>	<b>0,59</b>	<b>1,76</b>	<b>0,12</b>

Nota-se que os valores de tensão de escoamento e módulo elástico apresentaram leve queda. Tal comportamento demonstra que o processo induziu tensões térmicas na superfície, causando tal redução. Este tipo de ensaio, de tração, é muito mais suscetível a característica do núcleo (*bulk*) dos corpos de prova. Entretanto, nota-se uma queda na deformação de ruptura e,

por consequência, diminuição da ductilidade da amostra. Isto se deve, preponderantemente, à presença da camada de HA, a qual facilita a iniciação e propagação de trincas por se portar como um defeito superficial, bem como o aumento de cristalinidade superficial das amostras submetidas ao tratamento devido ao choque térmico. Analisando-se as amostras nas zonas de quebra, nota-se a diferença no mecanismo de ruptura dos corpos de prova. As figuras 4.18 e 4.19 apresentam os corpos de prova antes e após os ensaios:

É possível notar, através das figuras, a diferença na coloração do núcleo bulk das peças, bem como o caminho da trinca. A trinca presente no CP como moldado é bem mais irregular, apresentando maior caminho, o que indica uma maior ductilidade quando comparada ao corpo de prova revestido, o qual apresenta uma trinca praticamente reta, de perfil eminentemente frágil, o que indica que o processo de aspersão pode impactar negativamente na resistência mecânica em termos de tenacidade a fratura.

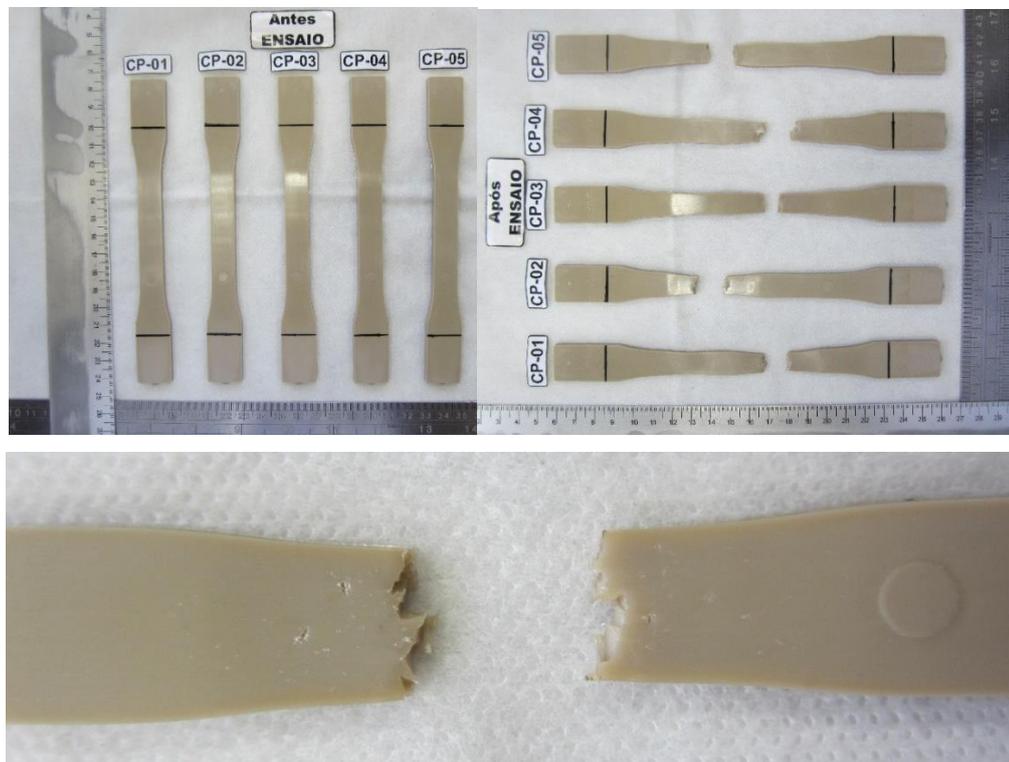


Figura 4.18 Corpos de Prova de PEEK como moldado antes e depois de ensaio de tração, com detalhe da zona de ruptura.

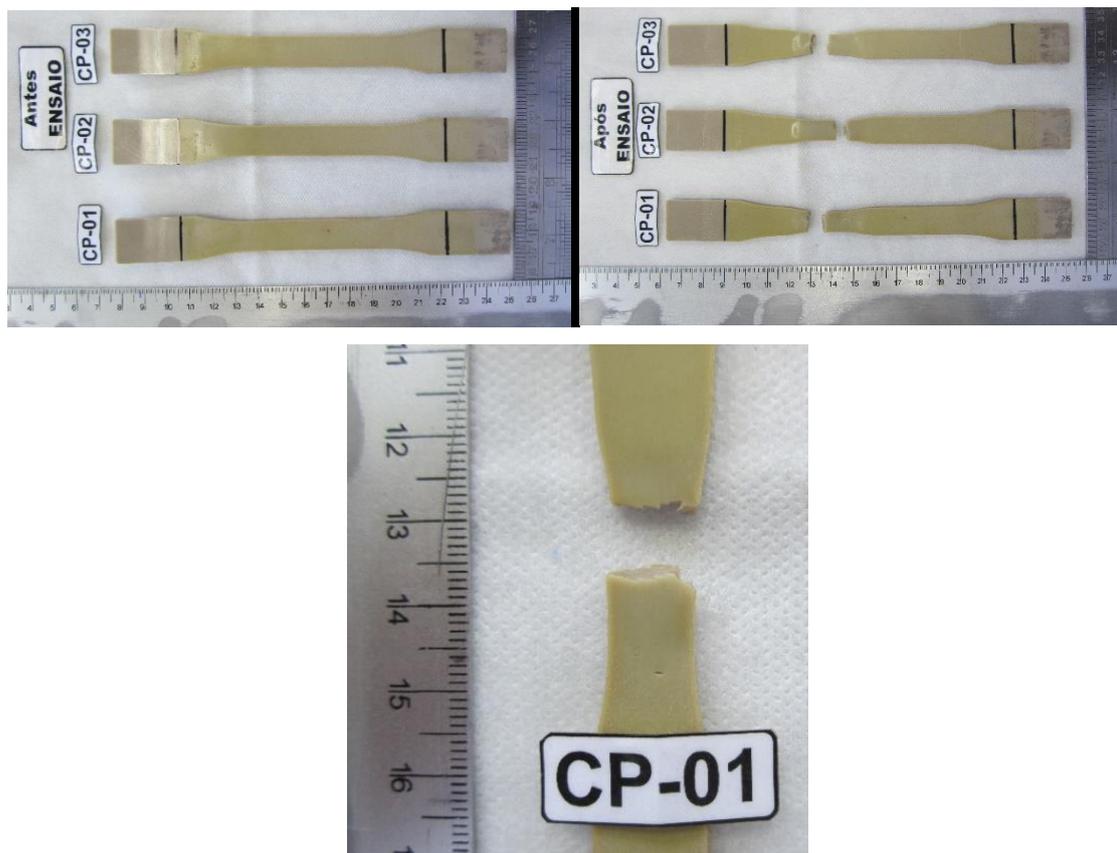


Figura 4.19 Corpos de Prova de PEEK revestido com HA antes e depois de ensaio de tração, com detalhe da zona de ruptura.

Estaticamente, também se ensaiou em flexão 3 pontos corpo de prova de PEEK moldado por injeção, a fim de se levantar a curva tensão-deformação padrão, a qual apresentou o seguinte resultado, Figura 4.20:

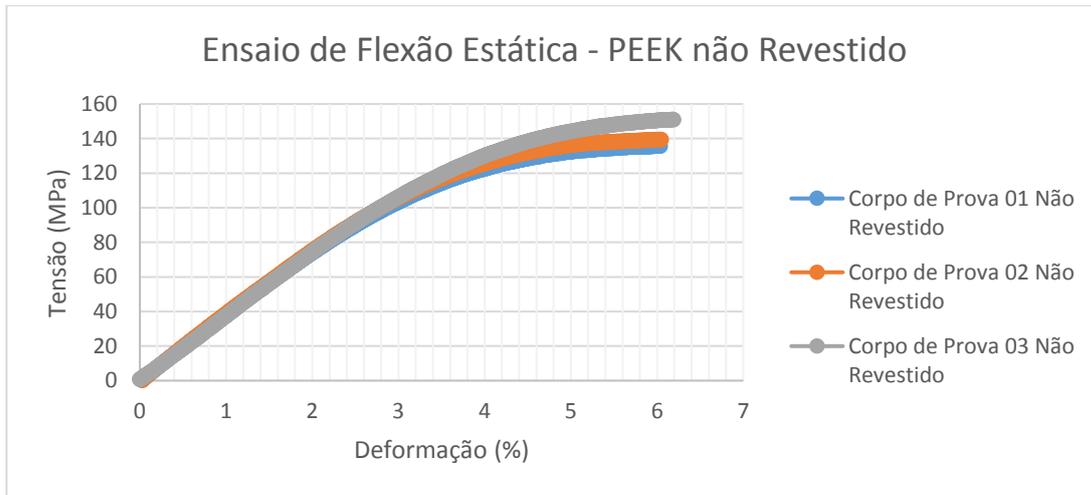


Figura 4.20 Curva Tensão-Deformação em flexão estática para corpos de prova de PEEK como moldados

Tabela 4.4 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova como moldados

	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação de Escoamento (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (GPa)
Média	127,36	4,00	138,99	3,5
Desvio Padrão	1,82	0,06	4,91	0,06

A resistência à flexão obtida para 5% de deformação (conforme determina a norma de referência) foi de 139,0 MPa. Em seguida, traçou-se reta paralela à 0,2% à parte elástica da curva tensão-deformação para obtenção a tensão de escoamento. Aproximando-se a equação da reta paralela a 0,2% de deslocamento à equação de tendência polinomial de segunda ordem para determinação da intersecção entre as mesmas, obtêm-se o valor de tensão de escoamento de valor 127,4 MPa, com uma deformação de escoamento correspondente de 4 %.

Já em relação aos corpos de prova revestidos, os seguintes resultados foram obtidos, Figura 4.21:

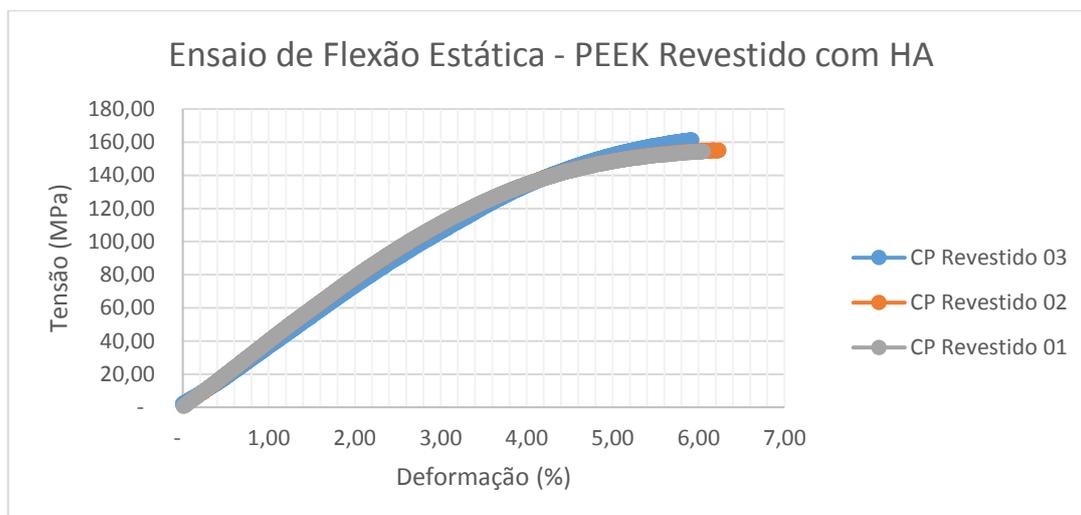


Figura 4.21 Curva Tensão-Deformação em flexão estática para corpos de prova de PEEK revestidos com HA

Tabela 4.5 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova Revestidos

	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação de Escoamento (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (GPa)
Média	138,21	4,06	151,30	3,6
Desvio Padrão	4,24	0,059	0,75	0,06

Neste caso, nota-se um incremento na resistência à flexão (151 MPa) e na tensão de escoamento obtida (138 MPa). Portanto, diferentemente do ensaio de tração onde as diferenças obtidas foram sutis, no ensaio de flexão nota-se uma disparidade tanto na tensão de escoamento quanto em relação à resistência à flexão, onde as amostras revestidas apresentam um comportamento de maior rigidez. Isto se deve ao fato de, neste ensaio, a superfície externa do corpo de prova revestido estar sendo solicitada, onde neste caso, sua maior cristalinidade em conjunto com a presença física da camada de HA proporcionam um incremento nos níveis de tensão observados.

Os valores obtidos nos ensaios de flexão encontram-se em consonância com os obtidos em literatura, como os apresentados por Beauvais et al [48], que demonstra que em flexão os incrementos nas tensões são mais perceptíveis que em tração. Também demonstram a elevada queda da deformação de ruptura em tração visualizada neste trabalho.

	PEEK	PEEK / HA	Método de Ensaio
Resistência à Tração	94 MPa	92 MPa	ISO 527
Alongamento Ruptura	32%	15%	ISO 527
Resistência ao Impacto Izod Entalhado	7.8 KJ/m <sup>2</sup>	8.2 KJ/m <sup>2</sup>	ISO 180
Módulo em Flexão	3.7 GPa	4.4 GPa	ISO 178
Resistência à Flexão	151 MPa	169 MPa	ISO 178

Figura 4.22 Valores típicos de propriedades mecânicas de PEEK revestido e não-revestido [48]

#### 4.5 Comportamento Mecânico de Longa Duração no Ensaio de Fadiga sob Flexão

De posse do valor de deslocamento de escoamento, aplicou-se uma fração percentual (85% de deformação de escoamento) para aplicação de 1.000.000 de ciclos com deformação controlada na forma de onda senoidal, oscilando-se a um máximo de 90% e mínimo de 80% de deformação, a fim de se avaliar a resposta do material em solicitações dinâmicas. Portanto, os parâmetros de ensaio podem ser sintetizados da seguinte forma:

Tabela 4.6 Parâmetros do Ensaio de Fadiga

Tipo de Onda	Senoidal
Modo de ensaio	Deformação Controlada
Nível de Deformação	85 % da deformação de escoamento (± 5 %)
Frequência de Ensaio	5 Hz
Critério de Interrupção do Ensaio	Falha ou 1.000.000 de ciclos

Conforme definido na metodologia, as seguintes condições foram avaliadas:

- Corpos de Prova de PEEK como moldados;
- Corpos de Prova de PEEK submetidos ao choque térmico;
- Corpos de Prova de PEEK revestidos com HA;

Ainda que um nível elevado de deformação tenha sido utilizado (85%), todas as amostras atingiram o valor definido de 1.000.000 de ciclos sem falha. Entretanto, níveis distintos de carregamento e comportamento de relaxação de tensão foram observados. A figura 4.23 abaixo apresenta um gráfico comparativo do tipo S-N (Tensão/Número de Ciclos) para as três condições avaliadas. As equações apresentadas são as de ajuste pelo método dos mínimos quadrados considerando-se uma aproximação logarítmica, na ordem de apresentação dos resultados.

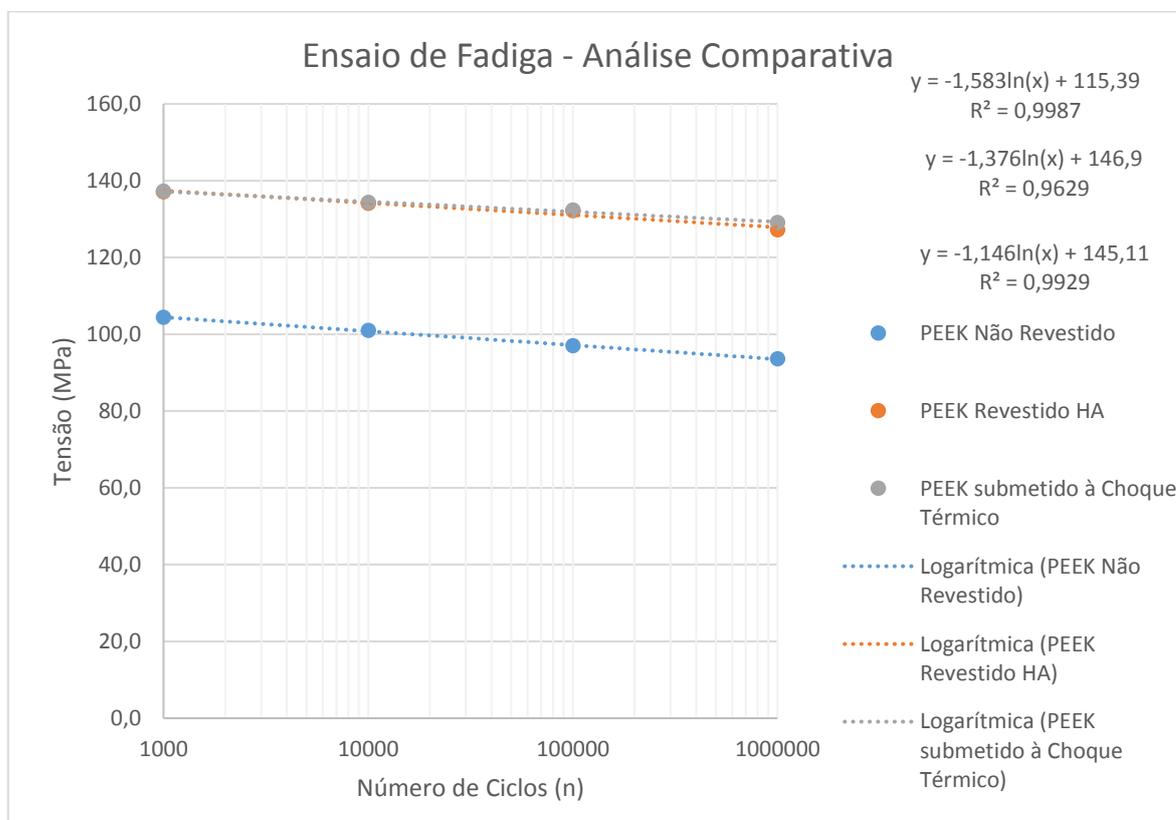


Figura 4.23 Curvas S-N para corpos de prova de PEEK como moldados

Tabela 4.7 Resultados do Ensaio de Fadiga – Tensão Máxima Média

Número de Ciclos (n)	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	% de Redução (10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup> ciclos)	Taxa de Relaxação
Tensão Máxima Média (MPa) – Como Moldado	104,4	101,0	97,0	93,6	10,4	-1,583 ln(x)
Tensão Máxima Média (MPa) – Revestido HA	137,1	134,1	132,2	127,2	7,2	-1,376 ln(x)
Tensão Máxima Média (MPa) – Choque Térmico	137,2	134,3	132,3	129,1	5,9	-1,146 ln(x)

Em relação aos níveis de tensão obtidos, nota-se que tanto a amostra revestida com HA quanto a amostra submetida ao choque térmico apresentaram níveis de tensão mais elevados que a amostra como moldada. Entretanto, não foi possível notar diferenças nos níveis de tensão entre as amostras revestidas com HA e as submetidas apenas ao choque térmico do processo de aspersão plasma. Isto demonstra que os efeitos de aumento da cristalinidade nas fibras externas em conjunto com o efeito de *strain hardening* (corroborados pelos resultados prévios de DSC e DMTA) se sobrepuseram a própria presença da

camada de HA de alto módulo aderida à superfície do PEEK. Ademais, em ambas as condições (condição revestida e condição de choque térmico) as tensões residuais foram elevadas, o que também elevou o nível de tensão necessário para obtenção da deformação estipulada para o ensaio.

Analisando-se o perfil de relaxação de tensão, a mesma, tanto em termos de percentual de redução quanto em taxa de perda, foi maior para a amostra não revestida. Novamente, o efeito de cristalinidade maior da fibra externa em conjunto com o efeito de *strain hardening* propiciou um menor percentual de relaxação de tensão quando comparadas com as amostras revestidas com HA e submetidas ao choque térmico do processo de aspensão plasma devido ao fibrilamento e ordenamento da fase amorfa no estado elástico-vítreo, como determinado com detalhes via análise DMTA realizadas. Nota-se uma grande semelhança no perfil de relaxação de tensão para as amostras revestidas com HA e as apenas submetidas ao processo de choque térmico, corroborando os efeitos antes mencionados. Entretanto, há uma sutil diferença na velocidade de relaxação de tensão entre estas duas condições, com a amostra submetida ao choque térmico indicando uma taxa de relaxação levemente menor que a amostra revestida, sendo esta diferença mais significativamente observada em níveis de ciclagem mais elevadas. Tal fato indica, possivelmente, um certo grau de desacoplamento da camada de HA com o substrato de PEEK (tal qual já havia sido identificada, com maior precisão, no ensaio de DMTA), causando uma diminuição mais acentuada da relaxação de tensão para estes níveis. Além disso, para as amostras efetivamente revestidas com HA existe a troca de calor entre as partículas de HA e o substrato de PEEK. Isto faz com que o PEEK esfrie mais rapidamente nesta condição, e, portanto, permanece por menor intervalo de tempo na faixa de temperaturas termodinamicamente favoráveis à cristalização, ou seja, na faixa de temperaturas entre a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Tal fato pode ser identificado inclusive visualmente, com um maior nível de empenamento, ou seja, tensões internas congeladas, para as amostras submetidas apenas ao choque térmico do processo de aspensão plasma quando comparadas as amostras efetivamente revestidas com HA.

Mesmo utilizando-se alto nível de deformação, ou seja, 85% da deformação de escoamento, não houve falha para o período de 1.000.000 de ciclos. Isto se deve, em parte, pela temperatura em que o ensaio foi realizado (ambiente-próxima a temperatura corporal foco do uso pretendido dos produtos ortopédicos foco deste trabalho). O PEEK é um termoplástico semicristalino com  $T_g$  da ordem de 140 °C. Portanto, na sua temperatura de uso como implante, o PEEK está muito abaixo da temperatura de transição vítrea. Isto faz com que os efeitos de histerese mecânica e consequente fadiga térmica sejam reduzidos, conforme pôde ser verificado na revisão bibliográfica. Desta forma, a falha no ensaio de fadiga em PEEK será de ordem mecânica por crescimento e propagação de trincas.

Destarte, o processo de aspersão plasma de HA em PEEK impacta as propriedades de fadiga mecânica do mesmo, principalmente no modo de solitação em flexão aqui avaliado, diminuindo-se a velocidade de sua relaxação de tensão devido ao aumento da cristalinidade superficial oriunda do choque térmico em conjunto com o efeito de *strain hardening* e aumento do nível de tensões residuais. Entretanto, ainda que alto nível de deformação tenha sido utilizado neste trabalho, por não ter ocorrido falha, não foi possível determinar se esta redução propiciará uma redução ou aumento da vida em fadiga do material.

#### **4.6 A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

A análise foi realizada utilizando-se o equipamento DMA Q 800, da fabricante TA Instruments, localizado nas dependências do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Inicialmente, realizou-se a análise em níveis de deformação de 20 e 60  $\mu\text{m}$ , utilizando-se o modo de carregamento em flexão 3 pontos. Inicialmente, um estudo preliminar foi realizado de forma a propiciar as melhores condições de avaliação possíveis, uma vez que as alterações termomecânicas oriundas do processo de revestimento com HA (tanto da presença física da camada quanto do choque térmico) poderiam ser bastante sutis. Numa primeira análise, utilizou-

se o nível de deformação de 20  $\mu\text{m}$  com taxa de aquecimento de 5°C/min em corpo de prova de PEEK padrão flexão ASTM D790 [51], de forma a avaliar se o equipamento apresentava manutenção da amplitude de deformação definida para todo o intervalo de temperaturas avaliado (de temperatura ambiente até 100°C acima da temperatura de transição vítrea - T<sub>g</sub>). Para esta amplitude utilizada, a curva obtida é apresentada na Figura 4.24.

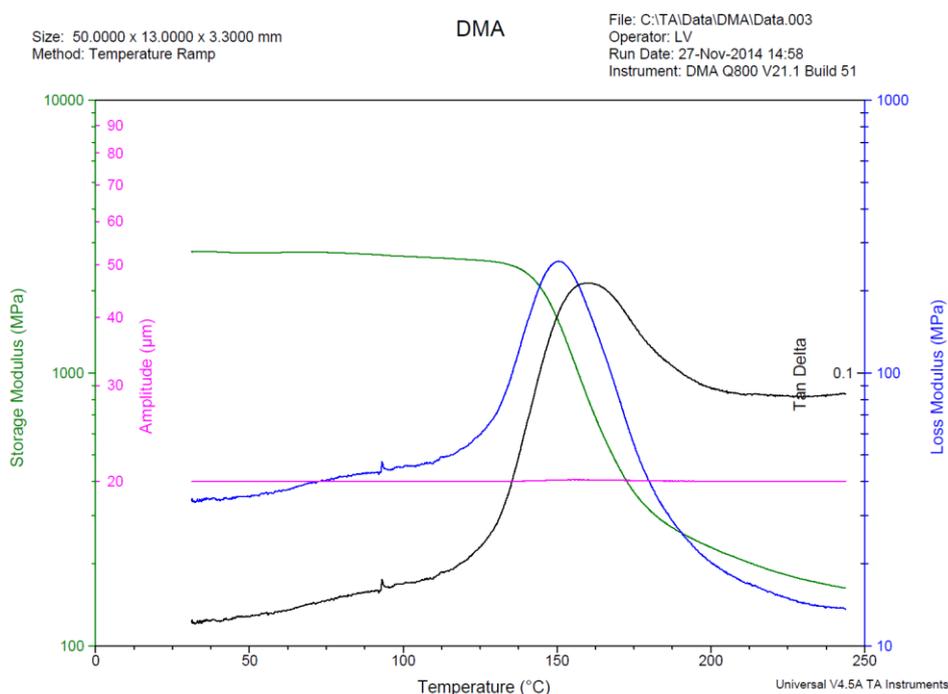


Figura 4.24 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 20  $\mu\text{m}$  de deformação.

Nota-se que a amplitude de deformação se mostrou constante para todo o intervalo de temperaturas avaliados (T<sub>amb</sub> – 250°C). De forma a ampliar a resolução dos resultados, em um segundo momento, aumentou-se a amplitude de deformação para 60  $\mu\text{m}$ . A seguinte curva foi obtida:

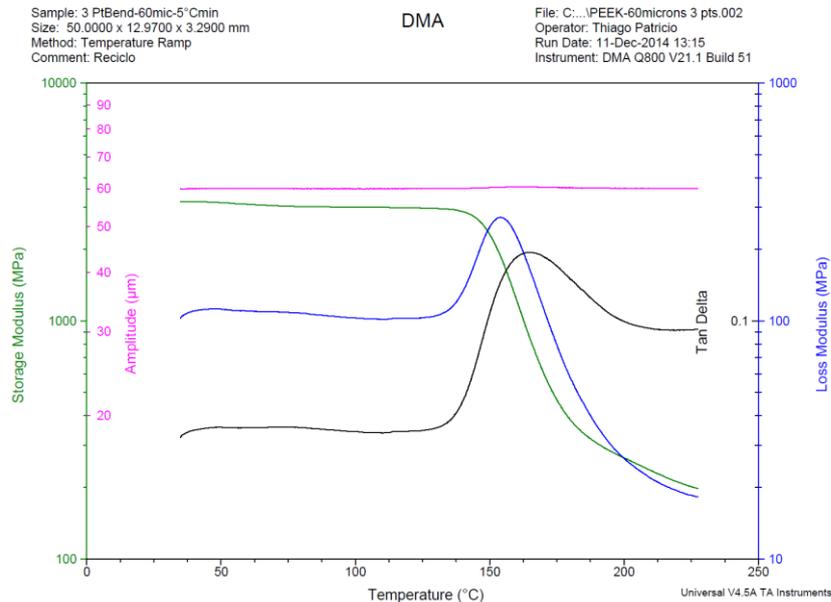


Figura 4.25 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60 μm de deformação.

Nota-se a semelhança nos aspectos das curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ) e amplitude de deformação para ambos os níveis de deformação utilizados (20 μm e 60 μm). Da análise, depreende-se também que os valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) encontram-se em consonância com os apresentados por Liu [40] para todas as faixas de temperatura, apresentando pico de  $\tan \delta$  ( $T_g$ ) em temperaturas da ordem de 150-160 °C. Desta forma, foi possível a definição da amplitude de 60 μm para as demais análises concernentes a este estudo, de forma a se obter a melhor resolução possível.

Afim de se garantir a reprodutibilidade dos resultados, uma vez que por se tratarem de alterações superficiais que provocam alterações sensíveis, três amostras nas condições de choque térmico (as quais seriam as de maior fonte de variabilidade) foram realizadas e comparadas na propriedade de módulo de armazenamento ( $E'$ ) conforme pode ser visualizado na figura 4.26:

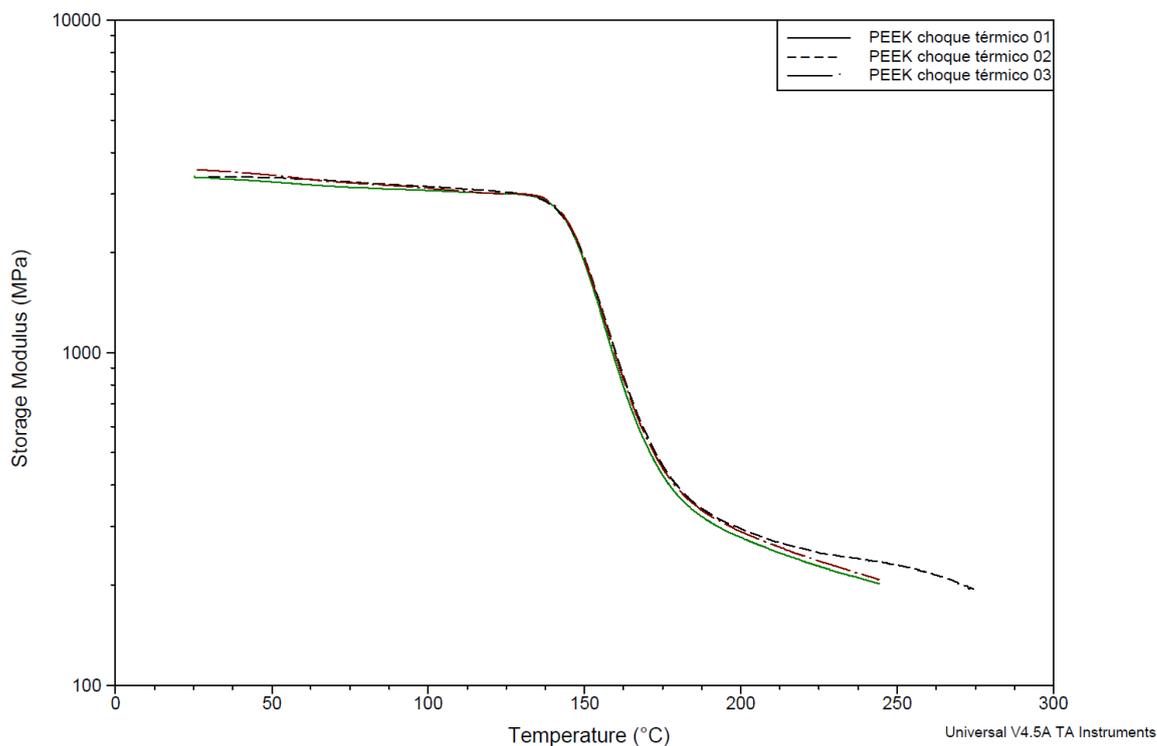


Figura 4.26 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK submetido ao choque térmico do processo de aspersão plasma – Comparativo de  $E'$

Após a etapa de revestimento dos corpos de prova, realizou-se a análise utilizando-se os mesmos parâmetros de ensaio definidos previamente para os seguintes cenários:

- Corpos de prova pós tratamento de aspersão plasma com HA;
- Corpos de prova pós tratamento de aspersão plasma com HA fletidos;
- Corpos de prova pós tratamento de aspersão plasma sem incorporação de partículas (apenas choque-térmico da amostra).

Todas as avaliações foram realizadas em duplicata ou triplicata, sendo apresentadas sempre as curvas medianas. Em caso de *outliers*, os mesmos foram desconsiderados.

Nas figuras 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 abaixo estão apresentadas as curvas obtidas para a condição sem tratamento e as 3 novas condições:

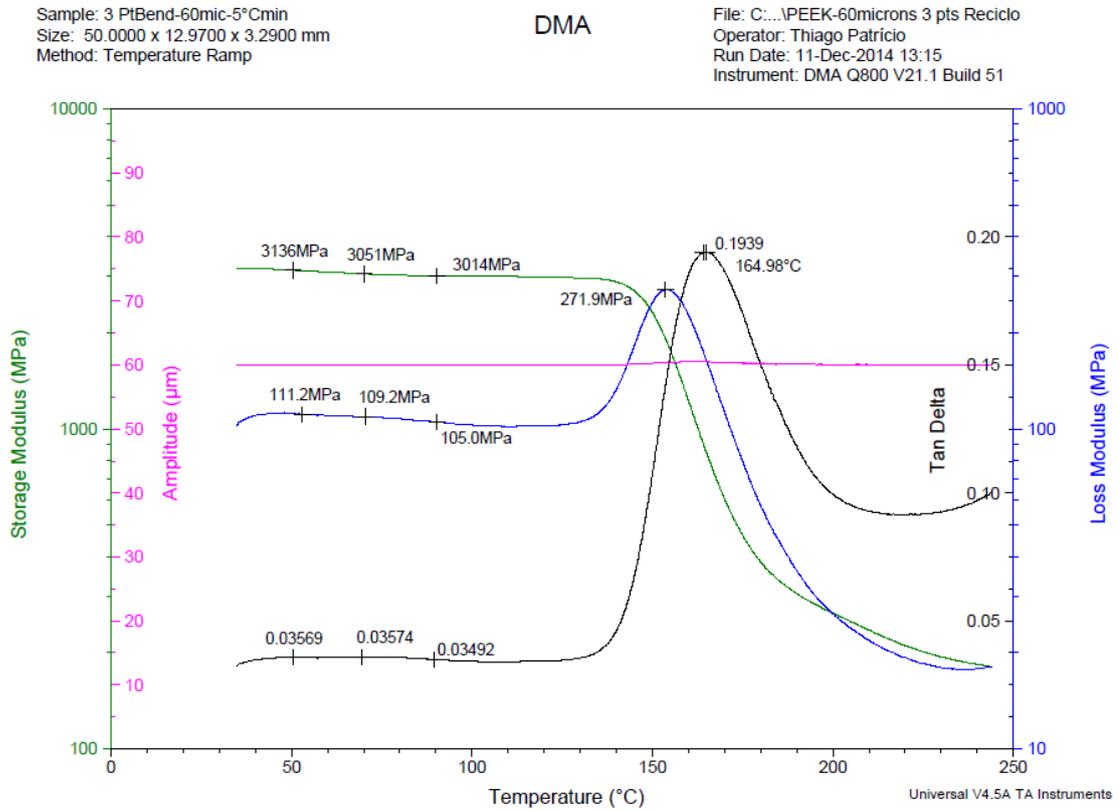


Figura 4.27 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, e utilizando-se 60 µm de deformação.

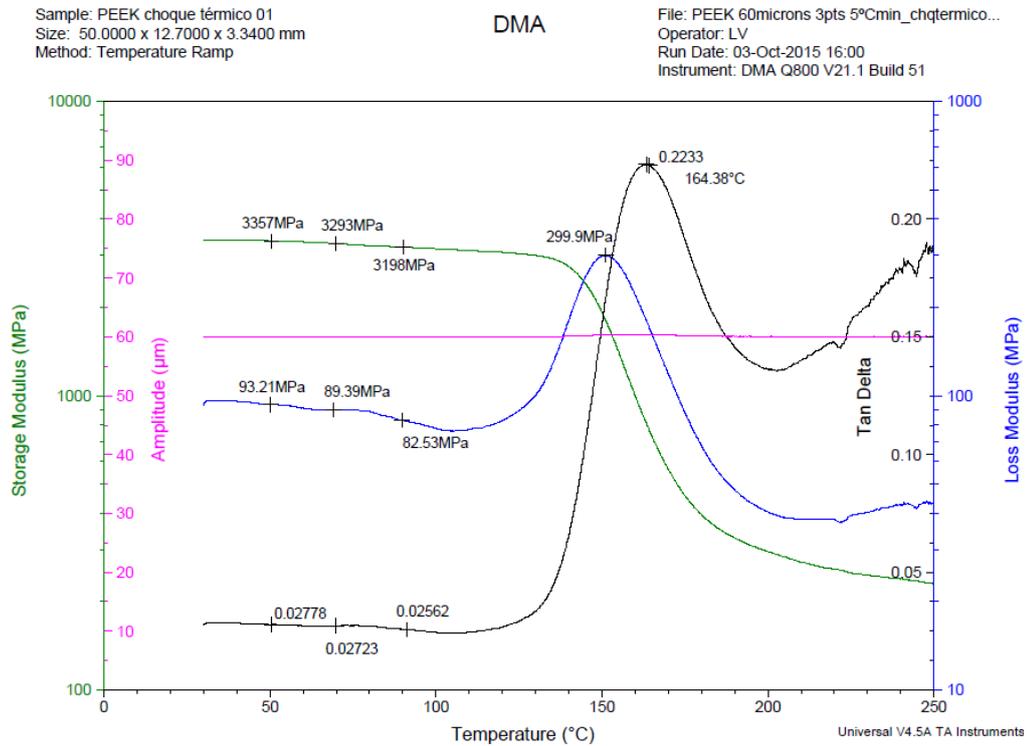


Figura 4.28 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60 μm de deformação pós choque térmico sem incorporação das partículas de HÁ

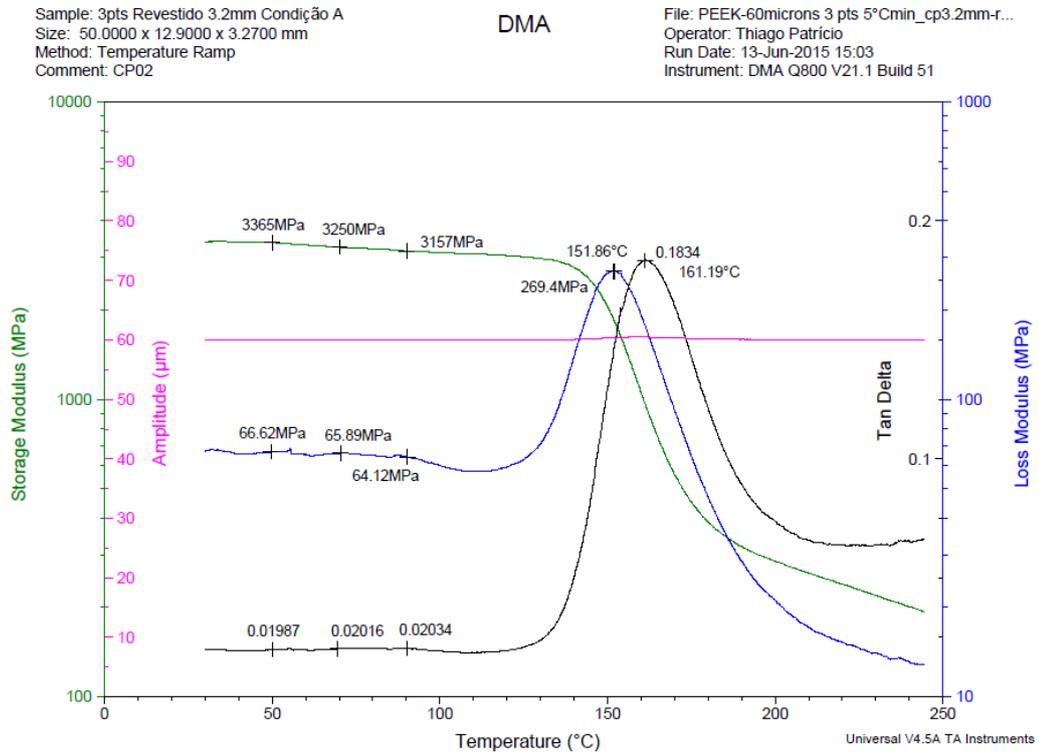


Figura 4.29 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, e utilizando-se 60 μm de deformação pós revestimento com HA via aspersão plasma.

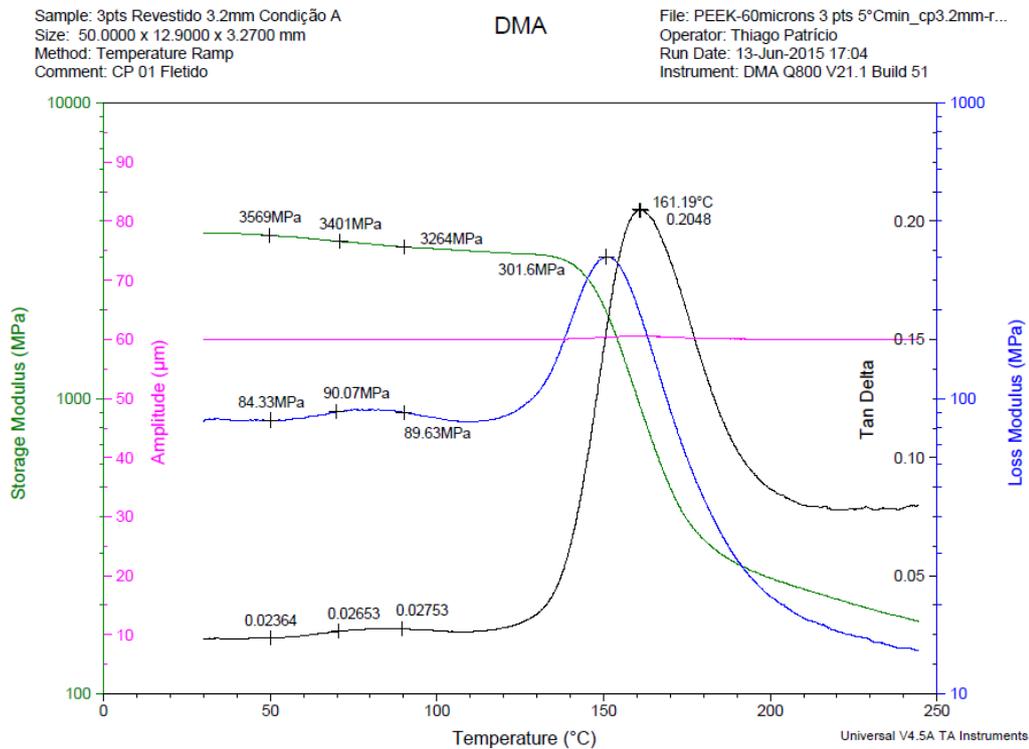


Figura 4.30 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em CP de PEEK moldado por injeção, utilizando-se 60  $\mu\text{m}$  de deformação pós revestimento com HA via aspensão plasma pós flexão estática.

Goyal, R. K et al [41] apresentam curva de análise térmica-dinâmico-mecânica para o PEEK, apresentando tan delta e módulo de armazenamento ( $E'$ ), os quais são apresentado na figura 4.31 abaixo:

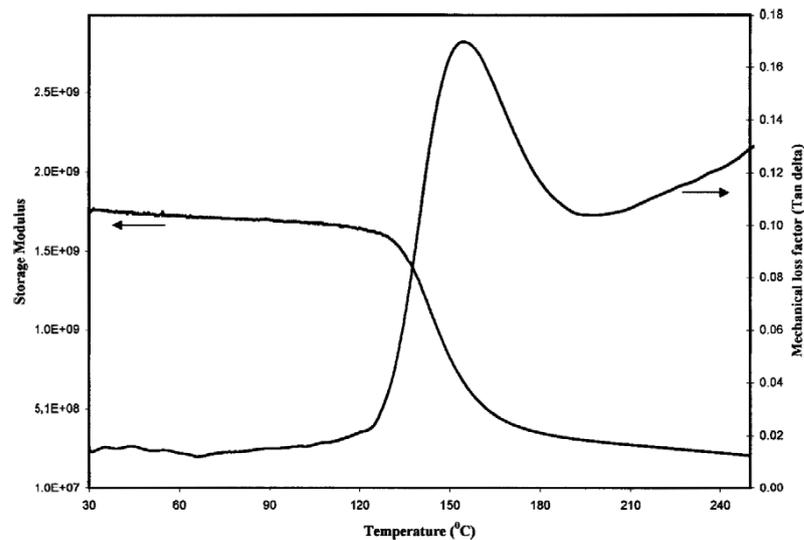


Fig. 4. Storage modulus and mechanical loss factor versus temperature for pure PEEK.

#### Figura 4.31 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK natural [41]

Da figura 4.31 exposta acima, nota-se grande semelhança entre os valores de tan delta obtidos pelos autores e os obtidos neste trabalho. Os mesmos autores notam que o PEEK exibe, em relação ao módulo elástico ( $E'$ ), comportamento do tipo *plateau* até a temperatura de 130°C, seguido de um declínio constante após esta temperatura (próxima a transição alfa- $T_g$ ). Este comportamento foi notado no corpo de prova como moldado, porém foi alterado para os corpos de prova submetidos ao processo de aspersão plasma com HA. No caso do CP pós aspersão plasma com HA sem solicitação mecânica posterior e no submetido apenas ao choque térmico, nota-se um declínio quase constante no módulo de perda ( $E''$ ) até a mesma temperatura (130 °C), enquanto no CP pós flexão estática nota-se uma oscilação neste parâmetro. As análises indicam que, para o caso dos CP's submetidos apenas ao processo de choque térmico e ao CP pós revestimento sem ciclagem mecânica houve uma provável cristalização superficial, com conseqüente aumento na resposta elástica. A oscilação no módulo de perda no CP pós flexão indica provável maior influência do desacoplamento das partículas de HA se sobrepondo aos efeitos oriundos do processo térmico.

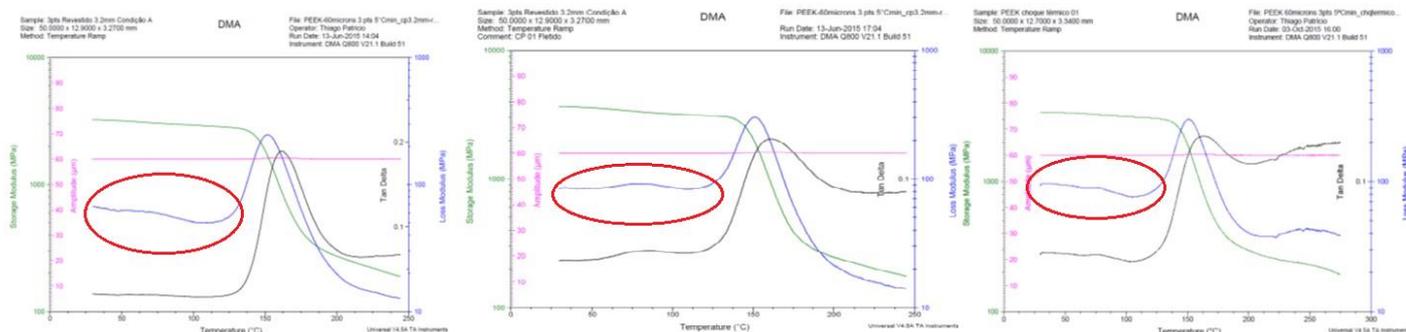


Figura 4.32 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo das 3 situações para módulo de amortecimento/perda ( $E''$ )

Tais fatos podem ser visualizados quantitativamente. Tabulando-se os dados para 3 temperaturas de referência para os parâmetros de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de amortecimento/perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ , têm-se:

Tabela 4.8 Resultados do Ensaio de DMTA – Regime Elástico/Vítreo

Amostra	$E'$ (GPa)			$E''$ (MPa)			Tan $\delta$		
	50	70	90	50	70	90	50	70	90
Temperatura (°C)									
Como moldada	3.14	3.05	3.01	112.2	109.2	105.0	0.036	0.036	0.035
Choque Térmico	3.36	3.29	3.20	93.2	89.4	82.5	0.028	0.027	0.026
Revestida HA	3.37	3.25	3.16	66.6	65.9	64.1	0.020	0.020	0.020
Revestida HA + Flexão estática ( $\epsilon=5\%$ )	3.57	3.40	3.26	84.3	90.1	89.6	0.024	0.027	0.027

Neste ensaio, como foi dito anteriormente no item 6.4 sobre ensaio de flexão estática, há uma maior influência no valor de tensão a um valor constante

de deformação (60  $\mu\text{m}$ ) das camadas mais externas, que no caso, é a superfície que foi sujeita ao tratamento de aspersão plasma (sem e com partículas de HA). Nota-se que o maior valor de  $\tan \delta$  foi obtido na amostra como moldada. Isto indica um maior percentual nesta de resposta viscosa, indicando que o percentual de fase amorfa é maior que nas demais amostras. A amostra submetida ao choque térmico apresentou um incremento em seu módulo de armazenamento ( $E'$ ) em conjunto com uma queda em  $\tan \delta$ , demonstrando que houve um aumento no nível de cristalinidade desta peça, aumentando-se a resposta elástica devido ao aumento no nível de cristalinidade nesta pele. Os valores de  $\tan \delta$  para as amostras revestidas com partículas de HA também se mostraram menores que a amostra como moldada, porém demonstrando um comportamento distinto entre a amostra solicitada e não solicitada mecanicamente. A amostra revestida com HA sem solicitação mecânica apresentou o menor  $\tan \delta$  dentre todas as amostras avaliadas, devido ao aumento de cristalinidade em conjunto com a presença física das partículas de HA. Já a amostra fletida apresentou um valor de  $\tan \delta$  intermediário entre a amostra de choque térmico e a amostra revestida com as partículas de HA, indicativo de que houve certo grau de desacoplagem da camada pós-flexão, uma vez que um valor mais elevado de módulo de perda  $E''$  pode ser observado. Além disso, há também um aumento do módulo de armazenamento  $E'$ . Tal aumento é indicativo do fenômeno de *strain hardening*. Isto indica que houve possível fibrilamento do polímero com conseqüente ordenamento molecular das cadeias da fase amorfa do polímero.

Analisando-se o regime viscoelástico (borrachoso), a tabela 4.9 abaixo apresenta os valores de temperaturas de transição vítrea (Pico  $\tan \delta$ ) e intensidade do pico, além da temperatura e valor de  $\tan \delta$  onde ocorre o nivelamento.

Tabela 4.9 Resultados do Ensaio de DMTA – Regime Viscoelástico / Borrachoso:

Amostra	Temperatura do Pico de $\tan \delta - T_g$ (°C)	Intensidade de $\tan \delta$ no pico	Temperatura de Nivelamento de $\tan \delta$	Intensidade de $\tan \delta$ no nivelamento
Como Moldada	165,0	0,194	210,0	0,09
Choque Térmico	164,4	0,223	203,0	0,13
Revestida HA	161,2	0,183	210,0	0,09
Revestida HA + Flexão Estática	161,2	0,205	215,0	0,08

A resposta no regime viscoelástico/borrachoso apresenta um valor de  $\tan \delta$  maior para a amostra de PEEK submetida ao choque térmico na região de transição vítrea (no pico de  $\tan \delta$ ), mantendo-se em patamar mais elevado também após a transição, diferentemente do observado no regime vítreo. Durante o processo de choque térmico oriundo da aspersão plasma, além do aumento da cristalinidade superficial da face da peça exposta à tocha, tensões residuais foram armazenadas, uma vez que um diferencial de cristalinidade/volume livre se formou no corpo de prova. No regime vítreo, tal diferencial de cristalinidade se manifestou mais fortemente aumentando-se o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e reduzindo-se o módulo de perda ( $E''$ ) e por consequência  $\tan \delta$ , uma vez que menor volume de fase amorfa encontrava-se disponível. Ao se atingir a temperatura de transição vítrea, tais tensões foram relaxadas, o que contribuiu para um aumento no valor de  $\tan \delta$  para esta condição (choque térmico) na temperatura de transição. Entretanto, o valor de  $\tan \delta$  para a amostra revestida com HA apresentou o menor valor dentre todas as condições avaliadas. Neste caso, a presença da camada de HA serve como

um ancoramento, o que evita a maior relaxação das tensões residuais. A amostra revestida e solicitada mecanicamente apresenta um valor de  $\tan \delta$  superior à da amostra sem solicitação, demonstrando que o desacoplamento da camada se manifestou, com o valor de  $\tan \delta$  se aproximando do valor obtido no choque térmico.

As figuras 4.33a e 4.33b apresentam curvas comparativas para  $E'$  e  $\tan \delta$  e a figura 4.33c apresenta detalhamento do comportamento do módulo de armazenamento  $E'$  no regime viscoelástico.

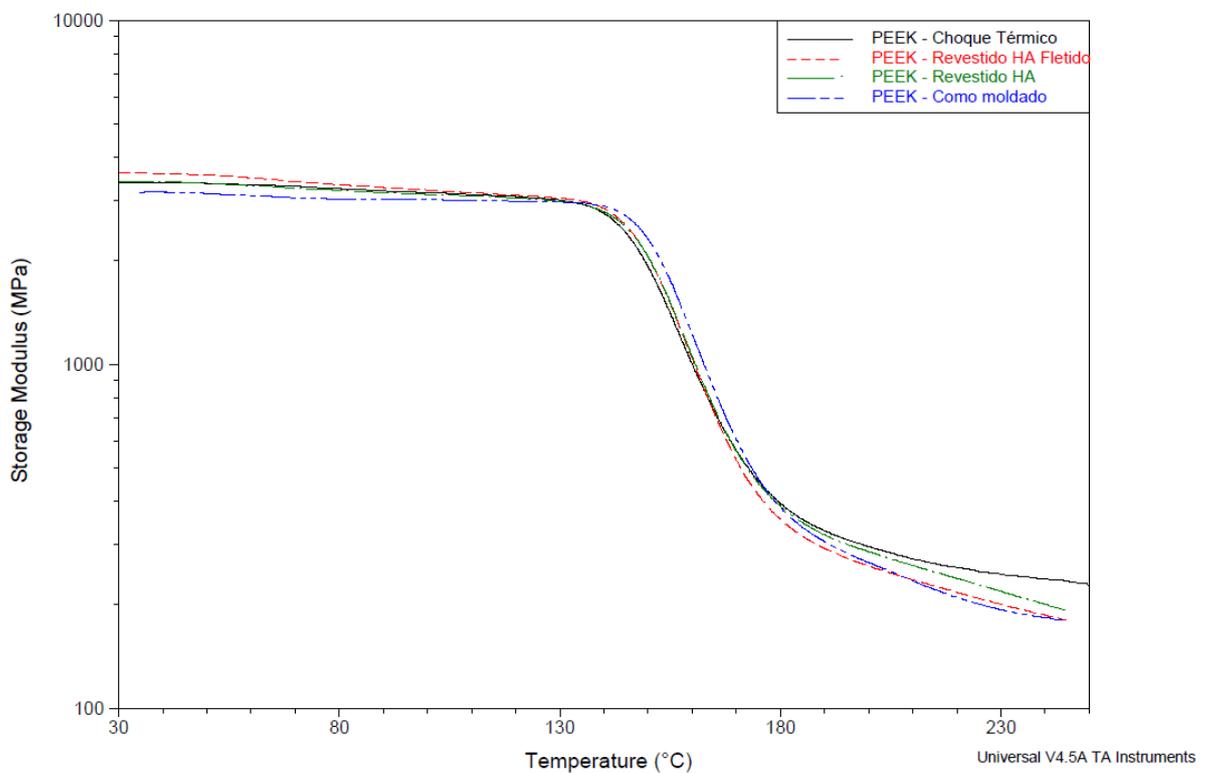


Figura 4.33a Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK –  
Comparativo de ( $E'$ )

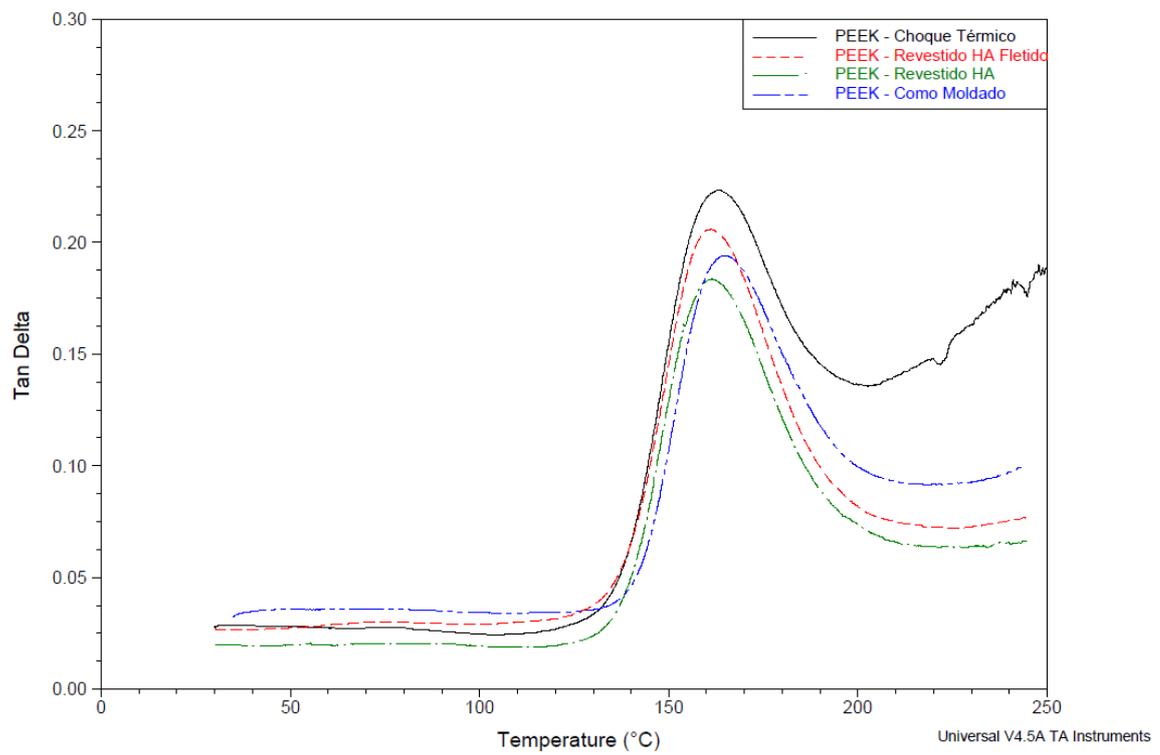


Figura 4.33b Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK –  
Comparativo de  $\tan \delta$

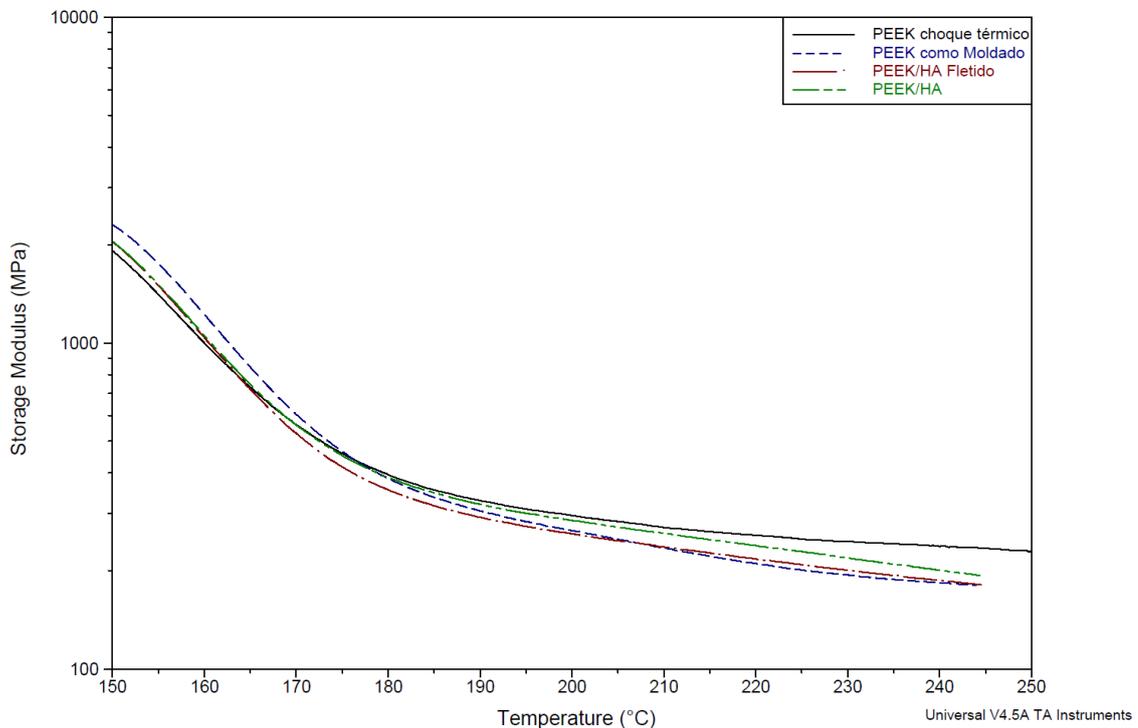


Figura 4.33c Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) em PEEK – Comparativo de  $E'$  no regime viscoelástico

Portanto, é possível concluir que o processo de revestimento de HA provoca um efeito de choque térmico no PEEK, aumentando-se o nível de cristalinidade superficial e por consequência o nível de resposta elástica no regime vítreo, induzindo um aumento no nível de tensões congeladas no polímero. Ao atingir-se a temperatura de transição vítrea, essas tensões são relaxadas, com a camada de HA funcionando como um ponto de ancoramento, impedindo que tal relaxação se dê em níveis mais elevados, o que pode ser verificado pelo valor de  $\tan \delta$  se apresentar levemente inferior para as amostras efetivamente revestidas com HA quando comparadas à apenas com choque térmico. Os resultados observados para os valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) também corroboram este fato, visto que o maior valor de  $E'$  no regime viscoelástico se apresenta para a amostra submetida apenas ao choque térmico, seguido pelas amostras de PEEK/HA sem solicitação mecânica e após flexão estática, com a amostra como moldada apresentando o menor

valor para esta propriedade. Tal fato demonstra claramente o efeito do maior nível de cristalinidade obtido para a amostra submetida ao choque térmico e aos tratamentos HA.

Ensaio de DMTA após ciclagem mecânica por  $10^6$  de ciclos nas amostras submetidas ao choque térmico do tratamento plasma (CTPS) e nas amostras revestidas com Hidroxiapatita (HA) demonstraram comportamentos distintos quando comparadas as amostras nas mesmas condições sem solicitações mecânicas, conforme ilustrado na tabela 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 Resultados do Ensaio de DMTA – Pós Ciclagem Mecânica  
(Regime Elástico-Vítreo)

Amostra	E' (GPa)			E'' (MPa)			Tan $\delta$		
	50	70	90	50	70	90	50	70	90
Temperatura (°C)									
Como moldada	3.14	3.05	3.01	112.2	109.2	105.0	0.036	0.036	0.035
Choque Térmico	3.36	3.29	3.20	93.2	89.4	82.5	<b>0.028</b>	<b>0.027</b>	<b>0.026</b>
Revestida HA	3.37	3.25	3.16	66.6	65.9	64.1	<b>0.020</b>	<b>0.020</b>	<b>0.020</b>
Revestida HA + Flexão estática ( $\epsilon=5\%$ )	3.57	3.40	3.26	84.3	90.1	89.6	0.024	0.027	0.027
PEEK – CTPS Fadiga de $10^6$ ciclos	3.03	2.90	2.78	55.6	59.9	62.7	<b>0.018</b>	<b>0.021</b>	<b>0.023</b>
PEEK – HA Fadiga de $10^6$ ciclos	2.95	2.90	2.80	73.3	74.3	72.3	<b>0.025</b>	<b>0.026</b>	<b>0.026</b>

Tabela 4.11 Resultados do Ensaio de DMTA – Pós Ciclagem Mecânica  
(Regime Viscoelástico)

Amostra	Temperatura do Pico de $\tan \delta - T_g$ (°C)	Intensidade de $\tan \delta$ no pico
Como Moldada	165,0	0,194
Choque Térmico	164,4	0,223
Revestida HA	161,2	0,183
Revestida HA + Flexão Estática	161,2	0,205
<b>PEEK – CTPS Fadiga de 106 ciclos</b>	<b>161,7</b>	<b>0,207</b>
<b>PEEK – HA Fadiga de 106 ciclos</b>	<b>159,9</b>	<b>0,205</b>

Os resultados apontam uma queda contínua nos valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para todas as amostras pós ciclagem mecânica em função do número de ciclos. Este efeito é corroborado pelos resultados da queda na tensão residual nas amostras nos ensaios de fadiga mecânica em flexão 3 (três) pontos. Entretanto, há uma diferença significativa quando se verifica a influência do envelhecimento sob fadiga na propriedade de módulo de perda ( $E''$ ) e seu consequente efeito na tangente de perda  $\tan \delta$ . Nota-se um declínio nos valores obtidos para  $E''$  (com consequente decréscimo em  $\tan \delta$ ) para a amostra submetida ao choque térmico do processo plasma spray (CTPS), indicando uma resposta mais elástica. Esta queda no  $\tan \delta$  advém do processo de

endurecimento sob deformação (*strain hardening*) [55,56] com ciclagem mecânica para as amostras submetidas ao choque térmico do processo de aspersão plasma, tal como visualizado nas imagens MEV pelo microfibrilamento do polímero na superfície criofaturada. Já nas amostras efetivamente revestidas com hidroxiapatita (HA), há uma elevação nos valores de  $E''$  e  $\tan \delta$  com envelhecimento, indicando um comportamento mais viscoso. Tal fato demonstra que as partículas de HA sofreram um descolamento da superfície do polímero, e por consequência, mascaram o efeito de endurecimento sob deformação (*strain hardening*) oriundo da ciclagem mecânica. Desta forma, a análise térmica-dinâmico-mecânica permite a detecção da perda de adesão interfacial entre a camada de HA à superfície de PEEK.

A avaliação final do processo de aspersão plasma na durabilidade sob fadiga mecânica do PEEK revestido com HA ficou indefinida neste trabalho, em função de nenhuma das três condições de tratamento do PEEK conduzirem efetivamente à falha por ruptura dos corpos de prova em tempos de ensaios de até um milhão de ciclos, mesmo quando executados em níveis de deformação elevada de 85% do ponto de escoamento em flexão das amostras avaliadas. Mesmo assim, os valores maiores de tensão residual sob fadiga obtidos para as amostras de PEEK revestidas, bem como a taxa de relaxação de tensão inferior da mesma em relação as amostras submetidas apenas ao choque térmico e apenas como moldada, é um claro indicativo que o tratamento plasma do PEEK com HA não contribuiu significativamente para uma deterioração no desempenho mecânico do PEEK nas condições do ensaio de fadiga e que o mesmo possa contribuir para uma osteointegração mais rápida em aplicações como implantes cirúrgicos.



## 5 CONCLUSÕES

A avaliação do processo de aspersão plasma para revestimento de PEEK com HA nas propriedades mecânicas dos moldados por injeção de PEEK, tal como investigada em corpos de prova com 3 tipos de tratamentos distintos: (a) sem tratamento, PEEK tal como moldado, (b) submetido ao choque térmico do processo de plasma, e (c) revestido com HA pelo processo plasma, apresenta de forma sintética as seguintes principais conclusões:

- 1) Qualidade do processo de aspersão foi adequada, conforme indicada pela caracterização de difração de raios-X e identificada pela boa cobertura da superfície de PEEK revestida, conforme visualizado por análise MEV.
- 2) O choque térmico aumenta levemente o grau de cristalinidade da superfície do PEEK exposta ao tratamento, conforme verificado pela análise de DSC. Este incremento na cristalinidade ( $\cong 2\%$  em relação ao apenas moldado) contribui para a elevação do módulo elástico e resistência sob flexão no ensaio de curta duração das amostras submetidas ao choque térmico. A presença das partículas de alto módulo elástico da HA embutidas na superfície do PEEK contribui para um aumento ainda maior no módulo de rigidez sob flexão do PEEK/HA. Tal aumento pode ser verificado, de forma mais elucidativa, no módulo de armazenamento elástico ( $E'$ ) nos ensaios de DMTA.
- 3) As propriedades de módulo elástico e resistência à tração do PEEK revestido com HA sofreram uma pequena queda, quando comparadas com às do PEEK apenas moldado. Entretanto, o tratamento plasma com HA contribuiu negativamente com uma substancial redução na deformação de ruptura sob tração do polímero ( $\cong 25\%$  de queda), em relação ao PEEK tal como moldado.
- 4) A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) no regime elástico-vítreo ( $T < T_g$ ) do PEEK indica, em relação a amostra como moldada, um leve aumento de  $E'$  nas amostras apenas submetidas ao choque térmico e cujo valor é ainda mais incrementado nas amostras

revestidas com HA. Por consequência, os valores de  $E''$  e  $\tan \delta$  das mesmas amostras se mostraram reduzidos, provavelmente associados ao verificado aumento no grau de cristalinidade superficial do PEEK submetido ao choque térmico e a presença do revestimento endurecedor de HA de alto módulo elástico na amostra de PEEK revestido.

- 5) Esta mesma análise de DMTA no regime viscoelástico do PEEK ( $T \geq T_g$ ) apresenta um aumento substancial na intensidade do pico de  $\tan \delta$  (com maiores valores das curvas de  $\tan \delta$  acima de  $T_g$ ) nas amostras do PEEK submetido ao choque térmico, quando comparados aos do PEEK tal como moldado e também nas amostras de PEEK revestidas com HA. Este efeito pode ser atribuído ao processo de acúmulo de tensões térmicas superficiais congeladas da fase amorfa do PEEK na face exposta ao tratamento plasma, o qual é mascarado pelo efeito endurecedor da camada de HA na amostra revestida.
- 6) Os ensaios de fadiga sob flexão em deformação controlada (85% da deformação no ponto de escoamento) demonstraram que a relaxação da tensão em função do tempo de ciclagem mecânica ocorre em taxas na seguinte ordem decrescente: PEEK como moldado (-1,58) > PEEK/HA (-1,38) > PEEK choque térmico (-1,15). Com esta ordem conclui-se que o efeito principal na taxa de relaxação de tensão sob fadiga pode ser atribuído ao incremento do grau de cristalinidade superficial e acúmulo de tensões térmicas residuais induzido pelo choque térmico no moldado de PEEK. A queda mais acentuada desta taxa no PEEK revestido com HA pode ser um indicativo da deterioração (adesão interfacial) deste revestimento sob fadiga mecânica.
- 7) A avaliação comparativa antes e pós ciclagem mecânica dos valores de  $\tan \delta$  da amostra de PEEK revestido com HA e da amostra apenas submetida ao choque térmico demonstra que a análise DMTA permite identificar a deterioração da adesão interfacial da camada de HA com a ciclagem mecânica sob fadiga.

Finalmente, a avaliação geral da influência do processo de revestimento de PEEK com HA no desempenho mecânico sob fadiga indica que o mesmo não compromete o desempenho sob fadiga nas condições avaliadas neste trabalho. Entretanto, o descolamento deste revestimento tal como identificado na análise dinâmico-mecânica poderá influenciar no processo de osteointegração de PEEK na aplicação de implantes cirúrgicos pretendido.

110

3

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando as principais conclusões deste trabalho de mestrado e as limitações identificadas no mesmo, apresenta-se a seguir algumas sugestões para futuros trabalhos:

- 1) Obtenção de curvas de Wöhler de vida útil sob fadiga dos mesmos materiais investigados, em condições ainda mais críticas de fadiga sob deformação controlada.
- 2) Como o ensaio de tração indicou que o choque térmico de aspersão reduz significativamente a deformação na ruptura do PEEK revestido com HA, uma análise detalhada da mecânica de fratura através
- 3) Realização de ensaios de J-integral seria útil para identificar o grau de confiabilidade deste processo para osteointegração de PEEK.



## 7 REFERÊNCIAS

- [1] HENCH, L.L., THOMPSON, I *Twenty-first century challenges for biomaterials*, J R Soc Interface, Aug 6;7 Suppl 4:S379-91, 2010
- [2] WILLIAMS, D.F. MCNAMARA, A e TURNER, R *Potential of polyetheretherketone(PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications*, Journal of Materials Science Letters, 6ª ed, p.188, 1987.
- [3] KURTZ, S.M. e DEVINE, J.N. *PEEK Biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants*, Biomaterials 28, p. 4845-4869, 2007.
- [4] WILLIAMS, D.F. *The Williams Dictionary of Biomaterials*, Liverpool University Press, 1999.
- [5] ROESLER, H. *The History of some fundamental concepts in bone biomechanics*, J. Biomechanics Vol. 20, pp. 1025-1034, 1987.
- [6] JONES, D. P.; LEACH, D. C.; MOORE, D. R., “*Mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) for engineering applications*”, Polymer, Vol. 26, 1385-1393 (1985).
- [7] HSIUNG C-M.; CAKMAK, M.; WHITE, J. L., “*Crystallization Phenomena in the Injection Molding of Poly(ether-ether-ketone) and Its Influence on Mechanical Properties*”, Polymer Engineering & Science, august, vol. 30, No. 16, 967-980 (1990).
- [8] CHIVERS, R. A.; MOORE, D. R., “*The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin*”, Polymer, Vol. 35, No. 1, 110-116, (1994).
- [9] HSIUNG C-M.; CAKMAK, M.; WHITE, J. L., “*Crystallization Phenomena in the Injection Molding of Poly(ether-ether-ketone) and Its Influence on Mechanical Properties*”, Polymer Engineering & Science, august, vol. 30, No. 16, 967-980 (1990).
- [10] EDULJEE, R. F.; GILLESPIE JR, J. W.; MCCULLOUGH, R. L., “*Residual Stress Development in Neat Poly(ether-ether-ketone)*”, Polymer Engineering & Science, Vol. 34, No. 6, 500-506, (1994).
- [11] LEVINGSTONE, T, *Optimisation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings*, Tese de Doutorado, Universidade de Dublin, 2008.

- [12] WILLIAMS, D.F. *Definitions in Biomaterials*, New York, Elsevier, 1987.
- [13] NICHOLSON, J.W. *The chemistry of medical and dental materials*, Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry, 2002
- [14] DUCHEYNE, P., BEIGHT, J, CUCKLER, J. EVANS, B., e RADIN, S. "Effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth", *Biomaterials*, vol. 11, pp. 531-540, 10. 1990
- [15] DUCHEYNE, P e QIU, Q. "Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function", *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2287-2303, 12. 1999
- [16] BUMA, P., VAN LOON, P.J.M., VERSLEYEN, H., WEINANS, H., SLOOFF, T.J.J.H., DE GROOT, K., e HUISKES, R.. de Groot and R. Huiskes, "Histological and biomechanical analysis of bone and interface reactions around hydroxyapatite-coated intramedullary implants of different stiffness: a pilot study on the goat", *Biomaterials*, vol. 18, pp. 1251-1260, 9. 1997
- [17] DYSHLOVENKO, B., PATEYRON, B., PAWLOWSKI, L. e MURANO, D."Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet", *Surface and Coatings Technology*, vol. 179, pp. 110-117, 2/2. 2004
- [18] BOYAN, B.D., HUMMERT, T.W., DEAN, D.D., e SCHWARTS, Z, "Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response", *Biomaterials*, vol. 17, pp. 137-146, 1. 1996
- [19] BOYDE, A., CORSI, A., QUARTO, R., e BIANCO, P. "Osteoconduction in large macroporous hydroxyapatite ceramic implants: evidence for a complementary integration and disintegration mechanism", *Bone*, vol. 24, pp. 579-589, 6. 1999
- [20] ISO 13779-1:2008 - Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 1: Ceramic hydroxyapatite
- [21] ISO 13779-2:2008 - Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 2: Coatings of hydroxyapatite
- [22] SRIDHAR, T.M., MUDALI, U.K., E SUBBAIYAN, M. "Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel", *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2337-2359, 2003

- [23] LAZIC, S., ZEC, S., MILJEVIC, N. E MILONJIC, S. "The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid", *Thermochimica Acta*, vol. 374, pp. 13-22, 6/18. 2001
- [24] HUISKES, R."Mechanical failure in total hip arthroplasty with cement", *Current Orthopaedics*, vol. 7, pp. 239-247, 1993/10
- [25] ZAPPINI, G. e ROBOTTI, P., *Metal and HA coating technologies for PEEK implants*, Eurocoating SpA, MD&M Minneapolis, 2010
- [26] WU, G.M, HSIAO, W.D., KUNG, S.F. Investigation of hydroxyapatite coated polyether ether ketone composites by gas plasma sprays, *Surface and Coatings Technology*. Vol. 203, 2755-2758 (2009).
- [27] CRAWFORD, R. J. – *Plastics Engineering*, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford (1987).
- [28] *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*. PDL Handbook Series.
- [29] CALLISTER JR, W. D. – *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5<sup>o</sup> edição. Editora LTC (2000).
- [30] SAIB, K.S., EVANS, W.J., ISAAC, D.H. The role of microstructure during fatigue crack growth in poly(aryl ether ether ketone) (PEEK), *Polymer*, Vol 34, n.15 pp.3198-3203 (1993).
- [31] BRILLHART, M., BOTSIS, J., *Fatigue fracture behavior of PEEK: Effects of thickness and temperature*, *Polymer*, Vol.33, N.24, pp.5225-5232, (1992).
- [32] VEDOVA, S., ROBOTTI, P., FABBRI, A., ZENI, D., D'AMATO, M., MONELLI, B. *Effects of Plasma Spray HA coating process onto mechanical properties of PEEK and Carbon Fiber Reinforced PEEK*
- [33] ASTM F 2077-11 – *Test Methods for Intervertebral Body Fusion Devices*
- [34] ISO 7206-4:2010 - *Implants for surgery -- Partial and total hip joint prostheses -- Part 4: Determination of endurance properties and performance of stemmed femoral components*
- [35] SAGOMONYANTS, K.B., JARMAN-SMITH, M.L., DEVINE, J.N., ARONOW, M.S., GRONOWICZ, G.A. The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium, *Biomaterials*, vol. 29, pp. 1563-1572 (2008).

- [36] OSSWALD, T., MENGES, G., *Materials Science of Polymers for Engineers*, 2<sup>a</sup> ed, (2003).
- [37] BROWSTOW, W., CORNELIUSSEN, R.D., *Failure of Plastics*, 1<sup>a</sup> ed., (1986).
- [38] POWELL, P.C., *Engineering with Polymers*, 1<sup>a</sup>Ed., (1983).
- [39] MURAYAMA, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Material*. Amsterdam, Ed. Elsevier Scientific Publishing, p. 231 (1978).
- [40] LAI, L.H., KUO, M.C., HUANG, J.C., CHEN, M. On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica.
- [41] GOYAL, R.K., TIWARI, A.N., MULIK, U.P., NEGI, Y.S., Effect of aluminium nitride on thermomechanical properties of high performance PEEK, *Composites:Part A* 38 pp. 516-524 (2007)
- [42] ALMASI, D., IZMAN, S., ASSADIAN, M., GHANBARI, M., ABDUL KADIR, M.R., Crystalline HA coating on PEEK via chemical deposition., *Applied Surface Science*, ed. 314 pp.1034-1040 (2014) .
- [43] HAHN, B.D., PARK, D, CHOI, J., RYU, J., YOON, W., CHOI, J., KIM, J.W., AHN, C., KIM, H., YOON, B., JUNG, I., Osteoconductive hydroxyapatite coated PEEK for spinal fusion surgery, *Applied Surface Science*, ed. 283 pp. 6-11 (2013).
- [44] SILVA, S.N., BRANCO, J.R.T., DE PEREIRA, M., Avaliação da influência dos parâmetros de spray a plasma sobre a cristalinidade de revestimentos de hidroxiapatita, *Cerâmica*, Vol. 45, n.295 (1999).
- [45] PREVÉY, P.S., X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxylapatite coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.9 (3), pp. 369-376 (2000).
- [46] BERRETA, S., EVANS, K.E., GHITA, O. Processability of PEEK, a new polymer for High Temperature Laser Sintering (HT-LS), *European Polymer Journal* ed.68, pp. 243-266 (2015).
- [47] TIAN, Y.S., QIAN, X.L., CHEN, M.Q., Effect of saturated steam treatment on the cristalinity of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Surface&Coatings Technology*, ed.266, pp. 38-41 (2015).

- [48] BEAUVAIS, S., DECAUX, O. Plasma Sprayed Biocompatible Coatings on PEEK Implants, International Thermal Spray Conference, Beijing, China (2007).
- [49] BLUNDELL, D.J., OSBORN, B.N. The morphology of poly(aryl-ether-etherketone), *Polymer*, ed. 24, pp. 953-958 (1983).
- [50] ASTM D638 -14 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [51] ASTM D790-15 - Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- [52] ASTM D7774-12 - Standard Test Method for Flexural Fatigue Properties of Plastics.
- [53] ASTM F2026-14 - Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications
- [54] GARCÍA, D.G.A. Plasma-Spray deposition of hydroxiapatite based composites as a step towards bone scaffolds, Tese de Doutorado, Dublin City University (2009).
- [55] AKAY, M., OZDEN, S. The influence of residual stresses on themechanical and thermal properties of injection moulded ABS copolymer, *Journal of Materials Science*, ed. 30 pp. 3358-3368 (1995)
- [56] WHITE, K.L., JIN, L., FERRER, N., WONG, M., BREMNER, T., SUE, HUNG-JUE, Rheological and Thermal Behaviors of Commercial Poly(aryletherketone)s, *Polymer engineering and science*, ed. 53, pp. 651-661 (20013)



## APÊNDICE A – ENSAIOS ESTÁTICOS

Tabela A.1 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova como moldados

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)	Módulo (GPa)
CP 01	96,70	4,03	97,77	26,79	3,3
CP 02	94,80	3,64	97,61	23,95	3,5
CP 03	94,11	3,74	95,76	24,12	3,4
CP 04	94,62	3,71	96,94	22,43	3,4
CP 05	95,02	3,79	97,34	24,17	3,3
Média	<b>95,05</b>	<b>3,78</b>	<b>97,08</b>	<b>24,29</b>	<b>3,4</b>
Desvio Padrão	<b>0,98</b>	<b>0,15</b>	<b>0,80</b>	<b>1,57</b>	<b>0,08</b>

Tabela A.2 Resultados do Ensaio de Tração Estático – Corpos de Prova Revestidos

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de Ruptura (%)	Módulo (GPa)
CP 01	93,04	3,35	98,34	17,64	3,3
CP 02	92,01	3,39	97,17	19,98	3,5
CP 03	93,08	3,39	97,92	16,53	3,5
Média	92,71	3,38	97,81	18,05	3,4
Desvio Padrão	0,61	0,02	0,59	1,76	0,12

Tabela A.3 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova como moldados

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação de Escoamento (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (GPa)
CP 01	125,31	4,05	134,45	3,4
CP 02	127,97	4,03	138,33	3,5
CP 03	128,8	3,93	144,21	3,5
Média	127,36	4,00	138,99	3,5
Desvio Padrão	1,82	0,06	4,91	0,06

Tabela A.4 Resultados do Ensaio de Flexão Estático – Corpos de Prova Revestidos

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Deformação de Escoamento (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo (GPa)
CP 01	137,06	4,02	150,7	3,7
CP 02	142,9	4,13	151,07	3,6
CP 03	134,66	4,04	152,14	3,6
Média	<b>138,21</b>	<b>4,06</b>	<b>151,30</b>	<b>3,6</b>
Desvio Padrão	<b>4,24</b>	<b>0,059</b>	<b>0,75</b>	<b>0,06</b>

## APÊNDICE B – ENSAIOS DE FADIGA

Tabela B.1 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição Não Revestida

	1000	10000	100000	1000000
Não Revestido				
CP 01	104,3443	101,9435	99,29952	96,10065
CP 02	104,3507	101,5553	98,81067	95,2389
CP 03	104,4078	99,59187	92,86681	89,352
Média	104,4	101,0	97,0	93,6
Desvio Padrão	0,034988	1,260677	3,581158	3,672932

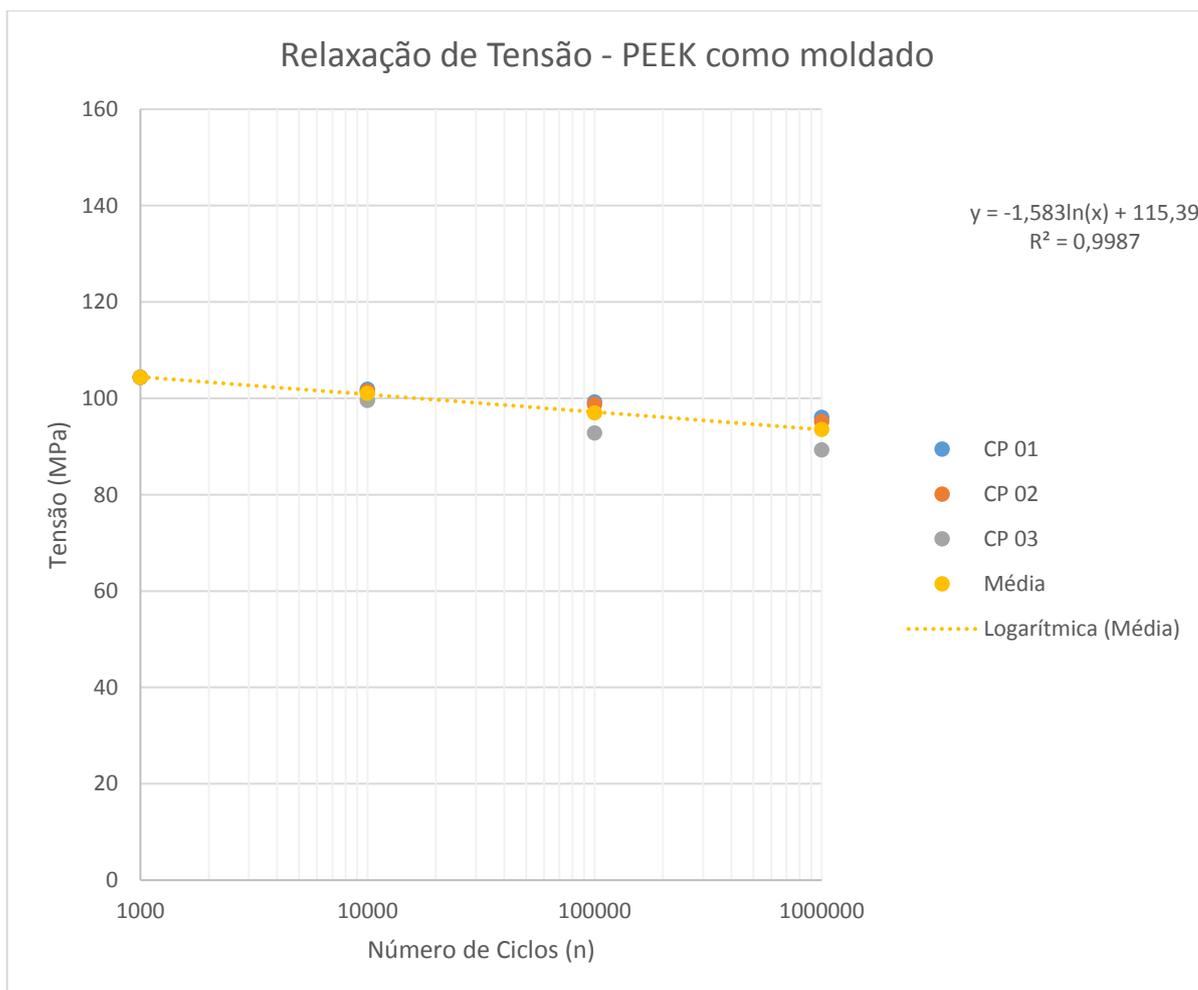


Figura B.1 Gráfico de Relaxação de Tensão – PEEK como moldado

Tabela B.2 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição Revestida com HA

Revestido	1000	10000	100000	1000000
CP 01	135,7156	133,5759	134,3896	128,8453
CP 02	135,707	130,8911	124,166	120,6512
CP 03	138,2855	135,1969	133,0441	127,4843
CP 04	138,7028	136,7034	137,2112	131,6917
Média	137,1	134,1	132,2	127,2
Desvio Padrão	1,615658	2,486772	5,632146	4,684936

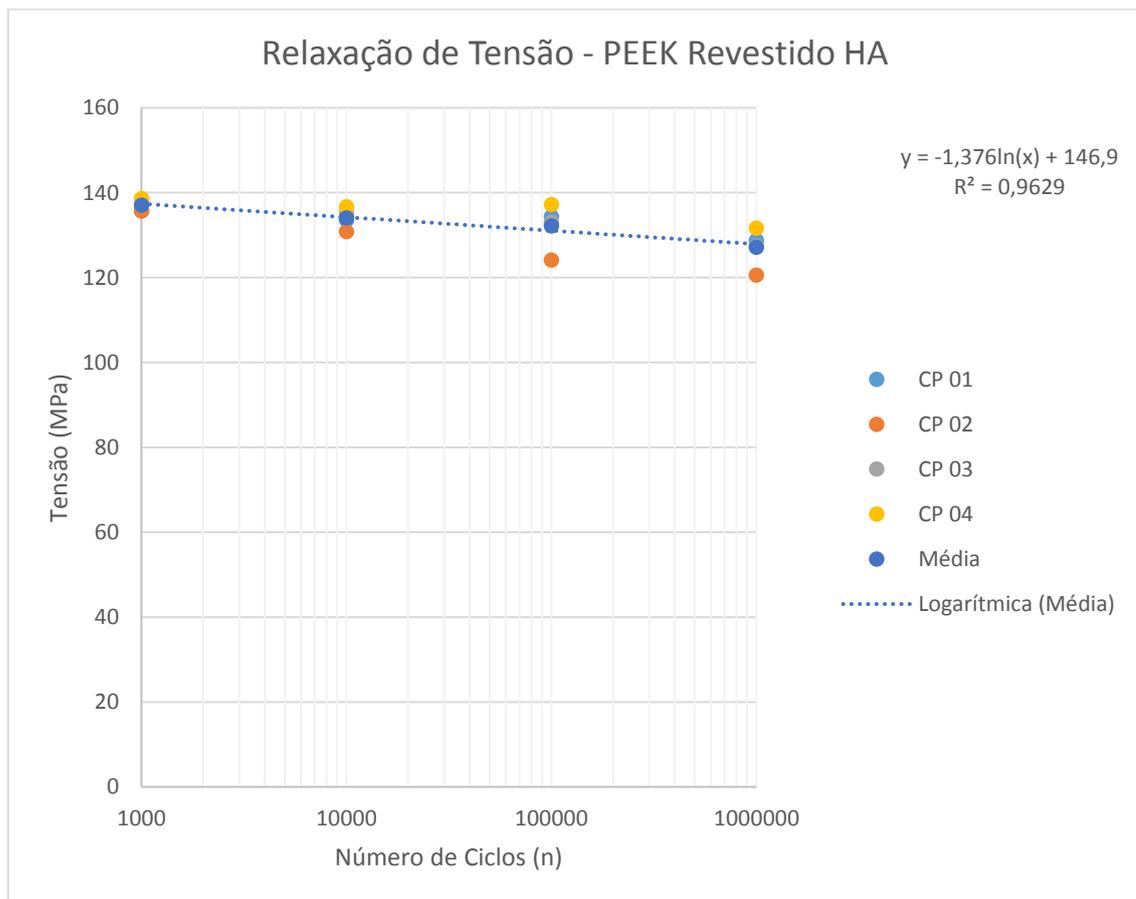


Figura B.2 Gráfico de Relaxação de Tensão – PEEK Revestido HA

Tabela B.3 Resultados do Ensaio de Fadiga em Flexão – Condição submetida ao Choque Térmico

Choque				
Térmico	1000	10000	100000	1000000
CP 01	131,4765	129,6531	128,0862	126,471
CP 02	139,4942	137,4824	134,1194	131,5163
CP 03	137,6931	132,9002	127,9519	123,4442
CP 04	137,1099	134,3714	133,2633	128,7725
CP 05	139,1548	136,3709	136,6484	133,752
CP 06	138,3554	135,1603	133,827	130,5727
Média	137,2	134,3	132,3	129,1
Desvio				
Padrão	2,947152	2,782503	3,525311	3,705518

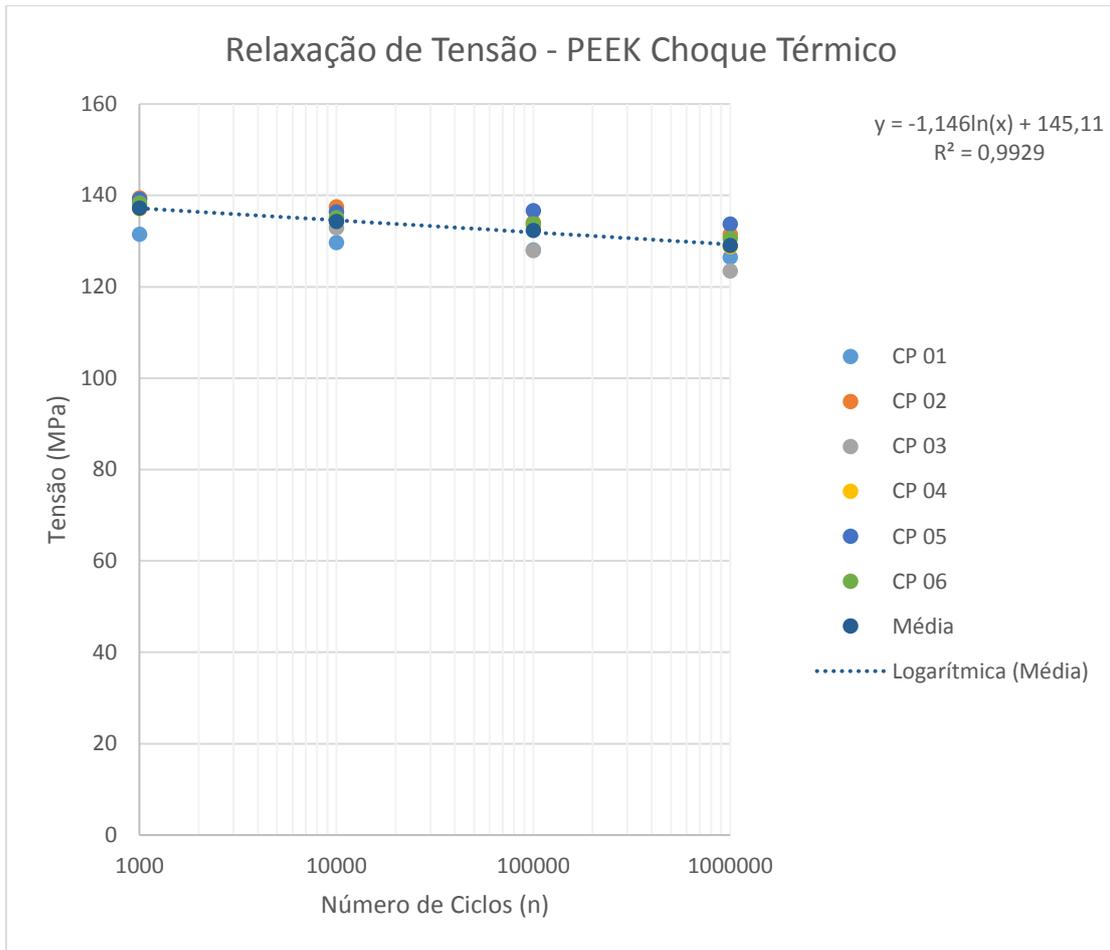


Figura B.3 Gráfico de Relaxação de Tensão – PEEK Choque Térmico