

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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE HDPE VERDE COM  
HIDROXIAPATITA E UNIÃO COM Ti6Al4V ATRAVÉS DE SOBREMOLDAGEM  
POR INJEÇÃO**

Mario Augusto Morozo

São Carlos-SP  
2023



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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE HDPE VERDE COM  
HIDROXIAPATITA E UNIÃO COM Ti6Al4V ATRAVÉS DE SOBREMOLDAGEM  
POR INJEÇÃO**

Mario Augusto Morozo

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

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr. Márcio Antônio Fiori

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 23038.021524.2016.88

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

Dedico à minha família.

## VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 2013.

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 2009.





# 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

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Mario Augusto Morozo, realizada em 10/10/2023.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. José Alexandrino de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Everton Rafael Breitenbach (Unochapecó)

Prof. Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvele (UFSC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, à minha família, aos meus orientadores, meus professores, UFSCar e Unochapecó.

Agradeço aos acadêmicos Gean Henrique Marcatto de Oliveira e Renan Aauto pelo auxílio na execução dos experimentos de processamento e caracterização das juntas híbridas.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 23038.021524.2016.88.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Esta tese aborda o desenvolvimento de compósito de polietileno de alta densidade verde (G-HDPE) e hidroxiapatita (HA), compatibilizados com polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (HDPE-*g*-MAH), e a subsequente hibridização deste compósito sobre uma liga de titânio Ti6Al4V – ELI por meio de sobremoldagem por injeção, com foco em aplicações biomédicas. O estudo envolveu a síntese (precipitação em meio aquoso) e caracterização (DRX, FRX, distribuição granulométrica e MEV) da hidroxiapatita, extrusão e moldagem por injeção, caracterização mecânica (tração e impacto), térmica (DSC), microscópica (SEM) e biológica (*in vitro*) dos compósitos. Os resultados foram avaliados por meio de planejamento experimental (DOE), análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. O compósito contendo 30% em massa de HA e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH (relativo ao teor de HA no compósito) demonstrou um equilíbrio satisfatório de propriedades mecânicas, percentual de hemólise praticamente nulo e aumento de massa (8%) durante o teste de degradação hidrolítica. A junta híbrida do compósito com composição otimizada, moldado por injeção sobre o Ti6Al4V, apresentou boa ancoragem interfacial, resultando em resistência ao cisalhamento (3 MPa) e vida útil em fadiga ( $> 10^6$  ciclos) excelentes. Esta abordagem multimaterial trouxe subsídios para a manufatura avançada de dispositivos biomédicos com propriedades mecânicas e biológicas otimizadas, explorando técnicas de processamento eficientes.

**Palavras-chave:** Polietileno de alta densidade verde; Hidroxiapatita; Compatibilização; Sobremoldagem por injeção.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF GREEN HDPE COMPOSITE WITH HYDROXYAPATITE AND JOINTING WITH Ti6Al4V THROUGH INJECTION OVERMOLDING

This thesis addresses the development of a composite of green high-density polyethylene (G-HDPE) and hydroxyapatite (HA), compatibilized with high-density polyethylene functionalized with maleic anhydride (HDPE-*g*-MAH). It further explores the hybridization of this nanocomposite onto a Ti6Al4V - ELI alloy through injection overmolding, focusing on biomedical applications. The study involved the synthesis (precipitation in aqueous medium) and characterization (XRD, XRF, particle size distribution, and SEM) of hydroxyapatite, extrusion and injection molding, mechanical (tensile and impact), thermal (DSC), microscopical (SEM), and *in vitro* biological characterization of the composites. The results were evaluated using design of experiments (DOE), analysis of variance (ANOVA), and Tukey test. The composite containing 30 wt% of HA and 30 wt% of HDPE-*g*-MAH (relative to the HA content in the composite) showed a good balance of mechanical properties, nearly negligible hemolysis percentage, and a mass increase of 8% during the hydrolytic degradation test. The hybrid joint of the composite with the optimized composition, injection molded onto Ti6Al4V, showed good interfacial anchoring, resulting in outstanding shear strength (3 MPa) and fatigue life ( $> 10^6$  cycles). This multi-material approach has provided subsidies for the advanced manufacture of biomedical devices with optimized mechanical and biological properties, exploiting efficient processing techniques.

Keywords: Green high-density polyethylene; Hydroxyapatite; Compatibilization; Injection overmolding.



## PUBLICAÇÕES

- M.A. Morozo, G.W. Duarte, L.L. Silva, J.M.M. de Mello, M. Zanetti, G L. Colpani, M.A. Fiori, L.B. Canto. A Design of Experiments Approach to Analyze the Effects of Hydroxyapatite and Maleic Anhydride Grafted Polyethylene Contents on Mechanical, Thermal and Biocompatibility Properties of Green High-Density Polyethylene-Based Composites. *Materials Research*, 26, e20220548, 2023. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0548>
- G.H.M. Oliveira, M.A. Morozo, M.A. Fiori, L.B. Canto. A method for manufacturing a mechanically strong and durable hybrid structure of polyethylene–hydroxyapatite composite and titanium alloy. *Polymer Engineering and Science*, 64(4), 1548-1554, 2024. <https://doi.org/10.1002/pen.26644>
- M. A. Morozo, L. L. Silva, M. A. Fiori, L. B. Canto, Morfologia e propriedades mecânicas de compósitos de HDPE verde e hidroxiapatita, *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Bento Gonçalves-RS, 2019.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Polietileno de alta densidade verde .....	5
2.2 Hidroxiapatita .....	6
2.3 Compósitos de HDPE e hidroxiapatita .....	8
2.4 Planejamento experimental.....	12
2.5 Ensaio de degradação hidrolítica e hemólise .....	14
2.6 A liga de titânio Ti6Al4V – ELI .....	15
2.7 Métodos de revestimento em ligas de titânio .....	17
2.8 Estruturas híbridas polímero-metal e sobremoldagem por injeção .....	20
2.9 Texturização de superfícies metálicas a laser.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.1.1 G-HDPE .....	25
3.1.2 HDPE- <i>g</i> -MAH .....	25
3.1.3 Ti6Al4V – ELI .....	25
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Síntese e caracterização da HA .....	28
3.2.2 Planejamento experimental .....	30
3.2.3 Processamento dos compósitos.....	32
3.2.4 Caracterização mecânica dos compósitos .....	32

3.2.5 Análise térmica por DSC dos compósitos .....	33
3.2.6 Análise microscópica dos compósitos .....	34
3.2.7 Testes biológicos <i>in vitro</i> dos compósitos .....	34
3.2.8 Corte, usinagem, texturização e caracterização da superfície do Ti6Al4V – ELI .....	36
3.2.9 Processamento da junta híbrida .....	37
3.2.10 Caracterização da junta híbrida.....	39
3.2.11 Forma de análise dos resultados.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Caracterização da hidroxiapatita .....	41
4.2 Propriedades mecânicas dos compósitos .....	44
4.3 Morfologia de fases dos compósitos .....	51
4.4 Análise térmica por DSC dos compósitos .....	53
4.5 Degradação <i>in vitro</i> com PBS dos compósitos.....	57
4.6 Estudos de hemocompatibilidade do compósito .....	58
4.7 Caracterização da superfície do substrato metálico .....	60
4.8 Caracterização da junta híbrida.....	61
5 CONCLUSÕES .....	67
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
APÊNDICE A.....	83
ANEXO A .....	85

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 2.1 – Requisitos mínimos para os revestimentos de hidroxiapatita [56]. .....	18
Tabela 3.1 – Composições definidas de acordo com a metodologia de planejamento experimental do tipo composição central com dois fatores e três pontos centrais. ....	31
Tabela 4.1 – Composição química da hidroxiapatita sintetizada avaliada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). ....	42
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos compostos G-HDPE, G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-g-MAH com diferentes composições estabelecidas pelo planejamento experimental (Tabela 3.1). ....	45
Tabela 4.3 – Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e suas respectivas entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ), determinadas a partir de DSC para o G-HDPE e os compósitos G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-g-MAH com diferentes composições estabelecidas pelo planejamento experimental (Tabela 3.1). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado usando a Equação 3.1. ....	55
Tabela 4.4 – Resultados de hemólise obtidos para o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA (em relação à massa do compósito) e 30% de HDPE-g-MAH (em relação ao teor de HA no compósito). Solução de sangue diluída em PBS e os valores de absorvância medidos em 540 nm do espectro de absorvância. Percentual de hemólise (%H) determinado pela Equação 3.3. ....	59



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Rede cristalina da hidroxiapatita [8]. .....	7
Figura 2.2 – Micrografias de MEV de superfícies fraturadas de compósitos HDPE/HA mostrando partículas de HA descoladas da matriz poliméricas: (a) HDPE1/HA_20 e (b) HDPE2/HA_20 [48]. .....	10
Figura 2.3 – (a) TEM do compósito HDPE/HA_30; (b) TEM do compósito de HDPE/HÁ_30 com 10 phr de HDPE-g-AA [9]. .....	11
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento deste trabalho. ....	27
Figura 3.2 – Geometria e dimensões do inserto metálico de Ti6Al4V – ELI.....	36
Figura 3.3 – Geometria das juntas híbridas produzidas por sobremoldagem por injeção. Dimensões em mm. ....	38
Figura 4.1 – Difratoograma obtido para a hidroxiapatita (HA) sintetizada pelo método de precipitação química em fase aquosa. Padrão 9-432 para a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ da base Powder Diffraction Standards (JCPDS). .....	41
Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partícula da hidroxiapatita (HA) sintetizada (HA). .....	43
Figura 4.3 – Imagens de MEV obtidas para a hidroxiapatita (HA): (a) aumento de 30.000 vezes, (b) aumento de 170.000 vezes. Detalhes das nanopartículas (círculos vermelhos tracejados). .....	44
Figura 4.4 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 4 para os valores do módulo de Young e variável estatisticamente significativa (HA%). .....	47
Figura 4.5 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 5 para os valores de tensão de escoamento e variáveis estatisticamente significativas (HA% e MAH%). .....	48
Figura 4.6 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 6 para os valores do módulo de flexão e variável estatisticamente significativa (HA%). .....	49
Figura 4.7 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 7 para os valores de resistência ao impacto e variáveis estatisticamente significativas (HA% e MAH%). .....	50
Figura 4.8 – Imagens de MEV de alguns compósitos selecionados de G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-g-MAH. (a) G-HDPE com 10% em massa de	

HA, (b) G-HDPE com 30% em massa de HA, (c) G-HDPE com 30% em massa de HA e 10% em massa de HDPE- <i>g</i> -MAH, (d) G-HDPE com 30% em massa de HA e 30% em massa de HDPE- <i>g</i> -MAH.....	52
Figura 4.9 – Curvas de DSC obtidas no (a) primeiro resfriamento e (b) segundo aquecimento dos compósitos: G-HDPE, G-HDPE/HA 90/10, G-HDPE/HA 70/30, G-HDPE com 30% de HA e 10% de HDPE- <i>g</i> -MAH, e G-HDPE com 30% de HA e 30% de HDPE- <i>g</i> -MAH.....	54
Figura 4.10 – Superfície de resposta obtida a partir das Equações 8 e 9. (a) Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e variável estatisticamente significativa (HA%) e (b) Valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e variável estatisticamente significativa (HA%).....	56
Figura 4.11 – Resultados de degradação hidrolítica para o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA e 30% (em relação ao teor de HA) de HDPE- <i>g</i> -MAH após imersão em solução simulada (PBS) por diferentes períodos de tempo. ....	58
Figura 4.12 – Comparação gráfica entre o percentual de hemólise para o controle positivo, controle negativo e para o compósito de G-HDPE com 30% em massa de hidroxiapatita e 30% em massa (em relação ao teor de HA) de HDPE- <i>g</i> -MAH. ....	59
Figura 4.13 – Imagens de microscopia confocal a laser das superfícies do substrato de Ti6Al4V usinado (a) e texturizado a laser (b). Dimensões em $\mu\text{m}$ . ....	60
Figura 4.14 – Curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento das juntas híbridas G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_30/Ti6Al4V.....	62
Figura 4.15 – Fotografia da junta híbrida G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_30/Ti6Al4V – ELI após ensaio de resistência ao cisalhamento, mostrando a falha por delaminação. ....	62
Figura 4.16 – Imagem de microscopia óptica da seção transversal da junta híbrida G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_30/Ti6Al4V – ELI. O polímero está na parte superior e o metal está na parte inferior.....	63
Figura 4.17 – Imagens de MEV das superfícies de fratura da junta híbrida G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_30/Ti6Al4V – ELI submetida ao ensaio de cisalhamento. a) Componente Ti6Al4V – ELI; b) Componente G-HDPE-HA; e c)	

Mapeamento de Ti por MEV-EDS no componente G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_30. ....	64
Figura 4.18 – Curva de fadiga de força versus vida (F-N) para os níveis de carga de 80%, 75%, 70% e 60% da ULSF para as juntas G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_30/Ti6Al4V – ELI. Os dados experimentais foram ajustados por regressão linear.....	65
Figura 4.19 – Imagem do modo de falha por fratura frágil transversal do compósito polimérico próximo à extremidade do inserto metálico das juntas híbridas submetidas a forças cíclicas máximas de 70%, 75% e 80% da ULSF. ....	66



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $\alpha$  – Fase com estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta
- Al – Alumínio
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
- $\beta$  – Fase com estrutura cúbica de corpo centrado
- B – Boro
- C – Carbono
- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – Etileno
- Ca – Cálcio
- Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> – Fórmula Química da Hidroxiapatita
- CaO – Óxido de cálcio
- CCC – Cúbica de corpo centrado
- CEP – Comitê de Ética em Pesquisa
- CEUA – Comissão de Ética no Uso de Animais
- cm<sup>3</sup> – Centímetros cúbicos
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono
- Cr – Cromo
- Cu – Cobre
- D – Diâmetro
- DMA – Dimetilacetamida
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – *Differential Scanning Calorimeter* (Calorimetria Diferencial de Varredura)
- ELI – *Extra Low Interstitial* (Intersticiais Extra Baixos)
- FDA – *Food and Drug Administration*
- Fe – Ferro
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
- g – Grama
- Ga – Gálio

G-HDPE – *High Density Green Polyethylene* (Polietileno Verde de Alta Densidade)

°C – Graus Celsius

H – Hidrogênio

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido Fosfórico

HA – Hidroxiapatita

HC – Hexagonal Compacta

HDPE – *High Density Polyethylene* (Polietileno de Alta Densidade)

HDPE-g-MAH – Polietileno de Alta Densidade Funcionalizado com Anidrido Maleico

ISO – *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

kg – Quilograma

L – Litro

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LDPE – *Low Density Polyethylen* (Polietileno de Baixa Densidade)

LLDPE – *Linear Low Density Polyethylene* (Polietileno Linear de Baixa Densidade)

M – Mega

m – Metro

μ – Micro

m – Mili

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mf – Massa final

Mi – Massa inicial

min – Minuto

Mo – Molibidênio

n – Nano

N – Nitrogênio

Nb – Nióbio

NH<sub>3</sub>OH – Hidróxido de Amônio

Ni – Níquel

O – Oxigênio

P – Fósforo

Pa – Pascal

PBS – *Phosphate Buffered Saline* (Tampão Fosfato Salino)

PE – Polietileno

pH – Potencial Hidrogeniônico

PPGTI – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão da Inovação

ppm – Partes por Milhão

PVDF – Polímero Polifluoreto de Vinilideno

rpm – Rotações por Minuto

s – Segundo

SBF – *Simulated Body Fluid* (Fluido Sanguíneo Simulado)

Si – Silício

Sn – Estanho

Ta – Tântalo

Ti cp – Titânio Comercialmente Puro

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titânio

UHMWPE – *Ultra High Molecular Weight Polyethylene* (Polietileno de Ultra Alta Massa Molar)

ULSF – Força máxima registrada no ensaio de cisalhamento por sobreposição (*ultimate lap-shear force*).

V – Vanádio

Zr – Zircônio



## 1 INTRODUÇÃO

Os desafios científicos e tecnológicos atuais em materiais para aplicações biomédicas são diversos e intrigantes, impulsionados pelo avanço contínuo da medicina e da engenharia de materiais. A busca por materiais que possuam alta biocompatibilidade e capacidade de interação eficaz com sistemas biológicos é primordial. A personalização dos biomateriais para atender às necessidades individuais de cada aplicação representa um desafio significativo. Além disso, é crucial enfrentar de forma imediata o desafio de integrar com sucesso métodos inovadores para aprimorar as propriedades dos biomateriais, garantindo também sua segurança e eficácia ao longo do tempo.

A hidroxiapatita (HA),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é um composto cerâmico a base de fosfato de cálcio e é muito aplicada em implantes por ser um material biocompatível devido à sua propriedade osteogênica e a capacidade de formar fortes ligações físicas com tecidos ósseos do hospedeiro [1]. Dessa forma, a HA é aplicada extensivamente como componente em implantes ortopédicos e dentários [2]. A hidroxiapatita tem composição química semelhante às apatitas biológicas que formam o esqueleto humano e que são responsáveis pela resistência mecânica dos ossos. Entretanto, a hidroxiapatita não é aplicada de maneira isolada, mas sim como elemento integrante de materiais compósitos [3], [4].

Compósitos a base de polietileno de alta densidade (HDPE) e hidroxiapatita (HA) têm sido desenvolvidos visando aplicação em implantes ortopédicos, tendo em vista as suas ótimas propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência e dureza) e boas propriedades biológicas (baixa toxicidade e biocompatibilidade) [5]. Bonfield e colaboradores, em 1980, foram pioneiros neste tipo de técnica para aplicação em implantes ósseos, produzindo compósitos HDPE/HA através de moldagem por compressão. Os autores demonstraram que a hidroxiapatita reforça a matriz de polietileno com o aumento do módulo de Young [6]. Entretanto, o HDPE é um polímero apolar e, conseqüentemente, a interação interfacial em compósitos HDPE/HA é restrita à ancoragem mecânica [7], [8]. O polietileno de alta densidade funcionalizado com

anidrido maleico (HDPE-*g*-MAH) demonstrou ser um bom agente compatibilizante interfacial para compósitos de HDPE/HA [9], [10]. Isso se deve às interações químicas entre a unidade de anidrido maleico e os grupos polares da hidroxiapatita, que produzem uma interface forte durante o processamento no estado fundido, auxiliando na dispersão da HA na matriz de HDPE [11], [12]. Embora os estudos sobre compósitos de polietileno e hidroxiapatita (compatibilizados ou não) relatados na literatura tenham trazido *insights* sobre os efeitos da composição no desempenho mecânico, não foram encontrados estudos de otimização da relação do teor de compatibilizante com o da carga no compósito HDPE/HDPE-*g*-MAH/HA, e a análise estatística se revela primordial na determinação da proporção ideal para aprimorar as propriedades desejadas.

As ligas de titânio são as mais comumente empregadas na produção de implantes, especialmente para a fabricação de dispositivos de fixação óssea usados em ortopedia e odontologia [13]. Isso se deve às suas características físicas e mecânicas, como módulo de elasticidade comparável ao do osso, elevada resistência à fadiga quando submetido a esforços de tração, boa dureza, elevada relação resistência/peso, baixa densidade, excelente resistência à corrosão e ao desgaste, baixos índices de liberação de íons, biocompatibilidade superior e natureza não alérgica [14]–[17]. Dentre as ligas de titânio, a liga Ti6Al4V – ELI (*Extra Low Intersticial* – Intersticiais Extra Baixos) é a mais utilizada para a fabricação de implantes. Nessa liga, os elementos intersticiais ferro e oxigênio são cuidadosamente controlados para melhorar a ductilidade e tenacidade do material [16]. Embora o titânio apresente boas propriedades para aplicações em implantes, seus índices de osteocondutividade e osseointegração são reduzidos [18]. Após exposição ao ar, uma fina camada de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) de 5–10 nm de espessura se forma espontaneamente na superfície do titânio. Este filme de TiO<sub>2</sub> provoca efeito de passivação, isolando a superfície do titânio do ambiente biológico [19]. Sendo assim, diferentes modificações de superfície (por tratamentos físicos, químicos e térmicos) têm sido estudadas e desenvolvidas com o objetivo de melhorar a osteocondutividade e osseointegração dos implantes de titânio com o tecido ósseo [20], [21]. Já é comprovado que o revestimento dos implantes de titânio por compostos

bioativos como a hidroxiapatita (HA), contribui com uma camada intermediária entre a superfície do implante e o tecido circundante, o que estimula a regeneração óssea *in vivo* ao longo da superfície do implante [22]. A fim de melhorar as propriedades mecânicas destes revestimentos, pesquisadores têm misturado a HA com outros materiais, formando compósitos de hidroxiapatita [23]–[26]. Na literatura, são apresentados diversos processos de deposição da HA sobre implantes de Ti6Al4V – ELI, tais como a pulverização através de plasma, eletrodeposição, sol-gel, método biomimético, entre outros [27]–[29]. O método de pulverização através de plasma gera um revestimento com densidade não uniforme e com baixa força de adesão. A eletrodeposição exige elevadas temperaturas de deposição, tornando o revestimento mais suscetível à fratura. No método sol-gel, alguns processos exigem atmosfera controlada e as matérias-primas aplicadas são relativamente caras. Já o método biomimético é relativamente demorado [30]. Tais fatores tornam estes métodos mais caros e complexos, sendo interessante avaliar processos alternativos.

Um conceito promissor e ainda não explorado para aplicação em implantes envolve o desenvolvimento de uma estrutura híbrida que combine o compósito HDPE/HA e a liga Ti6Al4V – ELI. A sobremoldagem por injeção possui enorme potencial para a hibridização do HDPE/HA sobre o Ti6Al4V – ELI. Esta técnica é amplamente utilizada para a produção em escala de objetos com formas complexas e que exigem atenção especial com relação às tolerâncias dimensionais, geralmente necessitando de pouca ou nenhuma operação de acabamento. Com este processo, componentes, ou revestimentos, podem ser fabricados em grandes quantidades e variadas espessuras e geometrias a um custo razoável, o que oferece viabilidade ao processo [31]–[34]. Assim, quando comparado com outros métodos já aplicados para produzir revestimentos, o processo de moldagem por injeção oferece melhor precisão e acabamento superficial, maior produtividade e baixo custo operacional e de mão-de-obra.

O objetivo principal deste estudo consiste no desenvolvimento de um compósito de polietileno de alta densidade verde (G-HDPE) e hidroxiapatita (HA) e posterior hibridização sobre uma liga de titânio Ti6Al4V – ELI, visando aplicações biomédicas. O desenvolvimento do compósito envolveu,

primeiramente, as etapas de síntese (precipitação em meio aquoso) e caracterização (DRX, FRX, distribuição granulométrica e MEV) da hidroxiapatita. Na sequência, com o auxílio de planejamento experimental do tipo composição central com dois fatores (variáveis) e três pontos centrais, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, foi realizada a preparação do compósito HDPE/HA/HDPE-g-MAH por extrusão e moldagem por injeção, seguido de caracterização morfológica (MEV), térmica (DSC), mecânica (tração, flexão e impacto) e biológica (degradação hidrolítica e hemólise). O desenvolvimento da junta híbrida envolveu as etapas de preparação do substrato metálico de Ti6Al4V – ELI (corte, usinagem e texturização a laser), sobremoldagem por injeção do compósito em Ti6Al4V – ELI, e caracterização por ensaio de cisalhamento, ensaio de fadiga, microscopia óptica e MEV – EDS. A abordagem multimaterial deste estudo abre caminho para a manufatura avançada de dispositivos para aplicações biomédicas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Polietileno de alta densidade verde

O Polietileno de Alta Densidade (HDPE) é um polímero termoplástico amplamente usado, pertencente à família dos polietilenos, caracterizado por sua estrutura molecular linear e compacta, conferindo-lhe alta densidade e propriedades como resistência, rigidez e estabilidade térmica. Essas características o tornam valioso em diversas aplicações, incluindo embalagens, construção civil e indústria automotiva. Além disso, o HDPE encontra aplicação na área biomédica, devido à sua biocompatibilidade, resistência química e facilidade de moldagem, sendo usado em implantes ortopédicos, equipamentos médicos, próteses, dispositivos de diagnóstico e embalagens para medicamentos. O desenvolvimento de variantes de HDPE de base biológica e a promoção de práticas de reciclagem contribuem para a sustentabilidade ambiental na área biomédica. O HDPE destaca-se como um material promissor nas inovações biomédicas, promovendo soluções eficazes para melhorar a saúde e o bem-estar dos pacientes, evidenciando sua relevância no avanço da medicina e tecnologia médica [35].

Tradicionalmente, a produção de HDPE utiliza matéria-prima proveniente de fonte fóssil, como o petróleo. Entretanto, em 2010, a Braskem lançou o primeiro polietileno certificado de fonte 100% renovável, o polietileno verde (*Green HDPE*), sendo produzido a partir da cana-de-açúcar. De acordo com o IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o polietileno verde é um biopolímero de base biológica por ser produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar [36], [37]. O cultivo da cana-de-açúcar captura CO<sub>2</sub> da atmosfera durante o seu processo natural de fotossíntese. A cana é colhida e convertida em etanol e açúcar. O bagaço da cana, produto desta conversão, é transformado em bioenergia, a fim de atender as necessidades energéticas do processo produtivo além de parte da demanda de energia das cidades. Na sequência, o etanol é convertido em eteno verde e, a partir deste ponto, a produção do polietileno verde segue o mesmo caminho que a produção do polietileno

convencional. A produção anual de 200 mil toneladas de polietileno verde representa uma redução de 950 mil toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera (BRASKEM, 2019). Após o final de sua vida útil, o polietileno verde pode ser reciclado, gerando emissão neutra de carbono, pois o CO<sub>2</sub> liberado é de origem atmosférica e será novamente capturado na próxima safra de cana-de-açúcar. Segundo a fabricante Braskem, a resina *SGE 7252*, objeto deste estudo, é um polietileno de alta densidade com tecnologia bimodal produzido a partir de uma rota considerada verde, por isso denominado por G-HDPE (*Green HDPE*). Esta resina atende à regulamentação da FDA e é produzida a partir do etanol de cana de açúcar, apresentando um conteúdo mínimo de fonte renovável de 96%, determinado conforme ASTM D6866 – por isso atribui-se o termo “Verde”. O termo bimodal refere-se à dupla distribuição de massa molar deste polímero, o que torna possível combinar boas propriedades e processabilidade. Sendo assim, a utilização do G-HDPE como matriz em compósitos é vantajosa em virtude de suas boas propriedades mecânicas, processabilidade e de sua aprovação junto à FDA.

## 2.2 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) é um composto cerâmico de fosfato de cálcio amplamente reconhecido por suas aplicações fundamentais na área biomédica e odontológica. Trata-se de uma substância polar excepcionalmente semelhante às apatitas naturais presentes nos ossos e dentes humanos [38], cuja composição química é representada pela fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Esta semelhança química única confere à HA uma biocompatibilidade excepcional, tornando-a um material altamente adequado para uma variedade de aplicações biomédicas [39], [40].

Além disso, a HA é conhecida por sua estrutura cristalina que se assemelha à da apatita natural encontrada nos tecidos do corpo humano. Essa semelhança estrutural desempenha um papel crucial na interação da HA com o tecido ósseo, facilitando a osseointegração. A presença de íons de cálcio e

fosfato em sua estrutura, que são elementos fundamentais na formação e regeneração óssea, também é notável. Na Figura 2.1 é apresentada a estrutura hexagonal da HA, composta por átomos de Cálcio (Ca), Fósforo (P), Oxigênio (O) e Hidrogênio (H), organizados espacialmente em uma estrutura hexagonal [8], [38], [41].

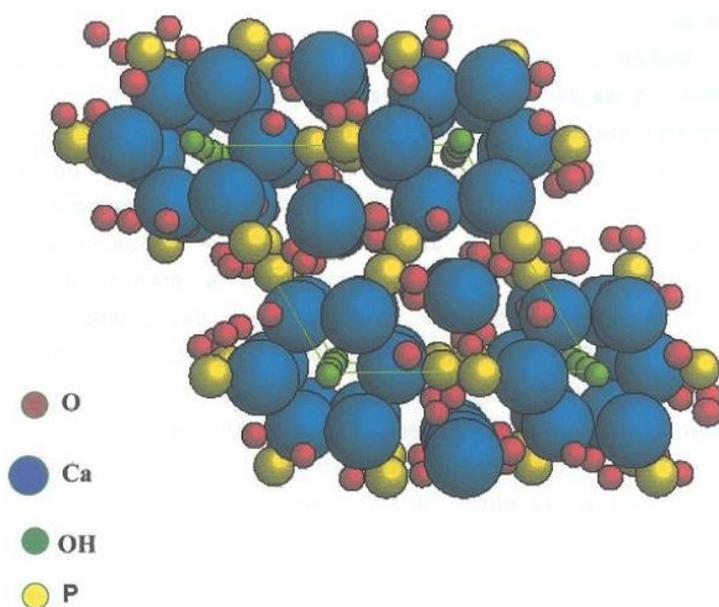


Figura 2.1 – Rede cristalina da hidroxiapatita [8].

A HA é reconhecida por suas propriedades físicas e mecânicas notáveis, incluindo módulo de elasticidade comparável ao do osso, excelente resistência à compressão e tração, alta dureza, e resistência à corrosão e ao desgaste. Todas essas propriedades a tornam adequada para implantes ortopédicos e odontológicos, contribuindo para a longevidade desses implantes [42].

Atualmente, a HA é amplamente utilizada como revestimento em implantes ortopédicos e dentários, impulsionando a osseointegração e, conseqüentemente, acelerando a recuperação do paciente e melhorando a estabilidade dos implantes. Sua aplicação se estende ainda a sistemas de liberação controlada de fármacos, aproveitando sua estrutura porosa que permite a incorporação de substâncias ativas, como antibióticos ou fatores de

crescimento. Essa capacidade de promover a cicatrização e regeneração do tecido a torna valiosa nesse contexto [38], [43].

Além das aplicações consolidadas, pesquisas recentes estão focadas em aprimorar as propriedades da HA e expandir suas aplicações. Uma abordagem promissora é a utilização de compósitos de matrizes poliméricas, como o polietileno de alta densidade (HDPE), combinados com HA. Esses compósitos têm demonstrado potencial para a fabricação de implantes com propriedades mecânicas superiores, indicando um horizonte promissor para futuras inovações nesta área.

### **2.3 Compósitos de HDPE e hidroxiapatita**

Compósitos poliméricos à base de hidroxiapatita têm sido amplamente estudados para aplicações em engenharia de tecidos ósseos, como implantes e enxertos, devido à sua capacidade de imitar as propriedades dos ossos naturais [43]–[49]. Dentre os polímeros utilizados como matriz nesses compósitos, o polietileno (PE) tem se destacado devido à sua estabilidade química, boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade [50]–[59].

Wang, Joseph e Bonfield avaliaram os efeitos do tamanho de partículas de HA nas propriedades de compósitos HDPE/HA. Os compósitos foram preparados através de moagem centrífuga e moldagem por compressão. Verificou-se que os compósitos produzidos com partículas menores (4,14  $\mu\text{m}$ ) de HA apresentaram maiores valores médios para o módulo de elasticidade longitudinal (2,63 GPa) e resistência à tração (18,69 MPa), mas menor deformação até a ruptura (11,22%). Um exame mais aprofundado das superfícies da fratura revelou interação fraca entre a HA e o HDPE, indicando a necessidade de melhorar a resistência interfacial entre os respectivos componentes [60].

Zhang e Tanner investigaram a energia total absorvida e a força de impacto máxima de compósitos HDPE/HA preparados em extrusora dupla rosca e moldados por compressão. Dois tipos de HDPE foram estudados. Um deles

era uma categoria para moldagem por sopro (HDPE1) e o outro era uma categoria para moldagem por injeção (HDPE2). Pode-se observar que tanto a energia total absorvida quanto a força de impacto máxima diminuíram com o aumento do teor de HA. Para os compósitos com matriz de polímero HDPE1, a energia total absorvida e a força de impacto máxima caíram drasticamente de 93,6 J e 5452,9 N para o HDPE1 não preenchido para 26,0 J e 2637,8 N para 20% de HA-HDPE1 e para 7,6 J e 1155,6 N para 40% de HA-HDPE1, respectivamente. O HDPE1 de maior peso molecular tem uma resistência ao impacto muito maior do que o HDPE2 de menor peso molecular. A tenacidade à fratura e a força de impacto máxima diminuíram de 93,6 J e 5452,9 N para o HDPE1 não preenchido para apenas 5,1 J e 927,7 N para o HDPE2 não preenchido, respectivamente. Para os compósitos com a matriz de HDPE2 de menor peso molecular, a diminuição das propriedades de impacto com o aumento da fração volumétrica de HA é menor do que nos compósitos com a matriz de HDPE1, o que mostra que a matriz polimérica desempenha um papel importante no comportamento ao impacto dos compósitos de HA-HDPE. Tais reduções de propriedades foram atribuídas às interfaces fracas entre a matriz (HDPE) e a carga (HA), o que resultou na formação de vazios e, conseqüentemente, propagação de trincas [48]. Na Figura 2.2 são apresentadas as imagens de MEV em alta ampliação da superfície de fratura dos compósitos após o teste de impacto. As partículas de HA podem ser claramente observadas. Nota-se que há pouco polímero cobrindo as superfícies das partículas e que existem vazios entre as partículas e a matriz de polietileno. Além disso, alguns vazios estão presentes como resultado de algumas partículas de HA terem se soltado ou terem sido arrancadas durante o teste de impacto. Tais situações indicam que a ligação interfacial entre as partículas de HA e a matriz de HDPE é relativamente fraca.

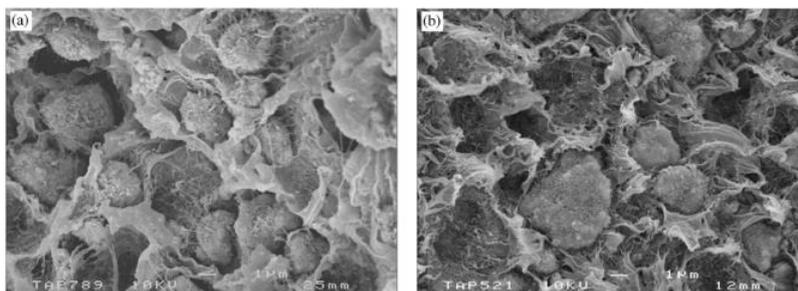


Figura 2.2 – Micrografias de MEV de superfícies fraturadas de compósitos HDPE/HA mostrando partículas de HA descoladas da matriz poliméricas: (a) HDPE1/HA\_20 e (b) HDPE2/HA\_20 [48].

Albano et al. verificaram que a mistura de polímeros não polares, como o HDPE, com componentes polares, como o HA, resulta em materiais com propriedades mecânicas pobres, morfologia instável e interfaces fracas, tornando estritamente necessária sua compatibilização [9]. O objetivo do trabalho foi avaliar a compatibilidade de compósitos de poliolefinas (HDPE e PP) com 30% em massa de hidroxiapatita de tamanho de partícula em nanoescala (20 – 60 nm), empregando polímeros enxertados para melhorar a interação entre as fases e, portanto, as propriedades do compósito. A funcionalização do HDPE e de um PP foi realizada em solução, empregando-se o ácido acrílico (AA) como monômero de enxertia e o peróxido de dicumila como iniciador (catalisador a reação). Os compósitos de HDPE e PP com 30% em massa de hidroxiapatita foram fundidos em um misturador interno, variando a quantidade de agente de compatibilização (ácido acrílico) em 4, 6, 8 e 10 partes por cem (phr). Os graus de enxertia do AA obtidos foram 0,72 e 0,38% em massa para o HDPE e o PP, respectivamente. Os compósitos de HDPE revelaram um aumento no módulo de Young com a adição de HDPE-g-AA. Esse comportamento pode estar relacionado à dispersão e distribuição do material de enchimento na matriz, bem como ao aumento da interação entre a matriz e o enchimento (HA), por meio dos grupos polares do AA. Os compósitos de PP com PP-g-AA apresentaram comportamento semelhante. Com relação aos valores de tensão e deformação na ruptura também foi observado um leve aumento nesses valores com a adição do polímero enxertado aos compósitos de HDPE; no entanto, não houve variação significativa nos compósitos de PP.

Durante os ensaios de tração, não foi possível identificar o ponto de transição do comportamento elástico para o comportamento plástico dos compósitos. O grau de cristalinidade diminuiu com o aumento do teor de compatibilizante nos compósitos HDPE/HDPE-g-AA/HA e PP/PP-g-AA/HA. Na Figura 2.3 (a) observa-se uma microscopia eletrônica por transmissão (TEM) do compósito HDPE/HA, que evidencia a presença de aglomerados de partículas de HA devido a uma fraca dispersão da carga. Na Figura 2.2 (b) está apresentada a micrografia do compósito de HDPE/HA\_30 com 10 phr de HDPE-g-AA, onde percebe-se que o compatibilizante aumentou a dispersão da carga na matriz de HDPE.

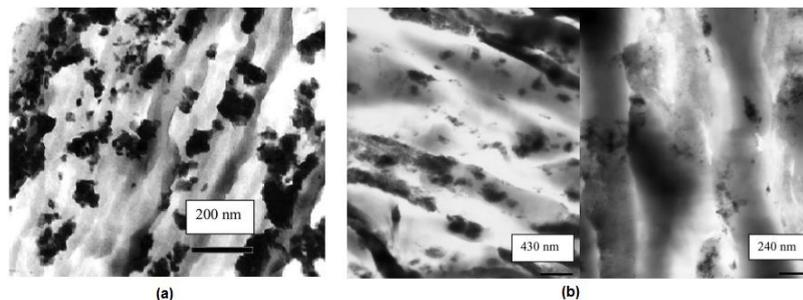


Figura 2.3 – (a) TEM do compósito HDPE/HA\_30; (b) TEM do compósito de HDPE/HÁ\_30 com 10 phr de HDPE-g-AA [9].

Devido à natureza apolar do HDPE, a interação com a HA é de baixa intensidade e ocorre por ancoragem mecânica [7], [8], em virtude da contração da matriz de HDPE em torno das partículas de HA durante a solidificação do compósito, após o processamento. Quando estes compósitos são solicitados mecanicamente, há deslocamento das partículas de HA da matriz de HDPE, resultando em propriedades mecânicas pobres [61]. O polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (HDPE-g-MAH) tem se demonstrado um agente eficaz de compatibilização interfacial em compósitos de HDPE/HA [9], [10]. Esse efeito é atribuído às interações químicas entre as unidades de anidrido maleico e os grupos polares presentes na hidroxiapatita, resultando na formação de uma interface robusta durante o processamento por fusão. Essa interação química auxilia na dispersão homogênea da HA na matriz de HDPE.

Embora os estudos sobre compósitos de PE/HA não compatibilizados e compatibilizados com HDPE-*g*-MAH relatados na literatura tenham trazido *insights* sobre os efeitos da composição no desempenho mecânico, não foram encontrados estudos de otimização da relação do compatibilizante no compósito, e a análise estatística se revela instrumental na determinação da proporção ideal para aprimorar as propriedades desejadas.

.Além disso, os estudos sobre compósitos de PE/HA descritos na literatura têm amplamente utilizado polímeros derivados do petróleo [43]–[49]. No entanto, a crescente demanda por novos materiais e processos para o desenvolvimento de compósitos com propriedades inovadoras e menor impacto ambiental reflete uma tendência global. Nesse contexto, a substituição de polímeros convencionais, produzidos a partir de processos químicos e petroquímicos, por polímeros sintetizados por métodos químicos verdes ganha cada vez mais destaque [62], [63]. Esses polímeros verdes representam uma oportunidade promissora para o desenvolvimento de uma nova classe de compósitos poliméricos, caracterizados pela responsabilidade ambiental, sem comprometer suas propriedades em relação aos compósitos convencionais.

## **2.4 Planejamento experimental**

O planejamento experimental é uma metodologia essencial na pesquisa científica, desempenhando um papel fundamental na otimização de processos, na investigação de relações causa-efeito e na redução da variabilidade experimental. Envolve a manipulação de variáveis independentes (fatores) para observar seu impacto nas variáveis dependentes (respostas). Hipóteses de pesquisa claras e objetivos específicos orientam o planejamento experimental, enquanto a replicação e a aleatorização garantem resultados confiáveis.

Existem diferentes abordagens de planejamento experimental, incluindo planejamento fatorial, composição central e superfícies de resposta. O planejamento fatorial permite a avaliação simultânea dos efeitos de múltiplos fatores, sendo projetado e analisado com base em um conjunto de experimentos

cuidadosamente estruturados. Já o planejamento do tipo composição central, se concentra na investigação de respostas geradas a partir das combinações ou misturas de diferentes elementos ou variáveis de interesse, com pontos centrais estrategicamente escolhidos. O planejamento do tipo superfícies de resposta é utilizado para otimizar processos, identificando as melhores condições experimentais dentro de um espaço de resposta [64].

O uso do planejamento experimental oferece diversas vantagens significativas. Primeiramente, destaca-se sua eficiência experimental, que possibilita a obtenção de informações valiosas com um número reduzido de experimentos. Isso não apenas economiza tempo, mas também otimiza o uso de recursos disponíveis. Além disso, o planejamento experimental proporciona economia de materiais e recursos por meio de uma abordagem cuidadosamente estruturada. A alocação precisa dos recursos é fundamental para manter o orçamento sob controle e garantir a viabilidade do projeto. Outra vantagem crucial reside na capacidade do planejamento experimental de respaldar a tomada de decisões embasadas em evidências sólidas. Ao produzir resultados confiáveis e robustos, essa metodologia auxilia na formulação de conclusões embasadas em dados empíricos, o que é fundamental em pesquisa científica e na resolução de problemas práticos [64], [65].

O planejamento experimental se destaca por sua eficiência, economia e apoio à tomada de decisões informadas, tornando-se uma ferramenta valiosa em diversas áreas de pesquisa e aplicação prática.

No presente trabalho, utilizou-se o planejamento experimental do tipo composição central com dois fatores e três pontos centrais. Esta é uma metodologia poderosa e eficaz para investigar o impacto de duas variáveis independentes (fatores) sobre uma variável de resposta em um experimento. Esta abordagem revela-se particularmente valiosa quando se almeja examinar como a combinação de diferentes níveis dos fatores afeta a variável de interesse. O traço distintivo deste método é a inclusão de três pontos centrais. Esses pontos representam experimentos repetidos com níveis médios dos dois fatores, desempenhando um papel fundamental na avaliação da curvatura da resposta em relação às alterações nos níveis dos fatores [64]–[67]. Além dos pontos

centrais, é essencial incorporar níveis baixos e altos para cada fator, permitindo avaliar o efeito das variações extremas desses fatores sobre a variável de resposta. A matriz de planejamento, uma representação tabular das combinações de níveis de fatores em cada experimento, é utilizada para estruturar sistematicamente a pesquisa.

Após a condução dos experimentos, a análise estatística dos resultados possibilita a avaliação de como as mudanças nos níveis dos fatores influenciam a variável de resposta. Isso frequentemente inclui a construção de modelos matemáticos que representam as relações entre os fatores e a resposta observada.

O planejamento experimental do tipo composição central oferece várias vantagens notáveis, incluindo a habilidade de investigar os efeitos conjuntos dos fatores, a identificação de condições ótimas (valores ideais dos fatores) e a eficiência na alocação de recursos experimentais.

Para realizar a análise estatística e modelagem dos resultados, frequentemente se recorre a softwares estatísticos especializados, como o STATISTICA, *Design of Experiments* (DOE), ou ferramentas estatísticas disponíveis em pacotes como R ou MATLAB.

## **2.5 Ensaios de degradação hidrolítica e hemólise**

Os ensaios de degradação hidrolítica e hemólise são importantes para avaliar a segurança e eficácia de materiais e substâncias em um ambiente controlado antes de serem aplicados em organismos vivos. Tanto o ensaio de degradação hidrolítica quanto o ensaio de hemólise são frequentemente realizados *in vitro*, ou seja, são conduzidos em um ambiente controlado de laboratório e fora do organismo vivo [46], [47], [68].

De acordo com a ISO 10993, ensaios em animais de laboratório devem ser precedidos do ensaio de citotoxicidade *in vitro*. Este é o primeiro teste que deve ser realizado a fim de avaliar a biocompatibilidade de qualquer material a ser aplicado em dispositivos médicos. Os ensaios *in vivo* só podem ser

realizados após comprovada a não toxicidade do material através de testes *in vitro* [68].

Em um ensaio de degradação hidrolítica *in vitro*, várias características podem ser medidas para avaliar a estabilidade e a degradação de um material ou substância quando expostos a um ambiente aquoso simulado. Isso inclui observar mudanças físicas e químicas no material, como alterações na forma, estrutura e composição química, avaliar mudanças nas propriedades mecânicas e a liberação de subprodutos ou componentes degradados, como também observar as mudanças morfológicas na estrutura do material durante a degradação. A perda de massa do material ao longo do tempo também pode ser determinada, indicando a quantidade de material que foi degradada. Essas análises possibilitam avaliar a viabilidade de aplicação do material testado em várias áreas, como biomateriais, embalagens e dispositivos médicos, proporcionando informações valiosas sobre sua estabilidade e comportamento em condições simuladas de exposição a fluidos corporais ou ambientes com presença de água [68].

No ensaio de hemólise, a liberação de hemoglobina do interior das hemácias, indicando a ruptura da membrana celular (hemólise), é medida. Isso pode ser feito por espectrofotometria, onde a absorvância da hemoglobina é registrada. Esse ensaio é importante para determinar o potencial hemolítico de uma substância e, conseqüentemente, seu impacto nas células sanguíneas.

## **2.6 A liga de titânio Ti6Al4V – ELI**

O titânio e suas ligas, por serem materiais inertes e biocompatíveis, são uma classe de materiais dos mais utilizados na maioria das aplicações em implantes. Quando em contato com o oxigênio, uma camada superficial inerte de óxidos é formada, o que reduz a sua bioatividade mas também impede a descarga de íons no organismo. A energia superficial do titânio permite que o sangue se espalhe de maneira homogênea sobre o implante, facilitando a proliferação celular, caracterizando sua biocompatibilidade [69], [70].

O titânio e suas ligas são altamente valorizados devido ao seu notável conjunto de propriedades, especialmente relevantes para aplicações biomédicas. Entre essas propriedades, destacam-se a alta resistência específica, resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixa densidade. A resistência específica, que se refere à relação entre resistência mecânica e densidade, é significativamente elevada no titânio. Essa característica, combinada à resistência à corrosão, desempenha um papel crucial em aplicações biomédicas, proporcionando suporte estrutural durável em dispositivos implantáveis, como implantes ortopédicos. Ademais, a biocompatibilidade do titânio é essencial, já que o organismo humano o tolera bem, minimizando reações adversas quando utilizado em implantes. Além disso, o titânio apresenta baixa densidade, com um valor de aproximadamente  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , o que contribui para sua aplicabilidade em dispositivos biomédicos mais leves e confortáveis. Essas propriedades tornam o titânio e suas ligas altamente adequados para próteses, pinos ósseos, parafusos e diversas outras aplicações no campo biomédico, promovendo avanços significativos na saúde e na qualidade de vida dos pacientes [71].

As propriedades mecânicas das ligas de titânio, como resistência, ductilidade, resistência à fluência, tenacidade à fratura e resistência à propagação de trinca, dependem essencialmente da microestrutura, que é formada durante o processamento termomecânico e também durante procedimentos de tratamento térmico. Portanto, é muito importante entender a natureza das transformações de fase que ocorrem em diferentes condições de tratamento térmico.

O titânio é um elemento alotrópico, ou seja, existe em mais de uma forma cristalográfica, sendo estável apenas em determinadas faixas de temperatura. Da temperatura ambiente até  $882^\circ\text{C}$ , o titânio exibe uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (HC), fase  $\alpha$ . Em  $882^\circ\text{C}$  o titânio sofre uma transformação de fase, alterando sua estrutura para cúbica de corpo centrado (CCC), fase  $\beta$ , que permanece estável até o ponto de fusão a aproximadamente  $1678^\circ\text{C}$ . Em  $1678^\circ\text{C}$  o titânio funde e sua evaporação ocorre a aproximadamente  $3260^\circ\text{C}$  [70], [71]. As aplicações do titânio dependem de suas propriedades, ou

seja, dependem das fases presentes em sua microestrutura e do tamanho e forma dos grãos.

Comercialmente, as ligas de titânio são divididas em ligas  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ , conforme o tipo e o teor de elementos de liga. Os elementos  $\alpha$  estabilizadores são representados por elementos substitucionais, como Alumínio (Al), Estanho (Sn), Gálio (Ga) e Zircônio (Zr), e por elementos intersticiais, como Carbono (C), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N). Os elementos de liga são conhecidos como  $\beta$  estabilizadores e atuam na redução da temperatura de transformação de fase, sendo representados pelos metais de transição: Vanádio (V), Cromo (Cr), Tântalo (Ta), Molibidênio (Mo) e Níobio (Nb). Em algumas situações, para melhorar a estabilidade química, a resistência mecânica e o refino de grão, outros elementos de liga podem ser adicionados: Ferro (Fe), Cobre (Cu), Silício (Si), Boro (B) e Níquel (Ni) [72].

As ligas ( $\alpha + \beta$ ) apresentam boa resistência à corrosão, resistência mecânica e biocompatibilidade. Atualmente, a liga de titânio mais aplicada em todas as áreas é a liga Ti6Al4V ( $\alpha + \beta$ ), de origem aeronáutica, sendo a primeira liga de titânio utilizada como biomaterial [16].

O grau ELI (*Extra Low Interstitial* – Extra Baixos Teores de Elementos Intersticiais) contém impurezas intersticiais, como nitrogênio, hidrogênio e carbono, em níveis mais baixos do que as ligas aplicadas na aeronáutica, sendo esta especificação aplicada para fabricação de biomateriais. O Ti6Al4V – ELI apresenta grande resistência mecânica, sendo aplicado em placas de fixação óssea e em hastes de articulações de quadril [73].

## 2.7 Métodos de revestimento em ligas de titânio

Embora o titânio apresente características desejáveis para aplicações como material de implante, sua osteocondutividade e osseointegração são baixas [18]. A fim de melhorar a osteocondutividade e osseointegração dos implantes de titânio, diferentes modificações de superfície por tratamentos físicos, químicos e térmicos foram desenvolvidas [20], [21], [74].

A aplicação de uma boa técnica de revestimento pode melhorar as condições de contato entre o osso e o implante, contribuindo positivamente para as aplicações de implantes de titânio [74]–[76]. Foi demonstrado que um revestimento de hidroxiapatita bioativo no implante de titânio atua como uma camada intermediária entre a superfície do implante e o tecido circundante, estimulando a formação óssea *in vivo* ao longo da superfície do implante [22].

Existem vários processos de deposição de revestimento de hidroxiapatita estudados, tais como revestimento por imersão, sol-gel, deposição eletroforética, deposição eletroquímica, pulverização através de plasma, pulverização por chama em suspensão de alta velocidade, revestimento crepuscular, prensagem isostática a quente e deposição por laser pulsado [77]. A questão crítica está relacionada à força de adesão entre o substrato metálico e a camada de revestimento, pois a separação destas partes resulta em respostas clínicas adversas aos implantes e ao tecido circundante [78], [79].

Na Tabela 2.1 são apresentados os requisitos mínimos que deverão ser observados em revestimentos de hidroxiapatita (de modo geral), conforme descrito nos procedimentos da FDA e seguindo os padrões ISO [80].

Tabela 2.1 – Requisitos mínimos para os revestimentos de hidroxiapatita [56].

Propriedade	Especificações
Espessura	Não especificada
Cristalinidade	Mínima de 62%
Pureza da fase	Mínima de 95%
Relação Ca/P	1,67 – 1,76
Densidade	2,98 g/cm <sup>3</sup>
Metais pesados	< 50 ppm
Resistência à tração	> 50,8 MPa
Resistência ao cisalhamento	> 22 MPa
Resistência à abrasão	Não especificada

Entretanto, há problemas relacionados com perda óssea ao redor de implantes de titânio recobertos com HA devido sua elevada rigidez [81]. O

implante ósseo deve apresentar propriedades mecânicas semelhantes às propriedades mecânicas dos ossos. Do contrário, a disparidade de propriedades poderá provocar o “afrouxamento” (*loosening*), isto é, com o passar do tempo, o material do implante tende a se desprender do osso [6].

Compósitos poliméricos reforçados com hidroxiapatita apresentam vantagens ao serem utilizados em implantes ortopédicos, incluindo, em particular, a possibilidade de variar suas propriedades mecânicas para permitir melhor compatibilidade mecânica com os ossos [44]. Com relação à deposição desses compósitos poliméricos em superfícies metálicas, observa-se na literatura a utilização do método de deposição “*casting*” através de rota polimérica [70]. Nesse trabalho, foram produzidos recobrimentos de polifluoreto de vinilideno (PVDF) e compósito  $\alpha$ -PVDF/HA sobre a superfície de um substrato de titânio comercialmente puro (Ti cp) pré-modificado por irradiação por feixe de laser. A preparação dos recobrimentos se deu pela mistura de PVDF dissolvido em dimetilacetamida (DMA) com emulsão de HA também em DMA. Em seguida, espalhou-se a mistura sobre amostras de Ti cp e deixou-se em estufa para secar. Os resultados mostraram que a metodologia utilizada proporcionou um recobrimento fortemente aderido e uniforme, com pouca variação de espessura ao longo da superfície recoberta.

Dentre as diferentes técnicas de processamento de polímeros aplicadas na produção de materiais com tamanho e forma específicos, a moldagem por injeção é altamente preferida para sistemas de produção em massa e tem sido usada por muitos anos na indústria de polímeros, incluindo a biomédica. Esta tecnologia é muito procurada para aplicações industriais por possibilitar a produção de peças com formas complexas, possibilitar automação simples, apresentar tempos de ciclo curtos e pelo seu baixo custo na fabricação, especialmente para grandes quantidades de peças [31]. Assim, há um grande potencial, ainda pouco explorado, em se aplicar a sobremoldagem por injeção para o recobrimento de metais com compósitos poliméricos, visando a fabricação de estruturas híbridas para aplicações em implantes.

## 2.8 Estruturas híbridas polímero-metal e sobremoldagem por injeção

Estruturas Híbridas Polímero-Metal (PHM), também referidas como Estruturas Híbridas Metal-Polímero (MPH), representam uma abordagem de engenharia destinada a integrar de maneira sinérgica as propriedades distintas de ambos os materiais em uma única estrutura coesa. Essa fusão estratégica permite a sinergia entre a alta rigidez e resistência dos metais com a leveza e a versatilidade dos polímeros. Além do aço, metais leves como alumínio, magnésio e titânio têm sido estrategicamente combinados com polímeros tanto reforçados quanto não reforçados, ampliando as possibilidades de aplicação dessas estruturas inovadoras. Setores industriais relevantes, como transporte, infraestrutura civil, dispositivos elétricos, eletrodomésticos e dispositivos biomédicos, têm adotado amplamente as vantagens oferecidas pelas estruturas PHM, consolidando seu papel vital na engenharia contemporânea [82], [83].

Quando se trata de unir polímeros e metais, as abordagens tradicionais mais comuns incluem a fixação mecânica e a colagem adesiva. Na fixação mecânica, os componentes metálicos e poliméricos são perfurados e unidos através de parafusos, rebites ou outros tipos de fixadores. Essa técnica se destaca pela simplicidade de montagem, desmontagem e possibilidade de reciclagem. Por outro lado, a colagem adesiva envolve um processo que inclui a preparação da superfície, aplicação de promotores de adesão, aplicação do adesivo, união das superfícies com a aplicação de pressão e, por fim, a cura do adesivo. Diferentemente da fixação mecânica, o uso de adesivos resulta em uma menor concentração de tensões, uma vez que não são necessários furos, representando uma das principais vantagens dessa técnica. Apesar das vantagens, ambos os métodos apresentam desafios significativos relacionados à fabricação e desempenho das estruturas híbridas. Na fixação mecânica, esses desafios estão ligados à complexidade de várias etapas do processo e à concentração de tensão devido à presença de furos. Já na colagem adesiva, os desafios incluem longos tempos de cura, baixa resistência térmica e química, além do uso de produtos químicos e solventes que podem apresentar riscos [83], [84].

As técnicas de adesão direta representam uma abordagem que elimina a necessidade de materiais adicionais, usando apenas os próprios componentes das uniões. Esse aspecto as torna uma opção economicamente viável e sustentável. Dentre essas técnicas, destacam-se a soldagem a laser, a união por fricção, o ultrassom, a indução, a manufatura aditiva e a sobremoldagem por injeção. Essencialmente, essas técnicas envolvem a modificação prévia da superfície do substrato metálico e a subsequente adesão direta do polímero. Um tratamento de superfície comumente empregado, e que foi utilizado no presente trabalho, é a texturização a laser, que cria microcavidades na superfície do metal. Quando o polímero preenche essas microcavidades, ocorre uma microancoragem mecânica, resultando em forças adesivas eficazes. Dentre as técnicas de adesão direta mencionadas, a sobremoldagem por injeção se destaca como uma escolha atrativa para aplicações em escala industrial na produção de PMH. Isso se deve ao fato de que utiliza equipamentos e processos consolidados, aplicáveis a diversas classes de polímeros, incluindo termoplásticos, termofixos e elastômeros. Além disso, é um processo rápido, automatizado, permitindo a fabricação de estruturas com geometrias complexas e alta precisão dimensional em uma única etapa [83], [85], [86].

A sobremoldagem por injeção é uma extensão do processo convencional de moldagem por injeção de polímeros, compreendendo várias etapas distintas para alcançar uma união eficaz de materiais. O processo se desdobra em dosagem e plastificação, injeção, recalque, resfriamento e extração. Inicialmente, o polímero é dosado e passa pelo processo de plastificação, onde é aquecido e amolecido através da ação do conjunto rosca giratória/barril. Em seguida, o polímero plastificado é injetado na cavidade de um molde com alta velocidade e pressão, impulsionado pelo deslocamento axial da rosca. À medida que o polímero fundido resfria, ocorre a etapa de recalque, durante a qual a pressão axial da rosca é mantida constante por um período determinado, compensando o encolhimento do polímero decorrente do resfriamento. Após essa fase, a pressão é liberada e o polímero permanece na cavidade do molde até que a solidificação esteja completa, momento em que é extraído. Durante a etapa de injeção, quando o material fundido e quente entra em contato com a

parede do molde mais fria, forma-se uma camada externa solidificada que age como isolante térmico. Conseqüentemente, o volume de polímero fundido na região central da peça resfria a uma taxa mais lenta devido à camada superficial, o que pode resultar em tensões residuais, como o empenamento. Adicionalmente, a camada solidificada se diferencia do interior da peça em termos de orientação molecular. Ao entrar em contato com a superfície do molde e resfriar rapidamente sob alto cisalhamento, forma-se uma camada com cadeias poliméricas altamente orientadas. Entretanto, as camadas interiores resfriam de maneira mais gradual, permitindo uma maior relaxação das macromoléculas e resultando em um sólido com uma orientação molecular baixa [83], [87].

Na situação da sobremoldagem por injeção, o substrato metálico é inserido na cavidade do molde em uma etapa anterior, simultaneamente à dosagem e fusão do polímero. Posteriormente, é realizado o processo de injeção do polímero fundido, seguido das etapas subseqüentes, como recalque, resfriamento e extração. Nesse caso, a formação da camada solidificada ocorre devido ao contato do polímero fundido não apenas com a superfície do molde, mas também com a do substrato metálico. Assim, é crucial aquecer o substrato metálico para evitar a solidificação prematura do polímero fundido antes que ele preencha completamente as cavidades. Para melhorar a obtenção das estruturas híbridas polímero-metal por meio da técnica de sobremoldagem por injeção, é possível otimizar o processo por meio do controle dos parâmetros de operação, tais como temperatura, pressão e tempo [83], [88], [89].

Não foram identificados estudos na literatura científica acerca de hibridização de um compósito de polietileno de alta densidade verde (G-HDPE) e hidroxiapatita (HA) sobre uma liga de titânio Ti6Al4V – ELI, o que ressalta e evidencia parte da originalidade deste trabalho.

## **2.9 Texturização de superfícies metálicas a laser**

A texturização a laser é uma técnica fundamental na modificação de superfícies de metais, com aplicação crescente em ligas de titânio. A

manipulação dos parâmetros de texturização, como potência, frequência, velocidade de varredura e número de varreduras, desempenha um papel crucial na determinação do volume de metal extraído e, por conseguinte, nas características finais da superfície [90], [91].

A potência do laser influencia diretamente a quantidade de energia transferida para a superfície do material, podendo resultar em maior ablação e aumento do volume de metal extraído, mas é crucial equilibrar para evitar danos excessivos. A frequência do laser está ligada à taxa de repetição dos pulsos, onde frequências mais altas permitem remoção mais precisa e textura refinada, enquanto frequências mais baixas podem resultar em remoção agressiva. A velocidade de varredura afeta o tempo de exposição do material à energia do laser, com varreduras mais lentas permitindo maior remoção e volume de metal extraído. O número de varreduras determina a profundidade da remoção e as características da textura, podendo aumentar o volume de metal extraído e alterar a textura [92], [93].

Em resumo, a otimização dos parâmetros de texturização a laser em ligas de titânio é essencial para controlar o volume de metal extraído e alcançar as características desejadas da superfície, seja para aplicações biomédicas, aeroespaciais ou industriais. Estudos sistemáticos dos efeitos individuais e interativos desses parâmetros são fundamentais para avançar na compreensão e na aplicação dessa técnica promissora.



## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 G-HDPE**

O polímero utilizado como matriz do compósito é um polietileno de alta densidade verde (G-HDPE) contratipo SGE7252, fornecido pela empresa Braskem. Segundo o fabricante, este polímero possui índice de fluidez de 2 g/10min (ASTM D1238: 190°C; 2,16 kg) e densidade de 0,952 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792: 23°C). Este material atende a regulamentação da FDA.

#### **3.1.2 HDPE-*g*-MAH**

O polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (HDPE-*g*-MAH) utilizado como agente compatibilizante do compósito é o contratipo Polybond 3009, produzido pela empresa Addivant. Segundo o fabricante, este polímero possui índice de fluidez de 5 g/10min (ASTM D1238: 190°C; 2,16 kg), densidade de 0,95 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792: 23°C) e conteúdo de anidrido maleico entre 0,8 e 1,2% (ASTM D6047). Este polímero é aprovado pela FDA bem como pelas regulamentações europeias sobre alimentos.

#### **3.1.3 Ti6Al4V – ELI**

A liga de titânio Ti6Al4V – ELI (ASTM F136) foi adquirida na condição recozida, polida e no formato de chapa retangular, com 3,50 mm de espessura, 470 mm de largura e 1050 mm de comprimento. Essa liga é fabricada pela empresa Shaanxi Aone Titanium Metal Materials Company (China) e foi adquirida junto à empresa Leore Metals de Rio Claro – SP, a qual forneceu certificado de qualidade do material (Anexo A).

### 3.2 Métodos

As principais etapas para o desenvolvimento deste trabalho estão ilustradas no fluxograma da Figura 3.1. A etapa inicial deste trabalho envolveu a síntese e caracterização da hidroxiapatita (HA), seguida pelo processamento e caracterização de compósitos de G-HDPE e HA compatibilizados por HDPE-*g*-MAH. Planejamento de experimentos e análise estatística foram empregados para a definição de um compósito com propriedades otimizadas. Na segunda etapa da pesquisa, foram processadas e caracterizadas juntas híbridas do compósito selecionado, que foi moldado por injeção sobre um substrato de Ti6Al4V – ELI previamente texturizado a laser.

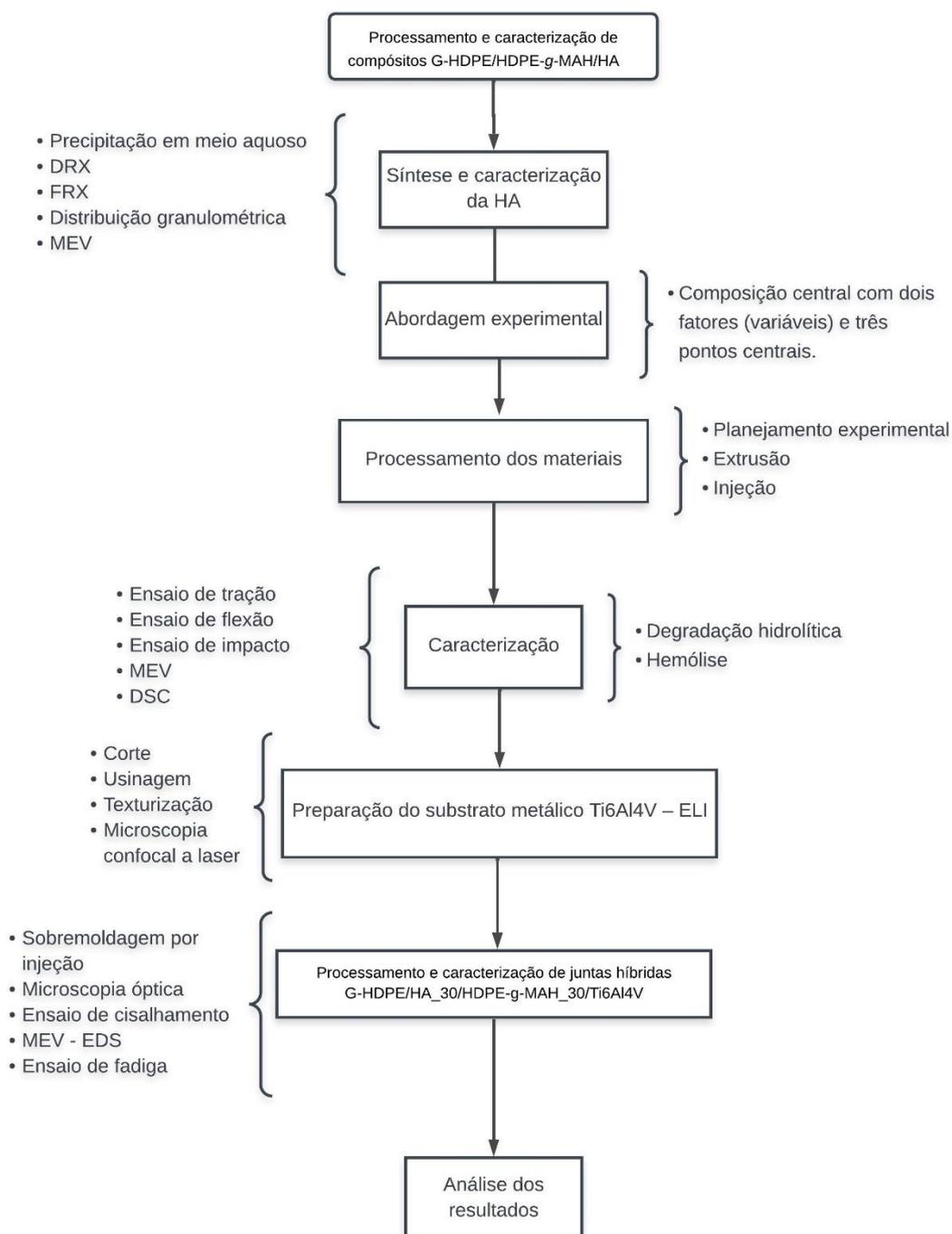


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento deste trabalho.

### 3.2.1 Síntese e caracterização da HA

A síntese da hidroxiapatita foi realizada através da adaptação da metodologia de precipitação em meio aquoso utilizada nos trabalhos de Macuvele [94] e Abidi e Murtaza [95].

Como precursores de cálcio e de fósforo foram utilizados, respectivamente, óxido de cálcio (CaO, 95%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda). Como regulador do pH do meio reacional foi utilizado o hidróxido de amônio (NH<sub>3</sub>OH, 28 – 30%, Química Moderna Indústria e Comércio Ltda).

Uma massa de 159,1 g de óxido de cálcio foi adicionada em 1000 mL de água destilada em um béquer de 1500 mL. Em seguida, o sistema foi agitado durante 24 horas em temperatura de 25°C com o auxílio de um agitador mecânico com rotação de 1000 rpm, até a formação de uma suspensão de Ca(OH)<sub>2</sub> com excesso de água destilada. Adicionou-se na suspensão uma solução contendo 194,6 g de ácido fosfórico a 85% com uma taxa de 1,8 mL/min. Durante o processo de adição o pH foi monitorado através do uso de uma fita universal de leitura de pH. A suspensão foi agitada durante 4 horas a 80°C e, ao final, o pH foi corrigido através da adição de 37,6 g de hidróxido de amônio até o valor 7.

A suspensão final foi deixada em repouso durante 24 horas para a estabilização do valor do pH e até ser obtida uma fase líquida e outra precipitada. O produto precipitado (hidroxiapatita) foi separado e filtrado com o auxílio de uma bomba a vácuo e papel filtro (*Whatman* n°1) e condicionado em estufa durante 24 horas a 100°C para a secagem.

Após a etapa de secagem, a hidroxiapatita foi resfriada até atingir a temperatura ambiente em um dessecador. Em seguida, o material foi triturado utilizando um almofariz e pistilo. O pó resultante foi submetido a um processo de calcinação em um forno mufla, atingindo uma temperatura de patamar de 800°C e mantendo-se nessa temperatura por 2 horas. A taxa de aquecimento para atingir os 800°C foi de 8°C/min.

A hidroxiapatita foi caracterizada através de difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), distribuição granulométrica por difração de raios laser e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os ensaios de DRX foram realizados em difratômetro (Bruker D8 Advance Eco) com fonte de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ ) e na faixa  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com tempo de passo de 0,226 segundos e uma fenda de difração de 0,6 mm. A quantificação das fases cristalinas e do tamanho dos cristalitos foi realizada pelos métodos de Rietveld [96] e Scherrer [97], respectivamente.

A composição química da hidroxiapatita foi confirmada por espectroscopia de fluorescência de raios X (modelado como Axios Max da Panalytical) e os estudos granulométricos foram realizados com analisador de tamanho de partículas a laser (*Laser Diffraction* - Cilas, modelo 1064).

Para a análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), as amostras foram inicialmente secas em estufa até atingirem massa constante, trituradas e quarteadas. A fração resultante foi moída para homogeneização, e uma alíquota foi novamente seca e transformada em uma pérola, misturando-se a amostra com um fundente. A pérola, um disco de vidro, é obtida por meio dessa mistura e facilita a análise. Esta pérola foi submetida à leitura no equipamento de fluorescência de raios X, previamente calibrado para obter as concentrações dos elementos na amostra. Simultaneamente, determinou-se a perda ao fogo por calcinação a  $1000^\circ\text{C}$ , um processo que consiste em aquecer a amostra para determinar a quantidade de material volátil ou orgânico presente. Os equipamentos utilizados incluíram uma estufa para secagem a  $150^\circ\text{C}$ , um forno mufla para o ensaio de perda ao fogo e balanças calibradas por organismos externos acreditados pela RBC.

A distribuição granulométrica foi determinada por difração de raios laser em equipamento analisador de tamanho de partículas Cilas 1064 Líquido. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do Instituto de Engenharia e Tecnologia da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). O líquido empregado no ensaio foi água e a hidroxiapatita foi dispersa em poliacrilato de sódio com ultrassom. A faixa de medição abrangeu de  $0,04 \mu\text{m}$  a  $500,00 \mu\text{m}$ , com uma divisão em 100 classes.

A morfologia da hidroxiapatita (HA) foi avaliada por MEV utilizando um instrumento FEI MAGELLAN 400 L. Uma amostra de HA foi dispersa em álcool etílico (2% em volume) com ultrassom, gotejada em uma fina folha de alumínio e depois revestida com ouro por pulverização catódica antes da análise de MEV.

### **3.2.2 Planejamento experimental**

As composições dos compósitos G-HDPE/HDPE-*g*-MAH/HA foram definidas utilizando a metodologia de planejamento experimental do tipo composição central com dois fatores (variáveis) e três pontos centrais. Os teores de HA e de HDPE-*g*-MAH foram definidos como variáveis independentes, sendo 5,9% em massa e 34,1% em massa sendo os valores mínimo e máximo. O teor de HA foi expresso como uma proporção relativa à massa total do compósito, enquanto o teor de HDPE-*g*-MAH foi expresso como uma proporção relativa à massa de HA no compósito. Assim, de acordo com o planejamento dos experimentos, foram estabelecidas onze formulações para os compósitos G-HDPE/HDPE-*g*-MAH/HA (Tabela 3.1). Amostras puras de G-HDPE e de compósitos G-HDPE/HA (10, 20 e 30% em massa de HA) sem compatibilizante também foram preparadas para comparação.

Tabela 3.1 – Composições definidas de acordo com a metodologia de planejamento experimental do tipo composição central com dois fatores e três pontos centrais.

Amostras	Composições	G-HDPE (%p) *	HA (%p) *	Conteúdo codificado de HA	HDPE-g-MAH (%p) **	Conteúdo codificado de HDPE-g-MAH
1	G-HDPE/HA_10/HDPE-g-MAH_10	89,00	10,00	-1	10,00	-1
2	G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_10	67,00	30,00	+1	10,00	-1
3	G-HDPE/HA_10/HDPE-g-MAH_30	87,00	10,00	-1	30,00	+1
4	G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_30	61,00	30,00	+1	30,00	+1
5	G-HDPE/HA_34,1/HDPE-g-MAH_20	59,08	34,10	+1,41	20,00	0
6	G-HDPE/HA_5,9/HDPE-g-MAH_20	92,92	5,90	-1,41	20,00	0
7	G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_34,1	73,18	20,00	0	34,10	+1,41
8	G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_5,9	78,82	20,00	0	5,90	-1,41
9	G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	76,00	20,00	0	20,00	0
10	G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	76,00	20,00	0	20,00	0
11	G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	76,00	20,00	0	20,00	0

\* Teor relativo à massa total do compósito. \*\*Teor relativo à massa de HA no compósito.

### 3.2.3 Processamento dos compósitos

Os compósitos foram preparados em extrusora de rosca dupla co-rotacional (Baker & Perkins Process Equipment and Systems MP-19TC), com diâmetro das roscas (D) de 19 mm e razão entre comprimento do barril e diâmetro das roscas (L/D) 25:1. A temperatura do barril foi ajustada em 200 °C e velocidade de rotação das roscas em 100 rpm. G-HDPE, HDPE-*g*-MAH e HA na forma de pós previamente secos em estufa (45 °C por 12 horas) foram misturados manualmente nas proporções desejadas e depois introduzidos na extrusora a uma taxa de alimentação de 1,5 kg/h usando um alimentador Brabender. O material extrudado foi granulado em um peletizador da Conair Jetro e seco em estufa a 45 °C por 12 horas.

Corpos de prova (barras de tração do tipo I - ASTM D638) foram moldados por injeção a partir dos grânulos extrudados usando uma máquina Arburg Allrounder 270V 300-120, operada nas seguintes condições: perfil de temperatura do barril de 200°C, 205°C, 210°C, 215°C e 220°C, temperatura do molde de 40°C, velocidade de injeção de 30 cm<sup>3</sup>/s, pressão de recalque de 250 bar, tempo de recalque de 7 s e tempo de resfriamento de 30 s.

### 3.2.4 Caracterização mecânica dos compósitos

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 em corpos de prova moldados por injeção do tipo I em uma máquina Instron 5569 equipada com célula de carga de 50 KN e operada com distância entre garras de 115 mm e velocidade de deslocamento da travessa de 50 mm/min.

Os ensaios de flexão (flexão em 3 pontos) foram realizados de acordo com a norma ASTM D790 em corpos de prova (barras) padrão preparadas a partir do corte dos corpos de prova moldados por injeção, utilizando uma máquina de ensaios Instron 5569 equipada com célula de carga de 50 kN, com velocidade de deslocamento da travessa de 1,27 mm/min.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em corpos de prova (barras) padrão, preparadas a partir do corte dos corpos de prova moldados por injeção, e entalhadas, utilizando um pêndulo CEAST RESIL 25 com energia de 2,75 J.

Cinco réplicas de cada um dos materiais foram analisadas. Os ensaios foram conduzidos em sala climatizada a temperatura ambiente de  $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  e umidade relativa de  $50\% \pm 5\%$ .

### 3.2.5 Análise térmica por DSC dos compósitos

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento PerkinElmer DSC 6000. Amostras extrudadas de G-HDPE, dos compósitos G-HDPE/HA sem compatibilizante e das formulações dos compósitos G-HDPE/HA/HDPE-g-MAH (Tabela 1) foram analisadas. As amostras foram submetidas à um ciclo completo de aquecimento-resfriamento-aquecimento. Os aquecimentos foram realizados com uma faixa de temperatura de  $30\text{ °C}$  a  $200\text{ °C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C/min}$ . O resfriamento foi realizado com uma faixa de temperatura de  $200\text{ °C}$  a  $30\text{ °C}$ , com uma taxa de resfriamento de  $5\text{ °C/min}$ . Foi analisada uma única amostra para cada compósito. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio ( $20\text{ mL/min}$ ).

A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi obtida a partir de curvas de DSC de resfriamento, e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) foram obtidas a partir das curvas de DSC do segundo aquecimento.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz de polímero nos compósitos foi determinado usando a Equação 3.1, em que  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostras,  $\Delta H_m^{100\%}$  é a entalpia de fusão do HDPE 100% cristalino ( $290\text{ J/g}$  [98]) e  $\emptyset$  é a fração em massa de hidroxiapatita (HA) no compósito.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%} \cdot (1 - \emptyset)} \quad (3.1)$$

### 3.2.6 Análise microscópica dos compósitos

As morfologias dos compósitos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento FEI *Inspect S50* operado com uma tensão de aceleração de 10 kV e uma ampliação de 20.000 vezes. Amostras de corpos de prova de impacto Izod entalhados foram fraturadas após imersão em nitrogênio líquido e posteriormente revestidas com ouro por pulverização catódica antes da análise por MEV.

### 3.2.7 Testes biológicos *in vitro* dos compósitos

Foram realizados testes *in vitro* de degradação hidrolítica com todas as formulações de compósitos (Tabela 1) para identificar possíveis degradações causadas por uma solução salina tamponada com fosfato (PBS), que simula sistemas biológicos, de acordo com a metodologia adaptada proposta por Macuvele et al. [46].

As soluções de PBS foram preparadas com NaCl ( $82,0 \text{ gL}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $10,5 \text{ gL}^{-1}$ ). Os testes foram realizados com amostras em forma de cilindro, com diâmetro de 2,0 mm e altura de 3,0 mm. A massa de cada amostra foi medida com uma balança analítica (SHIMADZU,  $\pm 0,01 \text{ g}$ ) e três amostras de cada composição foram colocadas em tubos de ensaio individuais contendo 5,00 mL de PBS e mantidas em um forno a  $37^\circ\text{C}$ , com atmosfera ambiente. A massa de cada amostra foi medida após 8, 15, 30, 45, 60 e 90 dias de armazenamento no forno. Para esses procedimentos, as amostras foram removidas dos tubos de ensaio e armazenadas em uma dessecadora a vácuo por 24 horas antes de medir a massa. Após esses procedimentos, as amostras foram recolocadas nos tubos de ensaio e no forno para continuar o tempo de imersão na solução de PBS.

O percentual de degradação hidrolítica (HD%) foi determinado de acordo com a metodologia adaptada proposta por Macuvele et al. [47] para todas as amostras e para todos os tempos de imersão no forno, utilizando a Equação 3.2,

em que  $m_i$  é a massa inicial e  $m$  é a massa da amostra após a imersão na solução de PBS e exposição no forno.

$$HD\% = \left(\frac{m-m_i}{m_i}\right) \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Foram realizados testes de hemólise de acordo com a metodologia proposta por Macuvele et al. [46] para um compósito contendo os maiores teores de hidroxiapatita (30% em massa no compósito) e de HDPE-g-MAH (30% em massa em relação ao conteúdo de HA) para identificar efeitos negativos no sangue humano. Os testes foram realizados em triplicata, com sangue humano coletado de um doador saudável voluntário e após a aprovação dos procedimentos pelo comitê de ética (CAAE 25336119600000116). Amostras foram imersas em tubos de ensaio com 2,0 mL de PBS e incubadas em um forno a 37° C por 48 horas. Após esse tempo, a solução de PBS foi substituída por uma nova solução de PBS e sangue, preparada com 1,5 mL de PBS e 225 µL de sangue diluído 1,25 vezes em PBS (controle negativo). O controle positivo foi preparado com 1,5 mL de água destilada e 225 µL de solução de sangue diluída 1,25 vezes em PBS [47].

Após o tempo de incubação (3 horas), as soluções foram centrifugadas a 2000 rpm por 15 minutos e analisadas em um espectrofotômetro óptico (*BioSystems*, BTS-310) a um comprimento de onda de 540 nm para determinar a concentração de hemoglobina liberada na solução durante o período de incubação. O percentual de hemólise (H%) foi determinado usando a Equação 3.3, em que  $C$  é a concentração de hemoglobina na amostra,  $C_n$  é a concentração de hemoglobina no controle negativo e  $C_p$  é a concentração de hemoglobina no controle positivo.

$$H\% = \frac{C-C_n}{C_n-C_p} \quad (3.3)$$

O controle positivo foi preparado com a mesma quantidade de sangue diluída em 1,5 mL de água, enquanto o controle negativo foi preparado com a mesma quantidade de sangue em 1,5 mL de PBS [46].

### 3.2.8 Corte, usinagem, texturização e caracterização da superfície do Ti6Al4V – ELI

O inserto de Ti6Al4V – ELI foi fabricado utilizando um processo de corte a laser, seguido de usinagem por fresagem. Isso resultou em uma placa retangular com dimensões totais de 56,5 mm x 24,8 mm x 3,2 mm (comprimento x largura x espessura). Um rebaixo foi criado em uma das extremidades laterais da placa, com medidas de 12,7 mm x 24,8 mm x 1,6 mm (comprimento x largura x espessura). Esse rebaixo teve a finalidade de permitir a união com o polímero, na forma de uma junta de encaixe. Na Figura 3.2 são apresentadas as dimensões e a geometria do inserto metálico.

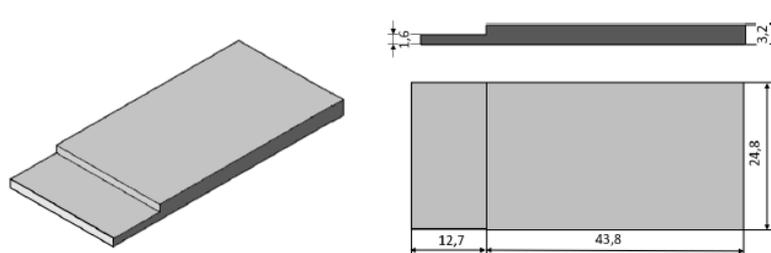


Figura 3.2 – Geometria e dimensões do inserto metálico de Ti6Al4V – ELI.

Antes e após as etapas subsequentes, o substrato passou por um processo de limpeza, em que foi submetido a um banho de ultrassom contendo isopropanol por 5 minutos, à temperatura ambiente e, em seguida, seco em atmosfera ambiente.

O rebaixo do substrato de Ti6Al4V – ELI foi submetido a um processo de texturização a laser, visando melhorar a adesão com o polímero. Utilizou-se um laser pulsado Nd-YAG (modelo Trotec SpeedMarker 50) com potência média de

20 W, comprimento de onda de 1064 nm, diâmetro do feixe de 40  $\mu\text{m}$ , e duração do pulso de 100 ns.

A texturização foi realizada sob as seguintes condições operacionais: frequência do laser de 20 kHz, velocidade de varredura de 500 mm/s e 4 passes. O laser foi varrido em duas direções de modo a produzir ranhuras dispostas em uma malha quadriculada com dimensões de 300  $\times$  300  $\mu\text{m}$ . Para evitar variações excessivas de temperatura durante o processo de texturização, que poderiam causar deformações nos sulcos e distorção no substrato metálico, o laser percorreu a área do rebaixo em movimento de vaivém, linha por linha, em ambas as direções, repetindo esse padrão quatro vezes.

As dimensões (largura, profundidade e espaçamento) dos sulcos criados no substrato de Ti6Al4V – ELI foram avaliadas através de microscopia confocal a laser, utilizando um equipamento Olympus modelo LEXTOLS 4100.

### **3.2.9 Processamento da junta híbrida**

Para a fabricação da junta híbrida foi selecionado o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA (em relação à massa do compósito) e 30% de HDPE-g-MAH (em relação ao teor de HA no compósito), o qual apresentou melhor dispersão da morfologia de fases e balanço mais favorável de propriedades mecânicas [99].

Foram preparadas estruturas híbridas na forma de juntas de encaixe ('half-lap splice joint'), de acordo com a geometria e dimensões representadas na Figura 3.3. Foram utilizados insertos de Ti6Al4V usinados e texturizados a laser tal qual descrito na seção 3.2.8. Os insertos metálicos foram sobremoldados por injeção com o compósito G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30.

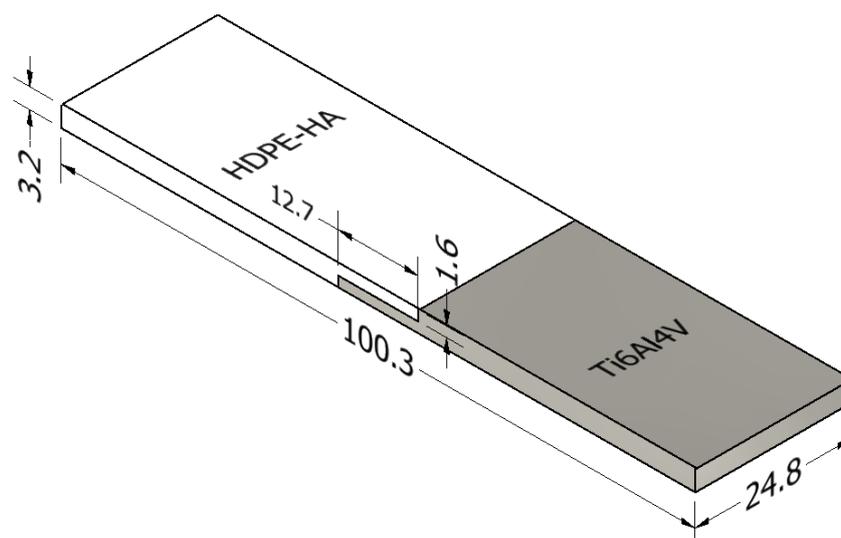


Figura 3.3 – Geometria das juntas híbridas produzidas por sobremoldagem por injeção. Dimensões em mm.

A sobremoldagem por injeção foi realizada em uma máquina injetora Arburg Allrounder 270V 300-120, que continha um molde com uma única cavidade de dimensões 100,3 mm x 24,8 mm x 3,2 mm (comprimento x largura x espessura) com ponto de injeção do tipo leque ('fan gate').

A máquina foi operada em modo semiautomático, com colocação manual do inserto de Ti6Al4V – ELI pré-aquecido a 40°C na cavidade do molde seguido do ciclo completo de moldagem por injeção. Os seguintes parâmetros de sobremoldagem por injeção foram utilizados: perfil de temperatura do barril de 200°C, 205°C, 210°C, 215°C e 220°C, temperatura do molde de 40°C, velocidade de injeção de 30 cm<sup>3</sup>/s, pressão de recalque de 500 bar, tempo de recalque de 7 s e tempo de resfriamento de 30 s. Os parâmetros utilizados para a moldagem dos compósitos foram empregados, exceto pela pressão de recalque, que foi duplicada para assegurar uma ancoragem eficaz do polímero no metal.

### 3.2.10 Caracterização da junta híbrida

A seção transversal da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V foi examinada por microscopia óptica utilizando um instrumento LEXT OLS 4100 (Olympus, Japão). Uma amostra foi seccionada, incorporada em resina epóxi e depois polida antes da análise.

A resistência mecânica da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V foi avaliada por ensaio de cisalhamento (*'single lap-shear testing'*) adaptado com base nas diretrizes da norma ASTM D1002 [100], utilizando uma máquina de ensaios INSTRON 5569 equipado com uma célula de carga de 50 KN, operada com distância entre as garras de 60 mm e velocidade de travessa de 1,3 mm/min. Cinco réplicas de cada uma das juntas híbridas foram analisadas. Os ensaios foram conduzidos em sala climatizada a temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\% \pm 5\%$ . As superfícies de fratura foram examinadas por MEV utilizando o equipamento FEI Inspect S50 com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), operando a uma tensão de aceleração de 20 kV, com uma distância de trabalho de 10 mm em atmosfera de vácuo. As amostras foram fixadas em porta amostras usando fitas de carbono e recobertas com ouro anteriormente às análises.

A durabilidade mecânica da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V foi avaliada por ensaio de fadiga. Utilizou-se uma máquina de ensaios MTS Bionix® (MTS, EUA) equipada com uma célula de carga de 50 KN, operado sob as seguintes condições: modo de tração senoidal ( $R = 0,1$ ); frequência de 5 Hz; quatro níveis de carga correspondentes a 60%, 70%, 75% e 80% da força máxima registrada no ensaio de cisalhamento (*ultimate lap-shear force* – ULSF). Três réplicas de cada uma das juntas híbridas foram analisadas. Os ensaios foram conduzidos em sala climatizada a temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\% \pm 5\%$ . A medição da temperatura durante o teste de fadiga foi feita manualmente com o auxílio de um termômetro a laser, aplicado à superfície da área de sobreposição. Não se observaram variações significativas na temperatura, que se manteve em torno de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os dados experimentais de fadiga foram ajustados por regressão linear de uma curva de  $F$  em função de  $\log N$ , em que  $F$  é o valor máximo da força cíclica e  $N$  é o número de ciclos de vida em fadiga. Esta é uma das técnicas mais amplamente empregadas para a avaliação da vida útil em ensaios de fadiga em juntas sobrepostas [101], [102]. A norma ASTM E739 [103] fornece uma descrição minuciosa do método para ajustar os dados de fadiga utilizando o modelo exponencial.

### **3.2.11 Forma de análise dos resultados**

Os resultados das análises dos compósitos e das juntas híbridas foram avaliados estatisticamente utilizando o software PAST, versão 2.17c. Os resultados experimentais foram expressos como a média, seguidos do desvio padrão, e comparados por análise de variância *one-way* (ANOVA) e pelo teste de Tukey, considerando estatisticamente diferentes para  $p \leq 0,05$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da hidroxiapatita

Na Figura 4.1 é mostrado o difratograma de raios-X obtido para o pó de hidroxiapatita (HA) sintetizada. De acordo com os padrões de difração em pó (JCPDS-9-432), os principais picos do difratograma estão associados à fase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , típica da estrutura cristalina da hidroxiapatita (HA) [104]–[106]. A presença de fosfato tricálcico  $\beta$  foi identificada pelos valores de  $2\theta$  em 37,4 e 31,1 [107]. A fase HA apresenta tamanho médio de cristal de 26 nm, que foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer [107] pelo pico de raios-X de maior intensidade (211). Esse valor está de acordo com o trabalho de Castro et al. [108], que obteve valores entre 20-40 nm para o tamanho de cristais do pó de hidroxiapatita. Com base no método de refinamento de Rietveld, o produto sintetizado era composto por  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (74,5%) e  $\beta$ -fosfato tricálcico (fase com 25,5%), com a estrutura cristalina da hidroxiapatita sendo um sistema hexagonal, com parâmetros de rede da célula unitária  $a = 9,42 \text{ \AA}$  e  $c = 6,88 \text{ \AA}$ .

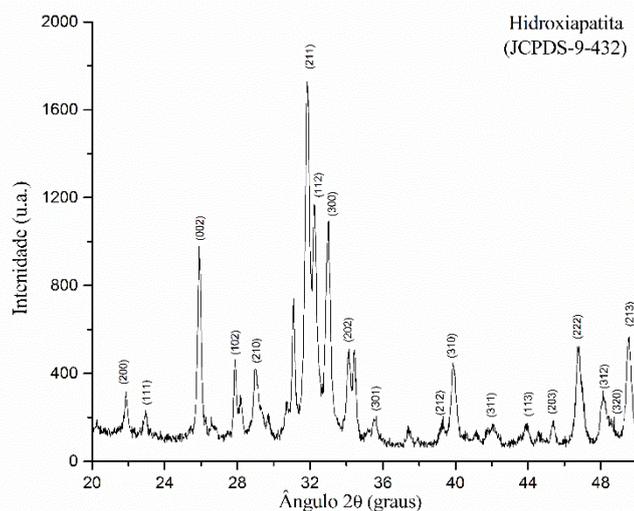


Figura 4.1 – Difratograma obtido para a hidroxiapatita (HA) sintetizada pelo método de precipitação química em fase aquosa. Padrão 9-432 para a  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  da base Powder Diffraction Standards (JCPDS).

A composição química da hidroxiapatita sintetizada foi avaliada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), mostrada na Tabela 4.1. Os principais compostos detectados foram cálcio (50,14%) e fósforo (47,87%), associados às estruturas de fosfato de cálcio da hidroxiapatita, e a relação molar Ca/P foi de 1,71. Alumínio, magnésio e silício com concentrações mais baixas foram detectados e considerados como impurezas, mas em quantidades toleráveis. Assim, a hidroxiapatita sintetizada pode ser considerada com boa pureza química.

Tabela 4.1 – Composição química da hidroxiapatita sintetizada avaliada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX).

Elemento	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
(%)	50,14	47,87	0,59	0,50	0,10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

A distribuição de tamanhos das partículas de hidroxiapatita sintetizada (HA) é apresentada na Figura 4.2. Nota-se uma distribuição trimodal, caracterizada por uma proporção menor de partículas com um diâmetro médio de 0,3 µm, uma proporção intermediária com um diâmetro médio de 4,2 µm e uma proporção maior com um diâmetro médio de 11 µm. Os valores dos percentis são: D10 = 1,39 µm, D50 = 5,70 µm e D90 = 14,25 µm.

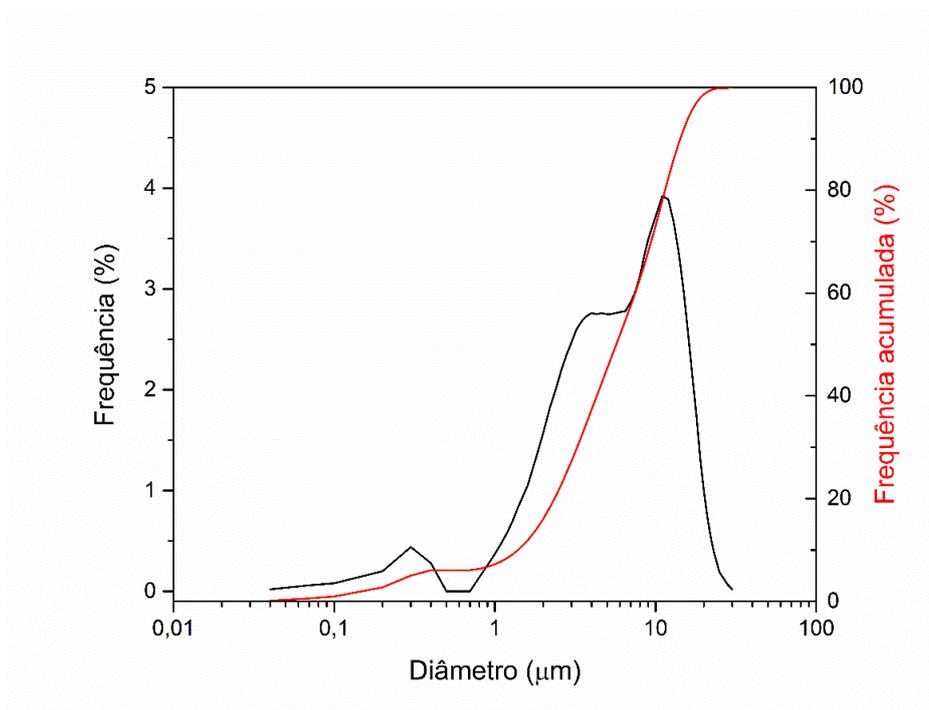


Figura 4.2 – Distribuição de tamanho de partícula da hidroxiapatita (HA) sintetizada (HA).

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4.3a e Figura 4.3b) é possível observar aglomerados compactos e uniformes de hidroxiapatita com tamanho de partícula primária na faixa de 150-250 nm. Na Figura 4.3b, é possível observar também que os aglomerados são compostos por nanoestruturas, cujas dimensões se situam em torno de 20-30 nm, de acordo com resultados semelhantes relatados na literatura científica para aglomerados formados por nanopartículas de HA com 20-100 nm [107]–[110] preparadas por métodos semelhantes de síntese por precipitação e calcinação [111].

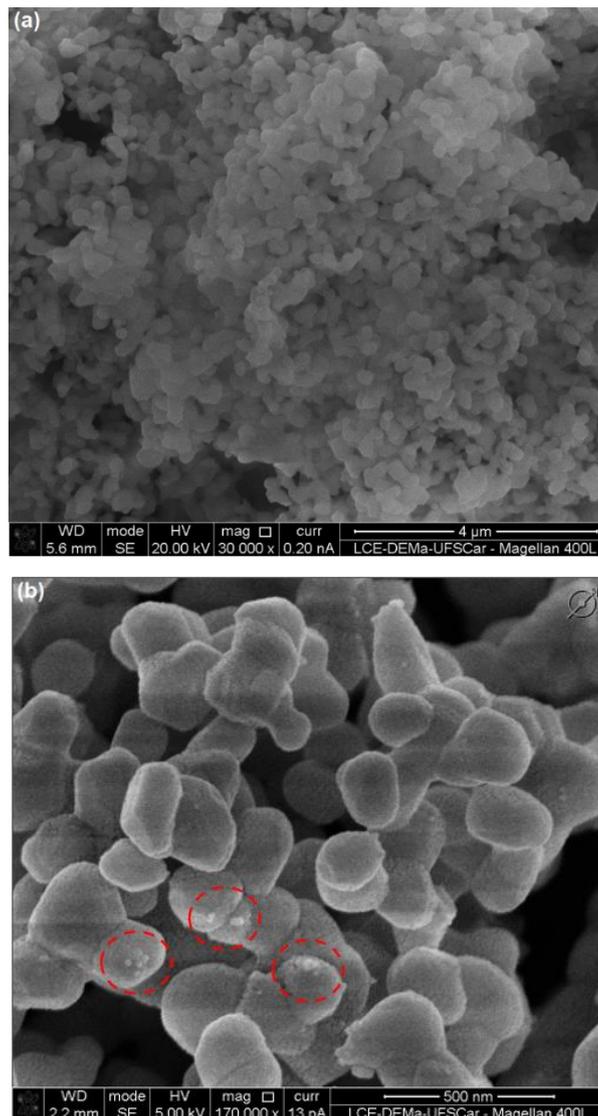


Figura 4.3 – Imagens de MEV obtidas para a hidroxiapatita (HA): (a) aumento de 30.000 vezes, (b) aumento de 170.000 vezes. Detalhes das nanopartículas (círculos vermelhos tracejados).

## 4.2 Propriedades mecânicas dos compósitos

O G-HDPE e os compósitos G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-*g*-MAH com diferentes composições estabelecidas pelo planejamento de experimentos (Tabela 3.1) foram caracterizados em termos de propriedades de tração, flexão e impacto. As curvas de tração e de flexão de alguns compósitos selecionados

são mostradas no Apêndice A. Os dados de módulo de elasticidade, tensão de escoamento, módulo de flexão e resistência ao impacto Izod com entalhe são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos compostos G-HDPE, G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-*g*-MAH com diferentes composições estabelecidas pelo planejamento experimental (Tabela 3.1).

Amostras	Módulo de Young (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de flexão (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)
G-HDPE	1,16 ± 0,01	20,48 ± 0,37	1,10 ± 0,03	164,5 ± 4,6
G-HDPE/HA_10	1,30 ± 0,04	20,88 ± 0,14	1,08 ± 0,05	75,8 ± 1,5
G-HDPE/HA_20	1,49 ± 0,17	20,77 ± 0,21	1,21 ± 0,01	112,2 ± 4,2
G-HDPE/HA_30	1,78 ± 0,09	20,48 ± 0,41	1,26 ± 0,07	76,1 ± 3,6
G-HDPE/HA_10/HDPE- <i>g</i> -MAH_10	1,39 ± 0,02	21,14 ± 0,10	0,96 ± 0,03	58,4 ± 1,9
G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_10	1,75 ± 0,04	23,36 ± 0,77	1,25 ± 0,10	40,1 ± 1,4
G-HDPE/HA_10/HDPE- <i>g</i> -MAH_30	1,36 ± 0,03	22,01 ± 0,32	0,96 ± 0,11	74,8 ± 1,4
G-HDPE/HA_30/HDPE- <i>g</i> -MAH_30	1,74 ± 0,03	25,27 ± 0,24	1,27 ± 0,07	53,0 ± 2,9
G-HDPE/HA_34,1/HDPE- <i>g</i> -MAH_20	1,88 ± 0,06	25,55 ± 0,19	1,38 ± 0,06	44,8 ± 2,8
G-HDPE/HA_5,9/HDPE- <i>g</i> -MAH_20	1,31 ± 0,02	21,64 ± 0,17	0,90 ± 0,05	66,3 ± 1,1

G-					
HDPE/HA_20/HDPE- g-MAH_34,1	1,64 ± 0,02	23,89 ± 0,21	1,16 ± 0,07	64,5 ± 2,4	
G-					
HDPE/HA_20/HDPE- g-MAH_5,9	1,55 ± 0,03	22,56 ± 0,24	1,18 ± 0,08	43,2 ± 0,8	
G-					
HDPE/HA_20/HDPE- g-MAH_20	1,62 ± 0,02	23,67 ± 0,11	1,15 ± 0,02	52,8 ± 1,7	
G-					
HDPE/HA_20/HDPE- g-MAH_20	1,61 ± 0,03	23,09 ± 0,09	1,12 ± 0,05	53,1 ± 2,2	
G-					
HDPE/HA_20/HDPE- g-MAH_20	1,59 ± 0,01	23,26 ± 0,19	1,19 ± 0,10	53,1 ± 1,3	

Os valores de módulo de elasticidade dos compósitos são maiores do que o valor determinado para o G-HDPE puro para todos os teores de hidroxiapatita (HA) e compatibilizante (HDPE-g-MAH) utilizados, sendo que os maiores valores foram obtidos para os compósitos produzidos com o maior teor de HA (Figura 4.4). Enquanto o módulo de elasticidade do G-HDPE puro é de 1,16 GPa, o compósito com 34,1% em massa de hidroxiapatita apresentou um valor de 1,88 GPa, o que representa um aumento de 62%. O aumento no módulo de elasticidade está associado ao aumento da rigidez da matriz polimérica, sugerindo que a deformação da matriz de G-HDPE é restrita pela presença de hidroxiapatita. Análises estatísticas (ANOVA com  $p < 0,05$ ; teste de Tukey) revelaram que o teor de HDPE-g-MAH não é significativo e apenas o teor de HA tem um efeito significativo no módulo de elasticidade, com uma relação linear e um bom coeficiente de correlação de 0,95 (Equação 4.1), em que  $E$  é o módulo de elasticidade (tração) e HA% é o teor codificado de hidroxiapatita (Tabela 3.1) no compósito.

$$E = 1,580.(0,007) + 0,190.(0,008).HA\% \quad (4.1)$$

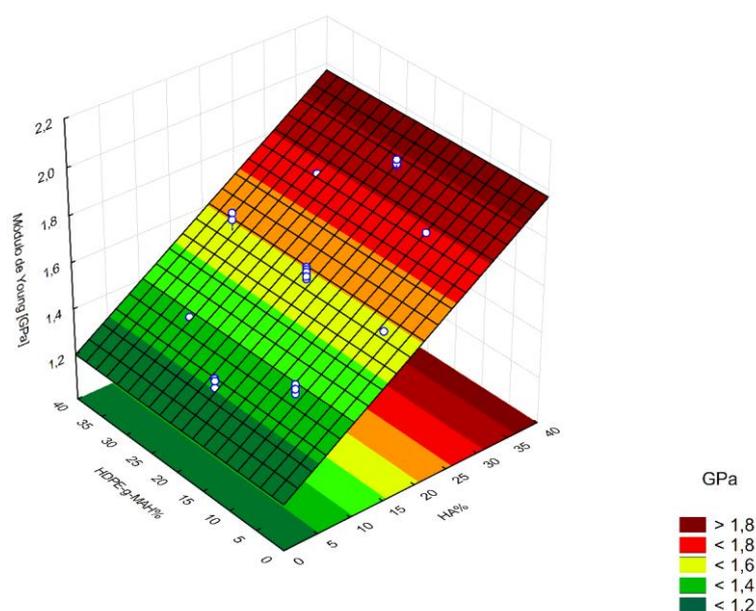


Figura 4.4 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 4 para os valores do módulo de Young e variável estatisticamente significativa (HA%).

O nível de reforço para os compósitos em estudo é esperado ser pequeno, uma vez que a hidroxiapatita utilizada neste trabalho tem uma pequena relação de aspecto (partículas de HA são esféricas). No entanto, os valores de módulo de elasticidade dos compósitos em estudo são comparáveis aos relatados em outros estudos para um determinado teor de hidroxiapatita [44], [49].

Os valores de tensão de escoamento dos compósitos aumentaram com o aumento dos teores de hidroxiapatita (HA) e HDPE-*g*-MAH (Figura 5). Análises estatísticas (ANOVA com  $p < 0,05$ ; teste de Tukey) revelaram que os teores de hidroxiapatita e HDPE-*g*-MAH afetam a tensão de escoamento, com uma relação quadrática e um bom coeficiente de correlação de 0,92 (Equação 4.5), em que  $\sigma_{esc}$  é a tensão de escoamento, HA% é o teor codificado de hidroxiapatita e MAH% é o teor codificado de HDPE-*g*-MAH (Tabela 3.1) no compósito.

$$\sigma_{esc} = 23,35. (0,07) + 1,38. (0,06). HA\% + 0,58. (0,06). MAH\% - 0,18. (0,07). MAH\%^2 + 0,26. (0,09). HA\%. MAH\% \quad (4.5)$$

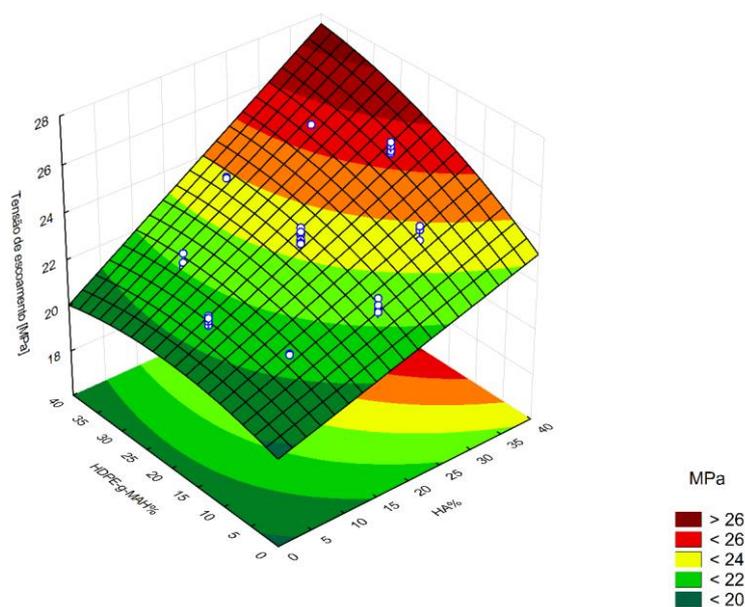


Figura 4.5 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 5 para os valores de tensão de escoamento e variáveis estatisticamente significativas (HA% e MAH%).

No modelo estatístico (Equação 4.5), os termos lineares têm uma contribuição maior para os valores de tensão de escoamento e são positivos para os efeitos de HA e HDPE-*g*-MAH. Além disso, o efeito de interação positiva entre os teores de HA e HDPE-*g*-MAH sugere um efeito sinérgico entre esses dois componentes. O HDPE é um polímero não polar, portanto, a hidroxiapatita (polar) está ancorada mecanicamente na matriz G-HDPE. O processo de ancoragem ocorre com a retração das cadeias poliméricas que circundam os aglomerados de HA durante a etapa de solidificação no processamento. Por outro lado, com a adição do HDPE-*g*-MAH no compósito, são esperados melhoria da dispersão e aumento da adesão das partículas de hidroxiapatita na matriz G-HDPE, levando ao aumento nos valores de tensão de escoamento. Em um estudo dedicado a compósitos de poliolefina/hidroxiapatita, Albano et al. [9] mostraram que quando o HDPE é funcionalizado com anidrido maleico, a dispersão e distribuição das partículas de hidroxiapatita são favorecidas e os valores aumentam ligeiramente.

Os valores do módulo de flexão dos compósitos aumentaram com o aumento do teor de hidroxiapatita (HA) (Figura 4.6). Com concentrações de 30%

e 34,1% de hidroxiapatita, os compósitos apresentaram módulo de flexão acima de 1,25 MPa, um aumento de 12% em relação ao G-HDPE puro, que tem um valor de módulo de flexão de 1,10 MPa. Semelhante aos resultados obtidos nos testes de tração, análises estatísticas (ANOVA com  $p < 0,05$ ; teste de Tukey) revelam que o teor de HDPE-g-MAH não é significativo e apenas o teor de hidroxiapatita afeta os valores do módulo de flexão, com uma relação linear e um coeficiente de correlação razoável de 0,81 (Equação 4.6), em que onde  $E_f$  é o módulo de flexão e HA% é o teor de hidroxiapatita codificado (Tabela 3.1) no compósito.

$$E_f = 1,14.(0,01) + 0,16.(0,01).HA\% \quad (4.6)$$

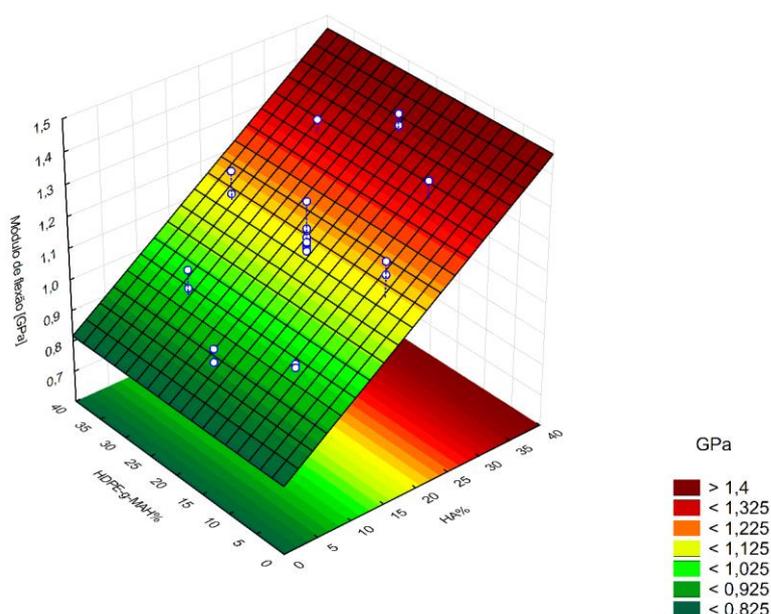


Figura 4.6 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 6 para os valores do módulo de flexão e variável estatisticamente significativa (HA%).

Os valores de resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos são afetados pelos teores de HA e HDPE-g-MAH (Figura 4.7). O aumento no teor de HA causa diminuição significativa na resistência ao impacto para valores entre 40 J/m e 70 J/m, enquanto o G-HDPE puro apresenta uma resistência ao impacto de 164 J/m. De forma diferente, a adição do HDPE-g-MAH aumenta a

resistência ao impacto, mesmo com um alto teor de hidroxiapatita no compósito. Para o compósito com 30% de hidroxiapatita, o aumento do teor de HDPE-*g*-MAH de 10% para 30% aumentou a resistência ao impacto de 40 J/m para 53 J/m, representando um aumento de 13%. Análises estatísticas (ANOVA com  $p < 0,05$ ; teste de Tukey) revelaram que os teores de hidroxiapatita e HDPE-*g*-MAH afetam os valores de resistência ao impacto com uma relação quadrática e um bom coeficiente de correlação de 0,95 (Equação 4.7), em que RI é a resistência ao impacto Izod com entalhe, HA% é o teor de hidroxiapatita codificado e MAH% é o teor de HDPE-*g*-MAH codificado (Tabela 3.1) no compósito.

$$RI = 52,97.(0,60) - 8,83.(0,37).HA\% + 7,44.(0,37).MAH\% - 1,77.(0,44).HA\%^2 + 0,90.(0,44).MAH\%^2 \quad (4.7)$$

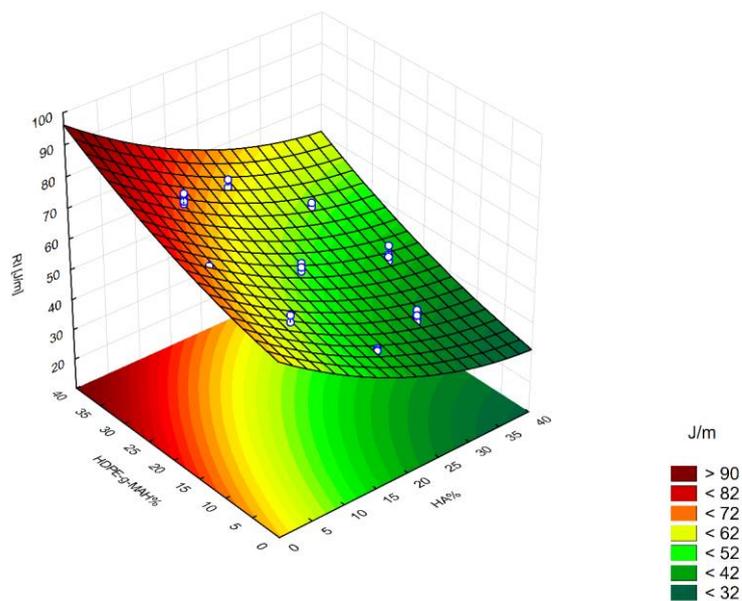


Figura 4.7 – Superfície de resposta obtida a partir da Equação 7 para os valores de resistência ao impacto e variáveis estatisticamente significativas (HA% e MAH%).

A diminuição na resistência ao impacto dos compósitos com o aumento do teor hidroxiapatita está de acordo com o estudo realizado por Zhang e Tanner em compósitos HDPE/HA [48]. Os autores atribuíram isso às interações fracas entre os aglomerados de hidroxiapatita e a matriz polimérica, resultando na

formação de vazios (falhas de organização) e, conseqüentemente, na formação de trincas e sua propagação durante o teste de impacto. Por outro lado, o aumento da resistência ao impacto observado pela adição do HDPE-*g*-MAH nos compósitos pode ser o resultado da melhoria da dispersão e aumento da adesão da fase de hidroxiapatita na matriz G-HDPE.

Em suma, a rigidez e a resistência dos compósitos podem ser moduladas e otimizadas pela composição. O aumento do teor de HA leva a um aumento no módulo e na resistência de escoamento e a uma diminuição na resistência ao impacto, enquanto o aumento do teor de HDPE-*g*-MAH aumenta a resistência de escoamento e ao impacto, com influência não significativa no módulo dos compósitos. Em geral, o compósito contendo 30% em massa de HA (em relação ao peso total do compósito) e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH (em relação ao teor de HA no compósito) apresentou um melhor balanço de propriedades mecânicas.

### 4.3 Morfologia de fases dos compósitos

Imagens de MEV das superfícies crio-fraturadas de alguns compósitos selecionados são apresentadas nas Figuras 4.8a-d. Nos compósitos G-HDPE/HA sem adição do HDPE-*g*-MAH, a fase hidroxiapatita aparece como aglomerados com tamanhos entre 500 nm e 2  $\mu$ m, os quais estão distribuídos por toda a matriz G-HDPE. Nestes compósitos, quando o teor de hidroxiapatita é aumentado, o tamanho dos aglomerados não sofre mudanças significativas, porém o número de aglomerados por volume é maior (Figuras 4.8a-b). A interface com a matriz G-HDPE é fraca, como indicado pelos vazios mostrados na região 1 da Figura 4.8b. A compatibilização pela adição de HDPE-*g*-MAH nos compósitos altera significativamente a distribuição e o tamanho dos aglomerados de hidroxiapatita em toda a matriz G-HDPE. Com a adição de 10% de HDPE-*g*-MAH, formam-se aglomerados de hidroxiapatita com dimensões mais uniformes em toda a matriz polimérica (Figura 4.8c). Quando o teor de HDPE-*g*-MAH é aumentado para 30%, os aglomerados ficam menos compactos e menores

(Figura 4.8d), o que indica uma melhor dispersão das partículas de hidroxiapatita no G-HDPE. A redução nas dimensões dos aglomerados de hidroxiapatita e a ausência de vazios na interface entre os aglomerados e a matriz polimérica são perceptíveis pelo uso do HDPE-*g*-MAH.

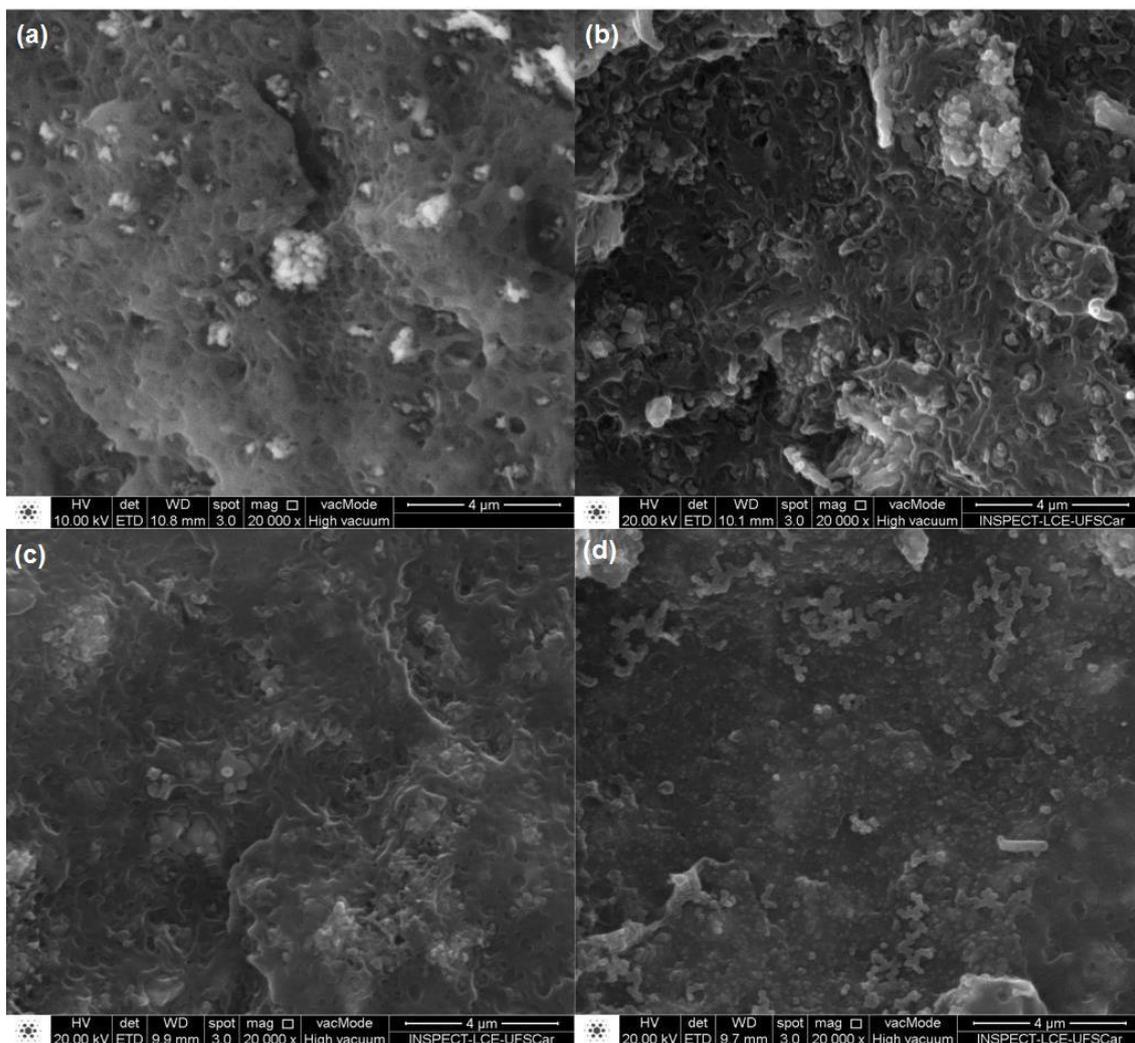


Figura 4.8 – Imagens de MEV de alguns compósitos selecionados de G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-*g*-MAH. (a) G-HDPE com 10% em massa de HA, (b) G-HDPE com 30% em massa de HA, (c) G-HDPE com 30% em massa de HA e 10% em massa de HDPE-*g*-MAH, (d) G-HDPE com 30% em massa de HA e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH.

Portanto, é possível inferir que o polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (HDPE-*g*-MAH) atua como um agente

compatibilizante para os compósitos de G-HDPE e hidroxiapatita (HA) desenvolvidos neste estudo. Isso está em concordância com os estudos realizados por Albano et al. [9] e Balakrishnan et al. [10], que sugeriram que a unidade de anidrido maleico do HDPE-*g*-MAH pode interagir quimicamente com os grupos polares da hidroxiapatita. Isso resulta em uma interface forte entre o polímero e a partícula, o que auxilia na dispersão e distribuição das partículas na matriz polimérica durante o processamento no estado fundido [112].

Conforme mostrado anteriormente, os efeitos da adição de HDPE-*g*-MAH são estatisticamente relevantes apenas para as propriedades não elásticas dos compósitos, ou seja, a tensão de escoamento (Figura 4.5; Equação 4.5) e a resistência ao impacto (Figura 4.7; Equação 4.7). Isso ocorre porque essas propriedades dependem fortemente da adesão interfacial, bem como do grau de dispersão, que dita a área interfacial. Assim, como o HDPE-*g*-MAH melhorou a dispersão e adesão da hidroxiapatita na matriz G-HDPE (Figuras 4.8a-d), os valores de tensão de escoamento e resistência ao impacto dos compósitos aumentaram com o aumento do teor de HDPE-*g*-MAH em relação à fase de há nos compósitos. De forma diferente, os módulos de tração (Young) e flexão, sendo propriedades quase elásticas, não são influenciados pela adesão interfacial, embora sejam dependentes da área interfacial. Portanto, a adição de HDPE-*g*-MAH não afetou essas propriedades, que foram influenciadas apenas pelo teor de hidroxiapatita (HA) (Figuras 4.4 e 4.6; Equações 4.4 e 4.6).

#### **4.4 Análise térmica por DSC dos compósitos**

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para investigar a fusão e cristalização da matriz polimérica do G-HDPE nos compósitos, para todas as composições estudadas.

As respostas térmicas obtidas durante o resfriamento e durante o segundo aquecimento para alguns compósitos selecionados são mostradas nas Figuras 4.9a e 4.9b, respectivamente.

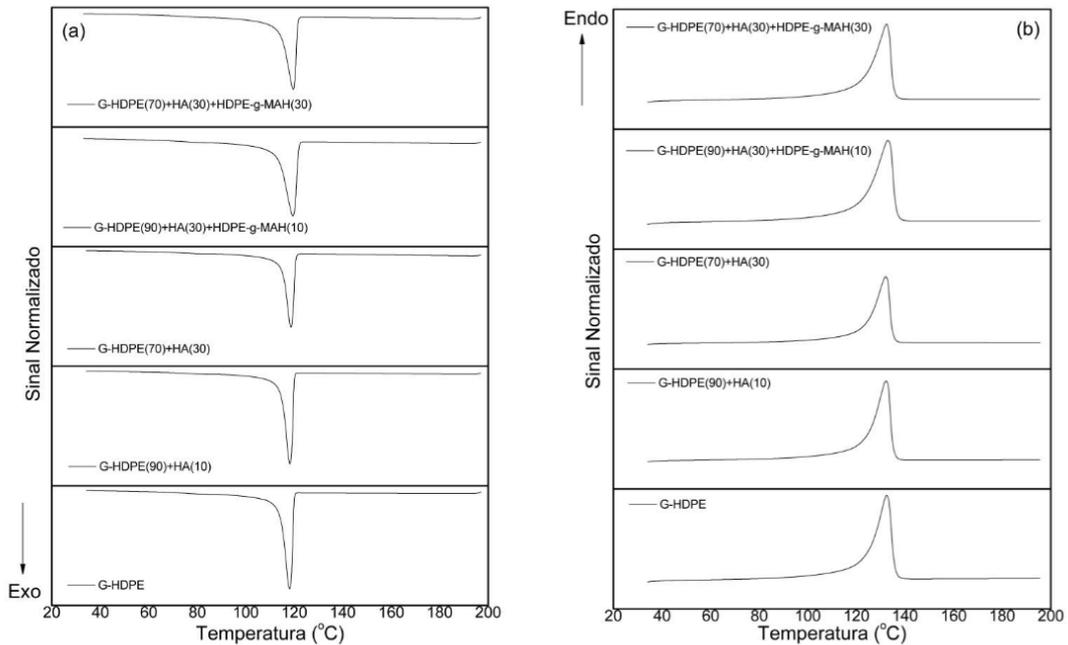


Figura 4.9 – Curvas de DSC obtidas no (a) primeiro resfriamento e (b) segundo aquecimento dos compósitos: G-HDPE, G-HDPE/HA 90/10, G-HDPE/HA 70/30, G-HDPE com 30% de HA e 10% de HDPE-*g*-MAH, e G-HDPE com 30% de HA e 30% de HDPE-*g*-MAH.

A partir das curvas de DSC, foram determinados os valores da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado usando a Equação 3.1. Esses valores estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e suas respectivas entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ), determinadas a partir de DSC para o G-HDPE e os compósitos G-HDPE/HA e G-HDPE/HA/HDPE-g-MAH com diferentes composições estabelecidas pelo planejamento experimental (Tabela 3.1). O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado usando a Equação 3.1.

Composições	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
G-HDPE	118,0	133,0	180,0	62,0
G-HDPE/HA_10	118,0	132,0	172,0	66,0
G-HDPE/HA_20	119,0	131,0	188,0	81,0
G-HDPE/HA_30	119,0	132,0	141,0	70,0
G-HDPE/HA_10/HDPE-g-MAH_10	119,0	133,0	137,0	52,0
G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_10	120,0	133,0	121,0	59,0
G-HDPE/HA_10/HDPE-g-MAH_30	119,0	134,0	109,0	42,0
G-HDPE/HA_30/HDPE-g-MAH_30	120,0	132,0	133,0	65,0
G-HDPE/HA_34,1/HDPE-g-MAH_20	120,0	133,0	114,0	59,0
G-HDPE/HA_5,9/HDPE-g-MAH_20	119,0	133,0	119,0	44,0
G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_34,1	120,0	132,0	144,0	62,0
G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_5,9	120,0	132,0	153,0	66,0
G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	120,0	133,0	131,0	57,0
G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	120,0	132,0	127,0	55,0
G-HDPE/HA_20/HDPE-g-MAH_20	120,0	132,0	142,0	61,0

Nas curvas de DSC observa-se apenas um pico de fusão e um pico de cristalização para todas as composições estudadas, indicando que a adição de hidroxiapatita e HDPE-g-MAH não induz novas fases cristalinas na matriz polimérica de G-HDPE. Análises estatísticas (ANOVA com  $p < 0,05$ ; teste de Tukey) mostraram que os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) não foram significativamente alterados com a adição de hidroxiapatita e HDPE-g-MAH. Por outro lado, o teor de hidroxiapatita influencia os valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ), enquanto o HDPE-g-MAH não tem influência sobre essa propriedade. As superfícies de resposta para a temperatura de cristalização ( $T_c$ )

e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica nos compósitos estão mostradas na Figura 4.10a-b.

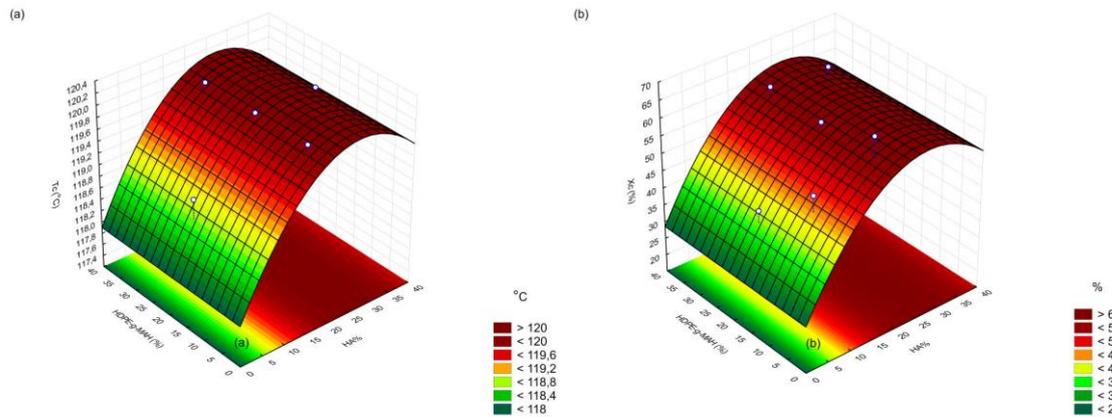


Figura 4.10 – Superfície de resposta obtida a partir das Equações 8 e 9. (a) Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e variável estatisticamente significativa (HA%) e (b) Valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e variável estatisticamente significativa (HA%).

O efeito do teor de hidroxiapatita na temperatura de cristalização segue uma relação quadrática, com um bom coeficiente de correlação de 0,91 (Equação 4.8), em que  $T_c$  é a temperatura de cristalização da matriz polimérica e HA% é o teor de hidroxiapatita codificado (Tabela 3.1) no compósito.

$$T_c = 119,94.(0,06) + 0,43.(0,05).HA\% - 0,30.(0,06).HA\%^2 \quad (4.8)$$

A análise estatística revelou que o grau de cristalinidade é influenciado apenas pelo teor de hidroxiapatita, sem influência significativa do teor de HDPE-g-MAH. Um modelo quadrático foi estabelecido entre o grau de cristalinidade e o teor de hidroxiapatita no compósito, com um bom coeficiente de correlação de 0,85 (Equação 4.9), em que  $X_c$  é o grau de cristalinidade da matriz polimérica e HA% é o teor de hidroxiapatita codificado (Tabela 3.1) no compósito.

$$X_c = 59,87.(1,95) + 6,65.(1,64).HA\% - 4,51.(1,87).HA\%^2 \quad (4.9)$$

De acordo com o modelo estatístico, o valor máximo da temperatura de cristalização é de 120,7 °C, o que corresponde a um aumento de 2,3% na temperatura de cristalização em comparação com o G-HDPE puro (118,0 °C). O aumento no valor de  $T_c$  sugere que a hidroxiapatita atua como um agente de nucleação heterogêneo para a matriz G-HDPE, corroborando o estudo de Li e Tjong [49]. O aumento no teor de hidroxiapatita até 32% em peso aumenta o grau de cristalinidade da matriz polimérica, mas o efeito é negativo para quantidades mais elevadas (Figura 4.10a). De acordo com o modelo estatístico, o valor máximo do grau de cristalinidade é de 73%, o que corresponde a um aumento de 17% no grau de cristalinidade em comparação com o G-HDPE puro (Figura 4.10b). Valores de módulo elástico e tensão de escoamento do HDPE tendem a aumentar com o grau de cristalinidade. No entanto, o efeito individual do grau de cristalinidade sobre essas propriedades não foi avaliado nesse trabalho, mas o efeito indireto devido aos diferentes teores de hidroxiapatita nos compósitos foi considerado.

#### **4.5 Degradação *in vitro* com PBS dos compósitos**

Testes de degradação hidrolítica *in vitro* em solução de PBS foram realizados nos compósitos, para todas as composições estudadas. O valor percentual de perda de massa das amostras após a imersão na solução simulada foi determinado, com um valor negativo indicando um efeito positivo da degradação hidrolítica. Em geral, não houve perda significativa de massa (HD% é quase zero) com o tempo durante o teste de degradação hidrolítica das amostras, indicando que a HA e o HDPE-*g*-MAH não afetam a estabilidade hidrolítica da matriz G-HDPE nas soluções simuladas. Por outro lado, os compósitos com teores de hidroxiapatita superiores a 20% mostraram aumento na massa após 90 dias de imersão. Para o compósito contendo 30% de hidroxiapatita, o aumento de massa foi de 8%, enquanto a massa para a amostra pura de G-HDPE sem HA não apresentou variação significativa. O aumento de massa pode estar associado à formação de cristais de sódio ou fosfato de cálcio,

que podem originar-se dos íons fosfato da solução PBS com íons de cálcio presentes no compósito. De qualquer forma, essa hipótese deve ser avaliada em um estudo futuro.

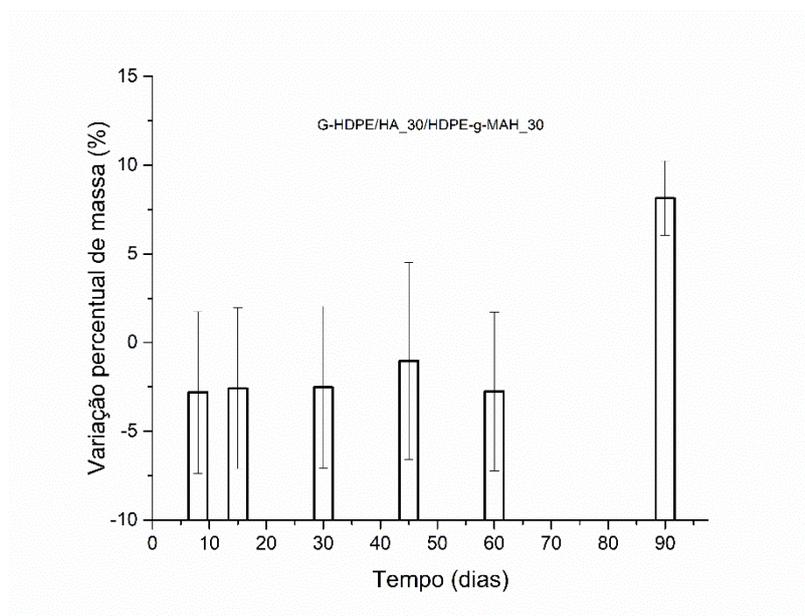


Figura 4.11 – Resultados de degradação hidrolítica para o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA e 30% (em relação ao teor de HA) de HDPE-*g*-MAH após imersão em solução simulada (PBS) por diferentes períodos de tempo.

#### 4.6 Estudos de hemocompatibilidade do compósito

Os testes de hemocompatibilidade foram realizados para o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA (em relação à massa do compósito) e 30% de HDPE-*g*-MAH (em relação ao teor de HA no compósito), o qual apresentou melhor dispersão da morfologia de fases e balanço mais favorável de propriedades mecânicas.

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de hemólise para este compósito. Os valores do percentual de hemólise (%H) são negativos e podem ser considerados nulos, de acordo com o padrão ISO 10993.

Tabela 4.4 – Resultados de hemólise obtidos para o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA (em relação à massa do compósito) e 30% de HDPE-g-MAH (em relação ao teor de HA no compósito). Solução de sangue diluída em PBS e os valores de absorvância medidos em 540 nm do espectro de absorvância. Percentual de hemólise (%H) determinado pela Equação 3.3.

<b>Amostras</b>	<b>Absorvância (540 nm)</b>	<b>%H</b>
Positive Control	0,3238	100,0
Negative Control	0,0822	0,0
G-HDPE + HA (30) + HDPE-g-MAH (30) – sample 1	0,0759	-2,6
G-HDPE + HA (30) + HDPE-g-MAH (30) – sample 2	0,0755	-2,8
G-HDPE + HA (30) + HDPE-g-MAH (30) – sample 3	0,0731	-3,8

Na Figura 4.12 é apresentada uma comparação gráfica entre o percentual de hemólise para o controle positivo, controle negativo e para este compósito. Este teste sugere que este compósito é um material promissor para ser utilizado na engenharia de tecidos ósseos.

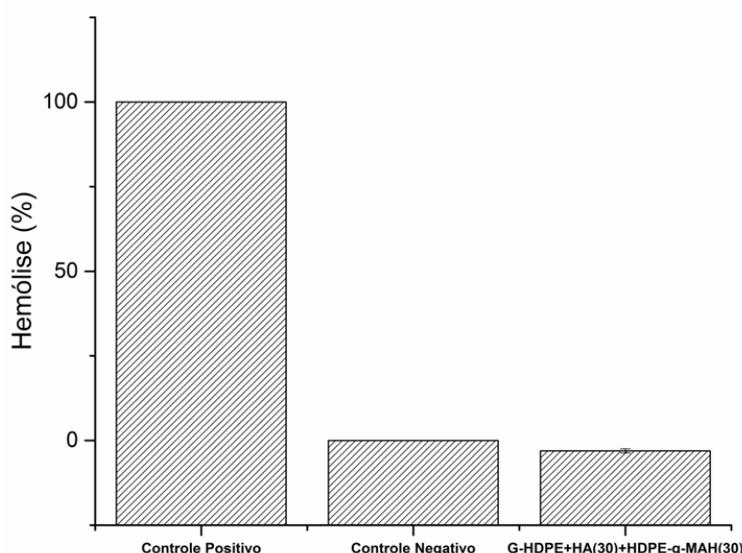


Figura 4.12 – Comparação gráfica entre o percentual de hemólise para o controle positivo, controle negativo e para o compósito de G-HDPE com 30% em massa de hidroxiapatita e 30% em massa (em relação ao teor de HA) de HDPE-g-MAH.

#### 4.7 Caracterização da superfície do substrato metálico

As topografias da superfície do rebaixo do substrato de Ti6Al4V – ELI foram avaliadas em dois estados distintos: antes da texturização a laser (estado usinado) e após o processo de texturização a laser. A análise foi realizada por meio de microscopia confocal a laser, e as imagens resultantes estão apresentadas na Figura 4.13.

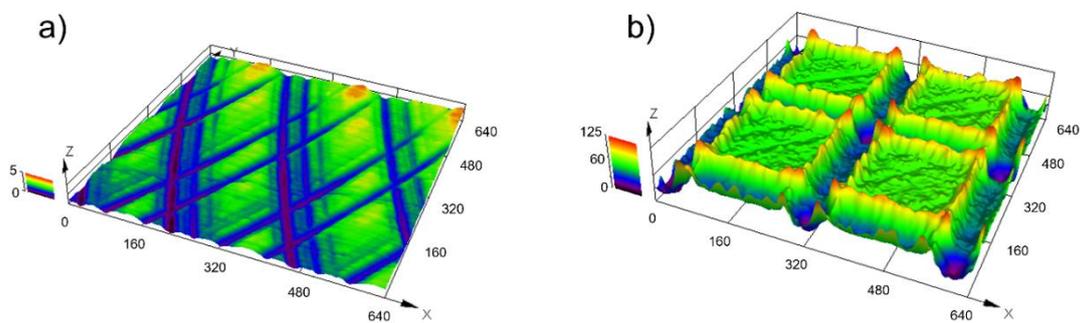


Figura 4.13 – Imagens de microscopia confocal a laser das superfícies do substrato de Ti6Al4V usinado (a) e texturizado a laser (b). Dimensões em  $\mu\text{m}$ .

A superfície usinada do substrato metálico exibe uma superfície relativamente lisa com rugosidade média ( $R_a$ ) de  $0,17 \pm 0,06 \mu\text{m}$ . A texturização a laser produziu ranhuras em forma de U dispostas numa malha quadriculada de  $300 \times 300 \mu\text{m}$ , tal como programado na configuração experimental. Também se pode notar a presença de metal re-solidificado (normalmente designado por metal refundido), que é expelido e depositado na borda das ranhuras. A largura e a profundidade médias das ranhuras medidas no ponto médio da malha foram de  $58 \pm 2 \mu\text{m}$  e  $26 \pm 2 \mu\text{m}$ , respetivamente. Como esperado, a largura e a profundidade médias das ranhuras nas intersecções das varreduras a laser são maiores, medindo  $74 \pm 4 \mu\text{m}$  e  $33 \pm 2 \mu\text{m}$ , respetivamente. A quantidade de metal expelido durante a texturização a laser é difícil de prever, mas sabe-se que depende dos parâmetros do laser e das propriedades térmicas do metal. Este fenômeno aumenta com a energia aplicada, que aumenta com a potência laser

e o inverso da frequência. Além disso, este fenômeno intensifica-se com a diminuição da velocidade de varredura e com o aumento do número de varreduras do laser [113].

#### 4.8 Caracterização da junta híbrida

Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento para as cinco réplicas ensaiadas da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V. Foram observados padrões semelhantes entre as réplicas dos corpos de prova examinados, indicando a repetibilidade robusta da metodologia de sobremoldagem por injeção adotada. A junta híbrida apresentou força máxima média no ensaio de cisalhamento (ULSF) de  $933 \pm 24$  N e deslocamento máximo médio de  $1,3 \pm 0,1$ , com falha macroscópica por delaminação de todas as réplicas. A ULSF corresponde a aproximadamente 93% da força nominal necessária para a deformação plástica do compósito G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30, a se basear em sua tensão de escoamento de  $25,27 \pm 0,24$  MPa (Tabela 4.2). Levando-se em consideração o valor médio de ULSF e a área de sobreposição da junta ( $12,7$  mm  $\times$   $24,8$  mm), obtém-se uma resistência ao cisalhamento de  $3,0 \pm 0,1$  MPa. Isto atesta para uma forte ancoragem mecânica na interface entre o compósito HDPE-HA e a liga Ti6Al4V. Deve notar-se que a resistência interfacial da junta híbrida pode ser melhorada aumentando a densidade (número por área) de ranhuras texturizadas a laser na superfície da peça metálica. Apesar disso, a texturização a laser foi concebida de modo que a junta híbrida apresentasse intencionalmente uma falha macroscópica devido a delaminação (Figura 4.15), permitindo uma melhor compreensão dos mecanismos de adesão. No entanto, o desvio da linearidade observado nas curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento da junta híbrida sugere a ocorrência de deformação plástica na interface polímero-metal.

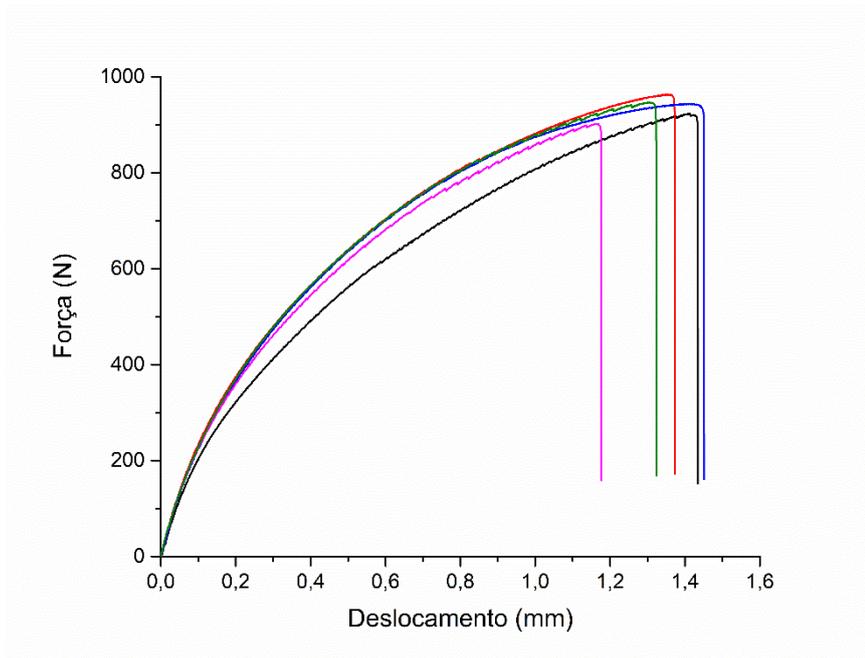


Figura 4.14 – Curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento das juntas híbridas G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V.

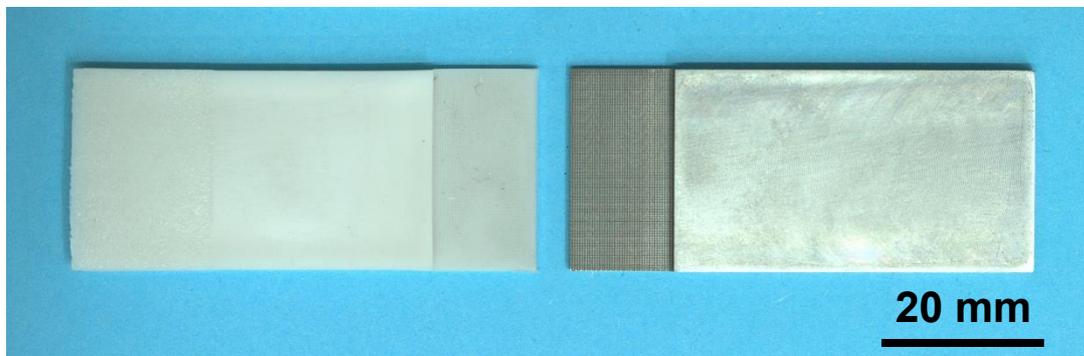


Figura 4.15 – Fotografia da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI após ensaio de resistência ao cisalhamento, mostrando a falha por delaminação.

Na imagem por microscopia óptica (MO) da seção transversal da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI (Figura 4.16) é possível observar que, sob as condições específicas de moldagem por injeção adotadas, o compósito G-HDPE-HA foi capaz de preencher completamente as micro ranhuras estruturadas na superfície de Ti6Al4V. Isso é essencial para garantir a

ancoragem mecânica. A extensão na qual um polímero preenche padrões microscópicos em uma superfície de metal depende da molhabilidade do polímero na superfície do metal e, em última análise, da reologia do polímero fundido. Em geral, qualquer parâmetro de moldagem por injeção que reduza a espessura da camada de polímero congelada e compense a contração durante a solidificação tem um impacto positivo [83]. Assim, na sobremoldagem por injeção das juntas, a temperatura do cilindro e do molde, juntamente com a velocidade de injeção, pressão e tempo de recalque, foram ajustadas para seus níveis máximos dentro da janela de processamento do G-HDPE para garantir o preenchimento completo do compósito polimérico nas micro ranhuras na superfície do metal.

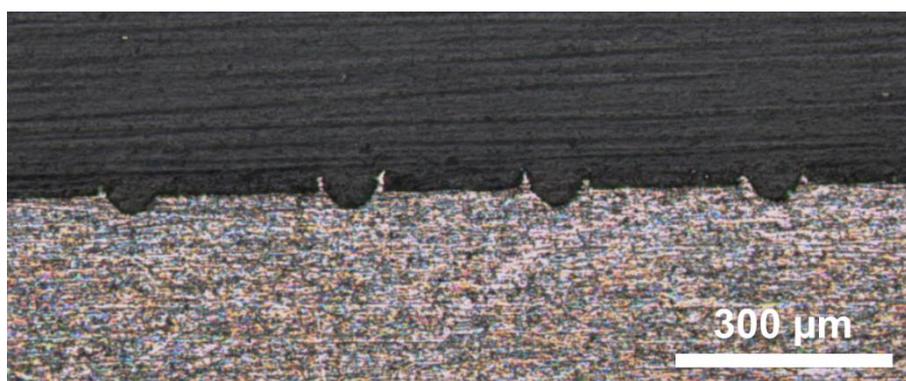


Figura 4.16 – Imagem de microscopia óptica da seção transversal da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI. O polímero está na parte superior e o metal está na parte inferior.

Para avaliar mais detalhadamente o mecanismo de falha da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI, as superfícies de fratura foram examinadas por MEV e as imagens são mostradas na Figura 4.17a-c. Além da descolagem ocorrendo na interface polímero-metal (Figura 4.17a), observa-se escoamento plástico localizado nas protuberâncias no lado do compósito polimérico (Figura 4.17b), bem como o desprendimento de fragmentos da superfície de metal que ficaram aderidos no lado do compósito polimérico (Figura 4.17c). O escoamento plástico do componente polimérico na interface da junta indica o intertravamento mecânico como o principal mecanismo de adesão para

as juntas. Além disso, a presença de fragmentos de metal aderidos ao componente polimérico pode sugerir que os mecanismos de adesão por adsorção e ligação química também estão presentes na interface da junta. Sugere-se que essas interações químicas possam ocorrer entre os grupos de anidrido maleico do compatibilizante HDPE-g-MAH presente no compósito polimérico e a camada de óxido na superfície do metal. Este argumento é baseado em três aspectos principais: i) PE-g-MAH é amplamente empregado como uma camada adesiva eficaz em embalagens laminadas de polímero-metal [114]; ii) As juntas de sobreposição híbridas produzidas usando G-HDPE puro apresentaram uma redução de três vezes na força máxima de cisalhamento, medindo  $331 \pm 72$  N; e iii) As partículas de hidroxiapatita (HA) no compósito G-HDPE-HA não são esperadas afetar diretamente a adesão com o substrato Ti6Al4V – ELI. Isso ocorre porque, na moldagem por injeção de compósitos poliméricos, uma fina pele de polímero livre de cargas é formada na superfície da peça compósita, impedindo o contato entre as partículas de HA e a superfície do metal durante a sobremoldagem por injeção da junta híbrida. Portanto, o HDPE-g-MAH parece servir a um duplo propósito: atuar como compatibilizante interfacial para o compósito G-HDPE-HA e promover a adesão entre o compósito e o substrato Ti6Al4V – ELI.

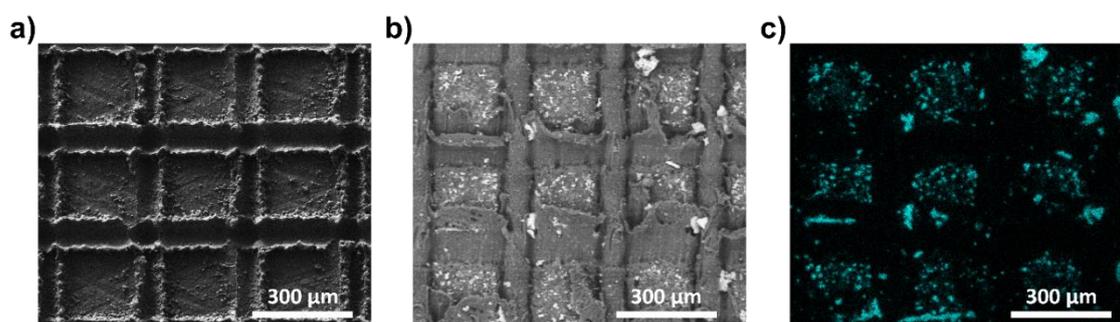


Figura 4.17 – Imagens de MEV das superfícies de fratura da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI submetida ao ensaio de cisalhamento. a) Componente Ti6Al4V – ELI; b) Componente G-HDPE-HA; e c) Mapeamento de Ti por MEV-EDS no componente G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30.

A curva de força cíclica máxima versus número de ciclos de vida (F-N) em fadiga da junta G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI é mostrada na Figura 4.17. Os dados experimentais de força cíclica máxima ( $F$ ) em função do logaritmo do número de ciclos de vida em fadiga ( $N$ ) foram bem ajustados por regressão linear ( $R^2 = 0,963$ ), conforme norma ASTM E739 [103].

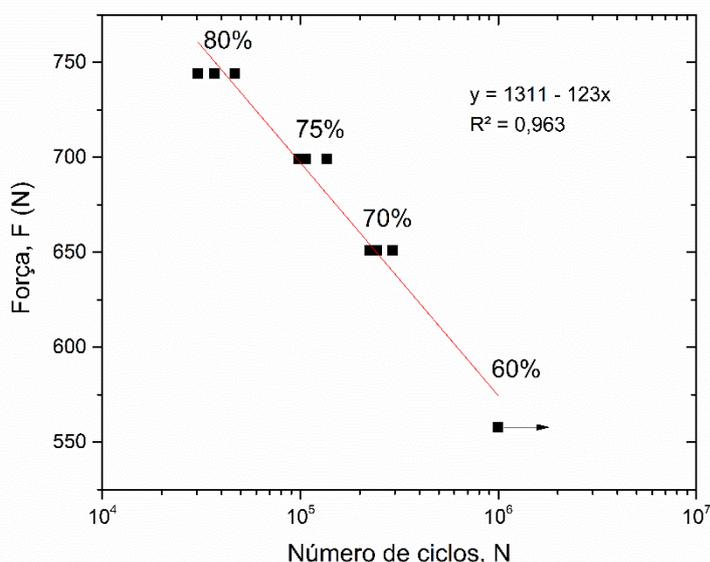


Figura 4.18 – Curva de fadiga de força versus vida (F-N) para os níveis de carga de 80%, 75%, 70% e 60% da ULSF para as juntas G-HDPE/HA\_30/HDPE-g-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI. Os dados experimentais foram ajustados por regressão linear.

As juntas submetidas a forças cíclicas máximas de 70%, 75% e 80% da ULSF falharam após  $38.000 \pm 8.000$ ,  $114.000 \pm 20.000$ , e  $253.000 \pm 36.000$  ciclos, respectivamente. Essas falhas ocorreram por fratura frágil transversal do compósito polimérico próxima à extremidade do inserto de Ti6Al4V – ELI, conforme ilustrado na Figura 4.18. As juntas submetidas a força cíclica máxima de 60% da ULSF sobreviveram  $10^6$  ciclos, demonstrando excelente resistência à fadiga. Como comentado anteriormente, isso se deve provavelmente à uma interação química entre os grupos de anidrido maleico do compatibilizante HDPE-g-MAH presente no compósito polimérico e a camada de óxido na

superfície metálica, a se basear no amplo uso do PE-*g*-MAH como promotor de adesão em laminados polímero-metal [114].

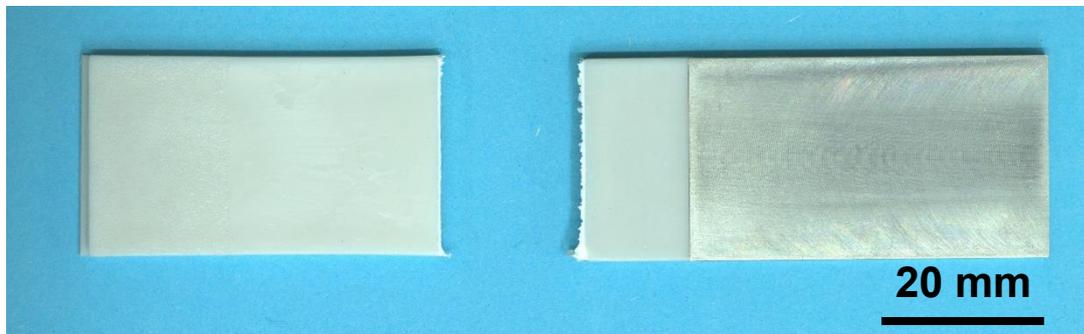


Figura 4.19 – Imagem do modo de falha por fratura frágil transversal do compósito polimérico próximo à extremidade do inserto metálico das juntas híbridas submetidas a forças cíclicas máximas de 70%, 75% e 80% da ULSF.

## 5 CONCLUSÕES

Compósitos de polietileno de alta densidade verde (G-HDPE) e hidroxiapatita (HA) compatibilizados com polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (HDPE-*g*-MAH) foram desenvolvidos através de planejamento experimental. As propriedades mecânicas, térmicas e de biocompatibilidade otimizadas sugerem que o compósito é um material promissor para engenharia de tecido ósseo, para aplicação em implantes e enxertos ósseos. A interface entre a fase de hidroxiapatita e a matriz de G-HDPE foi melhorada com a adição de HDPE-*g*-MAH, que atuou como agente compatibilizante, reduzindo o tamanho dos aglomerados de HA e melhorando sua distribuição na matriz polimérica. A adição de HA e HDPE-*g*-MAH não provocou a formação de novas fases cristalinas no G-HDPE, e os valores de temperatura de fusão não foram alterados de forma significativa. No entanto, o teor de HA teve um efeito quadrático positivo sobre a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade da matriz polimérica, com nenhuma influência significativa do teor de HDPE-*g*-MAH. A rigidez e resistência dos compósitos podem ser moduladas e otimizadas pela composição. O aumento do teor de HA resultou em um aumento no módulo e na resistência à tração, além de uma diminuição na resistência ao impacto, enquanto o aumento do teor de HDPE-*g*-MAH aumenta as resistências à tração e ao impacto, com influência negligenciável no módulo dos compósitos. Em geral, o compósito contendo 30% em massa de HA (em relação ao peso total do compósito) e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH (em relação ao teor de HA no compósito) apresentou um melhor equilíbrio de propriedades mecânicas. Os testes de degradação hidrolítica *in vitro* revelaram que a adição de hidroxiapatita (HA) e HDPE-*g*-MAH não influenciou negativamente a estabilidade hidrolítica da matriz G-HDPE nas soluções simuladas de PBS. A observação de uma perda de massa quase nula ao longo do teste indicou uma resistência eficaz à degradação hidrolítica. No entanto, notou-se um aumento na massa das amostras com teores de hidroxiapatita superiores a 20% após 90 dias de imersão, sendo mais significativo (8%) para o compósito contendo 30% de hidroxiapatita. Este

aumento pode estar relacionado à formação de cristais de sódio ou fosfato de cálcio provenientes da interação com íons presentes na solução PBS. Este fenômeno deve ser objeto de investigação mais aprofundada em estudos futuros. A avaliação da hemocompatibilidade, evidenciada pela comparação do percentual de hemólise com controles positivos e negativos, indicou que o compósito de G-HDPE contendo 30% de HA e 30% de HDPE-*g*-MAH é um material promissor para aplicações na engenharia de tecidos ósseos.

Uma estrutura híbrida do compósito contendo 30% em massa de HA (em relação ao peso total do compósito) e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH (em relação ao teor de HA no compósito), que apresentou um melhor equilíbrio de propriedades mecânicas e resistência à degradação hidrolítica, com liga de titânio Ti6Al4V – ELI foi desenvolvido. Por meio da microestruturação a laser da superfície metálica e sob condições apropriadas de sobremoldagem por injeção, foi possível obter uma boa ancoragem interfacial, com preenchimento completo do compósito polimérico nas micro ranhuras da superfície do metal. Isso resultou em uma junta com resistência ao cisalhamento (3 MPa) e vida útil em fadiga (> 10<sup>6</sup> ciclos) excelentes. Isso abre caminho para a produção de estruturas híbridas que combinem materiais à base de polietileno com ligas de titânio para aplicações biomédicas.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Sugere-se que estudos futuros investiguem mais a fundo os fenômenos relacionados ao aumento de massa observado em compósitos contendo mais de 20% em peso de hidroxiapatita durante os testes de degradação hidrolítica in vitro. É importante compreender melhor a natureza desse aumento de massa, incluindo a possível formação de cristais de sódio ou fosfato de cálcio a partir dos íons presentes na solução de PBS.

Sugere-se, para avançar na pesquisa da osseointegração da junta híbrida G-HDPE/HA\_30/HDPE-*g*-MAH\_30/Ti6Al4V – ELI, a realização de ensaios in vivo usando implantes na calvária de ratos como uma extensão natural deste estudo. Estes ensaios podem fornecer informações valiosas sobre a interação entre o material compósito e o tecido ósseo, além de avaliar a biocompatibilidade e a eficácia do implante em promover a osseointegração. Além disso, seria relevante investigar a influência de parâmetros como o tempo de implantação e as condições do ambiente biológico na osseointegração, possibilitando uma compreensão mais completa e aprimorada das propriedades biomédicas do material.

Sugere-se, também, a realização de ensaios de envelhecimento e de biocompatibilidade para as juntas híbridas.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. C. Chai *et al.*, “Mechanisms of ectopic bone formation by human osteoprogenitor cells on CaP biomaterial carriers,” *Biomaterials*, vol. 33, no. 11, pp. 3127–3142, 2012.
- [2] S. Dorozhkin, “Calcium Orthophosphate-Containing Biocomposites and Hybrid Biomaterials for Biomedical Applications,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 6, no. 3, pp. 708–832, 2015.
- [3] J. P. Raval, P. Joshi, D. R. Chejara, and I. A. Disher, *Fabrication and applications of hydroxyapatite-based nanocomposites coating for bone tissue engineering*. Elsevier Inc., 2018.
- [4] I. Yamaguchi *et al.*, “Preparation and microstructure analysis of chitosan/hydroxyapatite nanocomposites,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 55, no. 1, pp. 20–27, 2001.
- [5] F. Pourdanesh, A. Jebali, S. Hekmatimoghaddam, and A. Allaveisie, “In vitro and in vivo evaluation of a new nanocomposite, containing high density polyethylene, tricalcium phosphate, hydroxyapatite, and magnesium oxide nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 40, pp. 382–388, 2014.
- [6] W. Bonfield, M. D. Grynpas, A. E. Tully, J. Bowman, and J. Abram, “Hydroxyapatite reinforced polyethylene--a mechanically compatible implant material for bone replacement.,” *Biomaterials*, vol. 2, no. 3, pp. 185–6, 1981.
- [7] M. Wang, D. Porter, and W. Bonfield, “Processing, characterization, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites,” *British Ceramic Transactions*, vol. 93, no. 3. pp. 91–95, 1994.
- [8] B. T. Rego, “Avaliação do comportamento mecânico de nanocompósito de PEEK/nHA sob curta e longa duração para aplicação como biomaterial,” Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2012.
- [9] P. Taylor and C. Albano, “Compatibilization of Polyolefin/Hydroxyapatite Composites Using Grafted Polymers,” no. August 2013, pp. 37–41, 2010.
- [10] H. Balakrishnan, M. R. Husin, M. U. Wahit, and M. R. Abdul Kadir,

- “Maleated High Density Polyethylene Compatibilized High Density Polyethylene/Hydroxyapatite Composites for Biomedical Applications: Properties and Characterization,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 8, pp. 774–782, 2013.
- [11] X. Hao *et al.*, “Interfacial adhesion mechanisms of ultra-highly filled wood fiber/polyethylene composites using maleic anhydride grafted polyethylene as a compatibilizer,” *Mater. Des.*, vol. 212, p. 110182, 2021.
- [12] M. K. Chang, “Mechanical properties and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 96–101, 2015.
- [13] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [14] I. J. Hwang and H. C. Choe, “Hydroxyapatite coatings containing Zn and Si on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 432, pp. 337–346, 2018.
- [15] M. Abdel-Hady Gepreel and M. Niinomi, “Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 20, pp. 407–415, 2013.
- [16] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [17] S. M. Perren, O. E. M. Pohler, and E. Schneider, “Titanium as Implant Material for Osteosynthesis Applications,” pp. 771–825, 2011.
- [18] A. Jon Goldberg and L. T. Kuhn, “Biomaterials,” *Regen. Eng.*, pp. 119–150, 2013.
- [19] F. A. Shah, P. Thomsen, and A. Palmquist, “Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface,” *Acta Biomater.*, vol. 84, pp. 1–15, 2019.
- [20] S. Sobieszczyk, “Surface modifications of ti and its alloys,” *Adv. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 1, 2010.
- [21] A. A. John, S. K. Jaganathan, E. Supriyanto, and A. Manikandan, “Surface modification of titanium and its alloys for the enhancement of

- osseointegration in orthopaedics,” *Curr. Sci.*, vol. 111, no. 6, pp. 1003–1015, 2016.
- [22] F. Barrère, C. M. van der Valk, G. Meijer, R. A. J. Dalmeijer, K. de Groot, and P. Layrolle, “Osteointegration of biomimetic apatite coating applied onto dense and porous metal implants in femurs of goats,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 67B, no. 1, pp. 655–665, 2003.
- [23] H. Begam, B. Kundu, A. Chanda, and S. K. Nandi, “MG63 osteoblast cell response on Zn doped hydroxyapatite (HAp) with various surface features,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3752–3760, 2017.
- [24] J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko, M. Sitarz, M. M. Bućko, B. MacHerzyńska, and R. Lach, “Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 11126–11135, 2016.
- [25] S. Kanhed *et al.*, “Porosity distribution affecting mechanical and biological behaviour of hydroxyapatite bioceramic composites,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 13, pp. 10442–10449, 2017.
- [26] S. Lala, T. N. Maity, M. Singha, K. Biswas, and S. K. Pradhan, “Effect of doping (Mg,Mn,Zn) on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered hydroxyapatites synthesized by mechanical alloying,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2389–2397, 2017.
- [27] C. Hu, M. Aindow, and M. Wei, “Focused ion beam sectioning studies of biomimetic hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 313, pp. 255–262, 2017.
- [28] H. W. Kim, Y. H. Koh, L. H. Li, S. Lee, and H. E. Kim, “Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 13, pp. 2533–2538, 2004.
- [29] M. B. Kannan, “Hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium and magnesium-based alloys,” *Hydroxyapatite Biomed. Appl.*, pp. 289–306, 2015.
- [30] R. I. M. Asri, W. S. W. Harun, M. A. Hassan, S. A. C. Ghani, and Z. Buyong, “A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals,” *J. Mech. Behav.*

- Biomed. Mater.*, vol. 57, pp. 95–108, 2016.
- [31] K. Maghsoudi, R. Jafari, G. Momen, and M. Farzaneh, “Micro-nanostructured polymer surfaces using injection molding: A review,” *Mater. Today Commun.*, vol. 13, no. September, pp. 126–143, 2017.
- [32] M. Matschuk and N. B. Larsen, “Injection molding of high aspect ratio sub-100 nm nanostructures,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 2, 2013.
- [33] P. Matarrese, A. Fontana, M. Sorlini, L. Diviani, I. Specht, and A. Maggi, “Estimating energy consumption of injection moulding for environmental-driven mould design,” *J. Clean. Prod.*, vol. 168, pp. 1505–1512, 2017.
- [34] S. H. Park, W. I. Lee, S. N. Moon, Y. E. Yoo, and Y. H. Cho, “Injection molding micro patterns with high aspect ratio using a polymeric flexible stamper,” *Express Polym. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 950–958, 2011.
- [35] Y. V. Kissin, *Polyethylene: End-use properties and their physical meaning*. 2012.
- [36] M. Vert *et al.*, “Terminology for biorelated polymers and applications ( IUPAC Recommendations 2012 )\*,” vol. 84, no. 2, pp. 377–410, 2012.
- [37] B. Imre and B. Pukánszky, “Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1215–1233, 2015.
- [38] S. Belboom and A. Léonard, “Does biobased polymer achieve better environmental impacts than fossil polymer? Comparison of fossil HDPE and biobased HDPE produced from sugar beet and wheat,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 85, pp. 159–167, 2016.
- [39] F. Gervaso, F. Scalera, S. Kunjalukkal Padmanabhan, A. Sannino, and A. Licciulli, “High-performance hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 507–516, 2012.
- [40] D. V. Abere, S. A. Ojo, G. M. Oyatogun, M. B. Paredes-Epinosa, M. C. D. Niluxsshun, and A. Hakami, “Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: A mini review,” *Biomed. Eng. Adv.*, vol. 4, no. June, p. 100056, 2022.

- [41] O. Keltoum Kribaa, S. Latif, F. Saifi, and N. Chahbaoui, "Elaboration and chemical characterization of a composite material based on hydroxyapatite / polyethylene," *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 1017–1022, 2020.
- [42] S. V. Dorozhkin, "Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 55, pp. 272–326, 2015.
- [43] O. Keltoum Kribaa, S. Latif, F. Saifi, and N. Chahbaoui, "Elaboration and chemical characterization of a composite material based on hydroxyapatite/polyethylene," *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 1017–1022, 2020.
- [44] W. Bonfield, "Hydroxyapatite-Reinforced Polyethylene as an Analogous Material for Bone Replacement," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 523, no. 1, pp. 173–177, 1988.
- [45] T. Liu *et al.*, "High performance high-density polyethylene/hydroxyapatite nanocomposites for load-bearing bone substitute: fabrication, in vitro and in vivo biocompatibility evaluation," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 175, no. January, pp. 100–110, 2019.
- [46] D. L. P. Macuvele *et al.*, "UHMWPE/HA biocomposite compatibilized by organophilic montmorillonite: An evaluation of the mechanical-tribological properties and its hemocompatibility and performance in simulated blood fluid," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 100, no. February, pp. 411–423, 2019.
- [47] D. L. P. Macuvele *et al.*, "Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 76, pp. 1248–1262, 2017.
- [48] Y. Zhang and K. E. Tanner, "Impact behavior of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites," vol. 4, pp. 63–68, 2003.
- [49] K. Li and S. C. Tjong, "Preparation and Mechanical and Tribological Properties of High-Density Polyethylene/Hydroxyapatite Nanocomposites," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 50, no. 7, pp. 1325–1337, 2011.
- [50] F. Pourdanesh, A. Jebali, S. Hekmatimoghaddam, and A. Allaveisie, "In vitro and in vivo evaluation of a new nanocomposite, containing high

- density polyethylene, tricalcium phosphate, hydroxyapatite, and magnesium oxide nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 40, pp. 382–388, 2014.
- [51] M. Wang and W. Bonfield, “Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: Structure and properties,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1311–1320, 2001.
- [52] M. Wang and M. Chandrasekaran, “Friction and wear of hydroxyapatite reinforced high density polyethylene against the stainless steel counterface,” vol. 3, pp. 607–611, 2002.
- [53] M. Cunha, M. J. Bevis, R. A. Sousa, and R. L. Reis, “Processing and properties of bone-analogue biodegradable and bioinert polymeric composites,” vol. 63, pp. 389–402, 2003.
- [54] H. Fouad, R. Elleithy, and O. Y. Alothman, “Thermo-mechanical, Wear and Fracture Behavior of High-density Polyethylene/Hydroxyapatite Nano Composite for Biomedical Applications: Effect of Accelerated Ageing,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 573–581, 2013.
- [55] G. González, R. Perera, A. Karam, L. Cataño, and C. Albano, “Prediction of mechanical properties of composites of HDPE/HA/EAA,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 467–475, 2010.
- [56] H. S. Jaggi, Y. Kumar, B. K. Satapathy, A. R. Ray, and A. Patnaik, “Analytical interpretations of structural and mechanical response of high density polyethylene/hydroxyapatite bio-composites,” *Mater. Des.*, vol. 36, pp. 757–766, 2012.
- [57] R. Joseph, W. J. McGregor, M. T. Martyn, K. E. Tanner, and P. D. Coates, “Effect of hydroxyapatite morphology/surface area on the rheology and processability of hydroxyapatite filled polyethylene composites,” *Biomaterials*, vol. 23, no. 21, pp. 4295–4302, 2002.
- [58] G. Omar, M. Z. Akop, Z. Mustafa, M. R. Mansor, S. H. S. M. Fadzullah, and M. A. Salim, *Recent Advances in Polyethylene-Based Biocomposites*. Elsevier Ltd, 2018.
- [59] E. Program, S. Science, and B. Media, “Physical and mechanical behavior of hot rolled HDPE / HA composites,” vol. 1, pp. 3369–3376, 2006.

- [60] M. Wang, R. Joseph, and W. Bonfield, "Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution : effects of ceramic particle size and morphology," vol. 19, pp. 2357–2366, 1998.
- [61] W. Bonfield, M. Wang, and K. E. Tanner, "Interfaces in Analogue Biomaterials," *Acta Metall.*, vol. 46, no. 7, pp. 2509–2518, 1998.
- [62] A. F. Sousa and A. J. D. Silvestre, "Plastics from renewable sources as green and sustainable alternatives," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 33, p. 100557, 2022.
- [63] Y. Zhang, C. Duan, S. K. Bokka, Z. He, and Y. Ni, "Molded fiber and pulp products as green and sustainable alternatives to plastics: A mini review," *J. Bioresour. Bioprod.*, vol. 7, no. 1, pp. 14–25, 2022.
- [64] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, 9th ed. 2017.
- [65] C. Mario, Š; Tino, S; Philip, *Experimental Design Research*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [66] W. G. H. George E. P. Box, J. Stuart Hunter, *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*, 2nd ed. 2011.
- [67] D. C. Myers, R.H., & Montgomery, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments.*, 3rd ed. 1995.
- [68] H. Services, "Use of International Standard ISO 10993-1 , " Biological evaluation of medical devices - Part 1 : Evaluation and testing within a risk management process " Guidance for Industry and Food and," 2016.
- [69] K. E. Sisti, D. D. E. Hidroxiapatita, and E. M. Coelhos, "Análise da superfície de titânio sob ação do laser com e sem deposição de hidroxiapatita.," 2011.
- [70] A. A. Ribeiro, "Biomateriais: estudo da deposição de hidroxiapatita por via polimérica sobre superfícies de Ti cp modificado por feixe de laser," Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química., 2007.
- [71] W. Sha and S. Malinov, "Introduction totitanium alloys," *Titan. Alloy.*, pp. 1–8, 2010.
- [72] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium

- alloys, and related materials for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004.
- [73] M. Long and R. H. J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective," *Biomaterials*, vol. 19, no. 6, pp. 1621–1639, 1998.
- [74] G. Ciobanu and M. Harja, "Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2852–2857, 2019.
- [75] A. B. Novaes, S. L. S. de Souza, R. R. M. de Barros, K. K. Y. Pereira, G. Iezzi, and A. Piattelli, "Influence of implant surfaces on osseointegration," *Braz. Dent. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 471–481, 2010.
- [76] F. Rupp, L. Scheideier, N. Olshanska, M. De Wild, M. Wieland, and J. Geis-Gerstorfer, "Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 76, no. 2, pp. 323–334, 2006.
- [77] R. I. M. Asri *et al.*, "A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 1250–1268, 2017.
- [78] D. H. Kohn, "Metals in medical applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 309–316, 1998.
- [79] J. X. Liu, D. Z. Yang, F. Shi, and Y. J. Cai, "Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement," *Thin Solid Films*, vol. 429, no. 1–2, pp. 225–230, 2003.
- [80] Y. Yang, K. H. Kim, and J. L. Ong, "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process - An alternative to plasma spraying," *Biomaterials*, vol. 26, no. 3, pp. 327–337, 2005.
- [81] J. A. Szivek, R. C. Kersey, D. W. DeYoung, and J. T. Ruth, "Load transfer through a hydroxyapatite-coated canine hip implant," *J. Appl. Biomater.*, vol. 5, no. 4, pp. 293–306, 1994.
- [82] J. F. Santos, "Joining of Polymers and Polymer – Metal Hybrid Structures : Recent Developments and Trends," 2009.
- [83] S. T. Amancio-filho, "Injection overmolding of polymer-metal hybrid

- structures : A review,” no. November 2022, pp. 691–722, 2023.
- [84] J. Rotheiser, *Joining of Plastics*, 3rd ed. Hanser Publishers., 2009.
- [85] M. Grujicic, *Joining Processes Based on Direct-Assembly Methods Injection Overmolding of Polymer – Metal Hybrid*. 2017.
- [86] E. E. Feistauer, J. F. Santos, and S. T. Amancio-filho, “A Review on Direct Assembly of Through-the-Thickness Reinforced Metal – Polymer Composite Hybrid Structures,” 2019.
- [87] Z. Tadmor and Gogos G Costas, *Principles of polymer processing*. 2006.
- [88] M. Piasecka and R. Leszek, “Deformation Mechanism in Mechanically Coupled Polymer – Metal Hybrid Joints,” pp. 1–11, 2020.
- [89] K. Ramani and B. Moriarty, “Thermoplastic bonding to metals via injection molding for macro-composite manufacture,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 870–877, 1998.
- [90] P. H. de Oliveira Teixeira, A. G. dos Reis, and A. Janssen, “Effect of solid-state laser parameters on the surface’s topography formation during texturization of hard metal cutting tools,” *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 7, no. 1, pp. 63–69, 2015.
- [91] T. Muthuramalingam *et al.*, “Influence of process parameters on dimensional accuracy of machined Titanium (Ti-6Al-4V) alloy in Laser Beam Machining Process,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 132, no. July, p. 106494, 2020.
- [92] R. G. DOS SANTOS, “Influência de parâmetros do laser pulsado de itérbio na modificação de superfícies da liga Ti-6Al-4V,” 2022.
- [93] J. I. Ahuir-Torres, M. A. Arenas, W. Perrie, and J. de Damborenea, “Influence of laser parameters in surface texturing of Ti6Al4V and AA2024-T3 alloys,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 103, no. November 2017, pp. 100–109, 2018.
- [94] D. L. P. MACUVELE, “Compósito de polietileno de ultra-alto peso molecular reforçado com hidroxiapatita e bentonita organofílica para aplicações biomédicas.” 2018.
- [95] S. S. A. Abidi and Q. Murtaza, “Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction,” *J. Mater.*

- Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 307–310, 2014.
- [96] B. P. Thompson and I. G. Wood, “X-ray Rietveld Refinement Using Debye-Scherrer Geometry,” pp. 458–472, 1983.
- [97] R. M. W. Ilson, J. C. E. Lliott, and S. E. P. D. Owker, “Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites,” vol. 84, pp. 1406–1414, 1999.
- [98] V. Canevarolo Jr, S, “Ciência dos Polímeros,” *Artliber*, vol. 1, p. 277, 2006.
- [99] M. A. Morozo *et al.*, “A Design of Experiments Approach to Analyze the Effects of Hydroxyapatite and Maleic Anhydride Grafted Polyethylene Contents on Mechanical, Thermal and Biocompatibility Properties of Green High-Density Polyethylene-Based Composites,” *Mater. Res.*, vol. 26, pp. 1–12, 2023.
- [100] S. T. Method, “Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal),” vol. 01. pp. 1–5, 2005.
- [101] S. M. Goushegir, J. F. Santos, and S. T. Amancio-filho, “Fatigue Performance of Metal – Composite Friction Spot Joints,” pp. 1–16, 2021.
- [102] P. Lin, J. Pan, and T. Pan, “International Journal of Fatigue Failure modes and fatigue life estimations of spot friction welds in lap-shear specimens of aluminum 6111-T4 sheets . Part 2 : Welds made by a flat tool,” vol. 30, pp. 90–105, 2008.
- [103] L. F. Testing, “American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life ( $\epsilon$ -N) Fatigue Data - E739, (2010).,” 2011.
- [104] C. Martinez, G. La Gattina, L. Garrido, U. Gilabert, and A. Ozols, “Hydroxyapatite Microsphere Production by Plasma Spray,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 319–323, 2015.
- [105] H. Balakrishnan *et al.*, “Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 4, no. 1, pp. 159–167, 2022.
- [106] E. S. Idogun, E. I. Unuigbe, A. A. Famodu, and O. T. Akinola, “Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic Ming-Fa,” *Niger. Postgrad. Med.*

- J.*, vol. 13, no. 1, pp. 17–20, 2006.
- [107] T. H. Amaral Corrêa and J. N. França Holanda, “Fish Bone as a Source of Raw Material for Synthesis of Calcium Phosphate,” *Mater. Res.*, vol. 22, pp. 1–5, 2019.
- [108] M. A. M. Castro *et al.*, “Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal and microwave irradiation methods from biogenic calcium source varying pH and synthesis time,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 61, no. 1, pp. 35–41, 2022.
- [109] J. Pietrasik, K. Szustakiewicz, M. Zaborski, and K. Haberko, “Hydroxyapatite: An Environmentally Friendly Filler for Elastomers,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 483, no. September 2014, pp. 172–178, 2008.
- [110] M. Shahgholi *et al.*, “Fabrication and characterization of synthesized hydroxyapatite/ ethanolamine for bone tissue engineering application,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 650, no. June, p. 129591, 2022.
- [111] S. Sebastiammal *et al.*, “Synthesis and physicochemical characteristics of Ag-doped hydroxyapatite nanoparticles, and their potential biomedical applications,” *Environ. Res.*, vol. 210, no. February, p. 112979, 2022.
- [112] E. Sharifzadeh and M. Maleki, “An energy-based approach to study the aggregation/ agglomeration phenomenon in polymer nanocomposites: Dispersion force against inter-particle cohesion,” *Polym. Compos.*, vol. 43, no. 8, pp. 5145–5158, 2022.
- [113] E. Rodríguez-Vidal, C. Sanz, J. Lambarri, and I. Quintana, “Experimental investigation into metal micro-patterning by laser on polymer-metal hybrid joining,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 104, pp. 73–82, 2018.
- [114] M. Nassr, I. Krupa, M. Ouederni, S. K. Krishnamoorthy, and A. Popelka, “An Adhesion Improvement of Low-Density Polyethylene to Aluminum through Modification with Functionalized Polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 4, 2023.



## APÊNDICE A

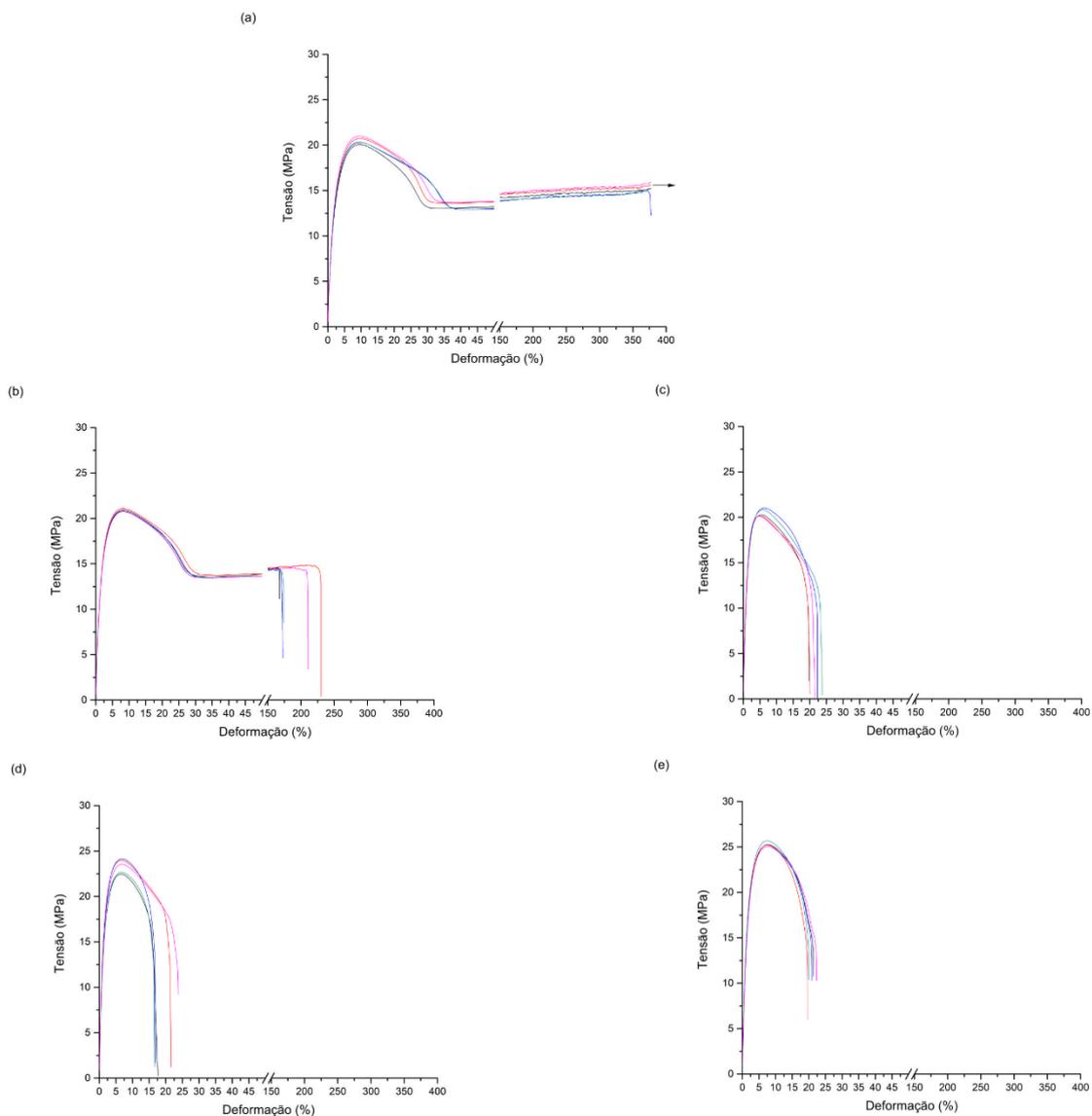


Figura A.1 – Curvas de tração do G-HDPE e de alguns compósitos selecionados. (a) G-HDPE, (b) G-HDPE com 10% em massa de HA, (c) G-HDPE com 30% em massa de HA, (d) G-HDPE com 30% em massa de HA e 10% em massa de HDPE-*g*-MAH, (e) G-HDPE com 30% em massa de HA e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH.

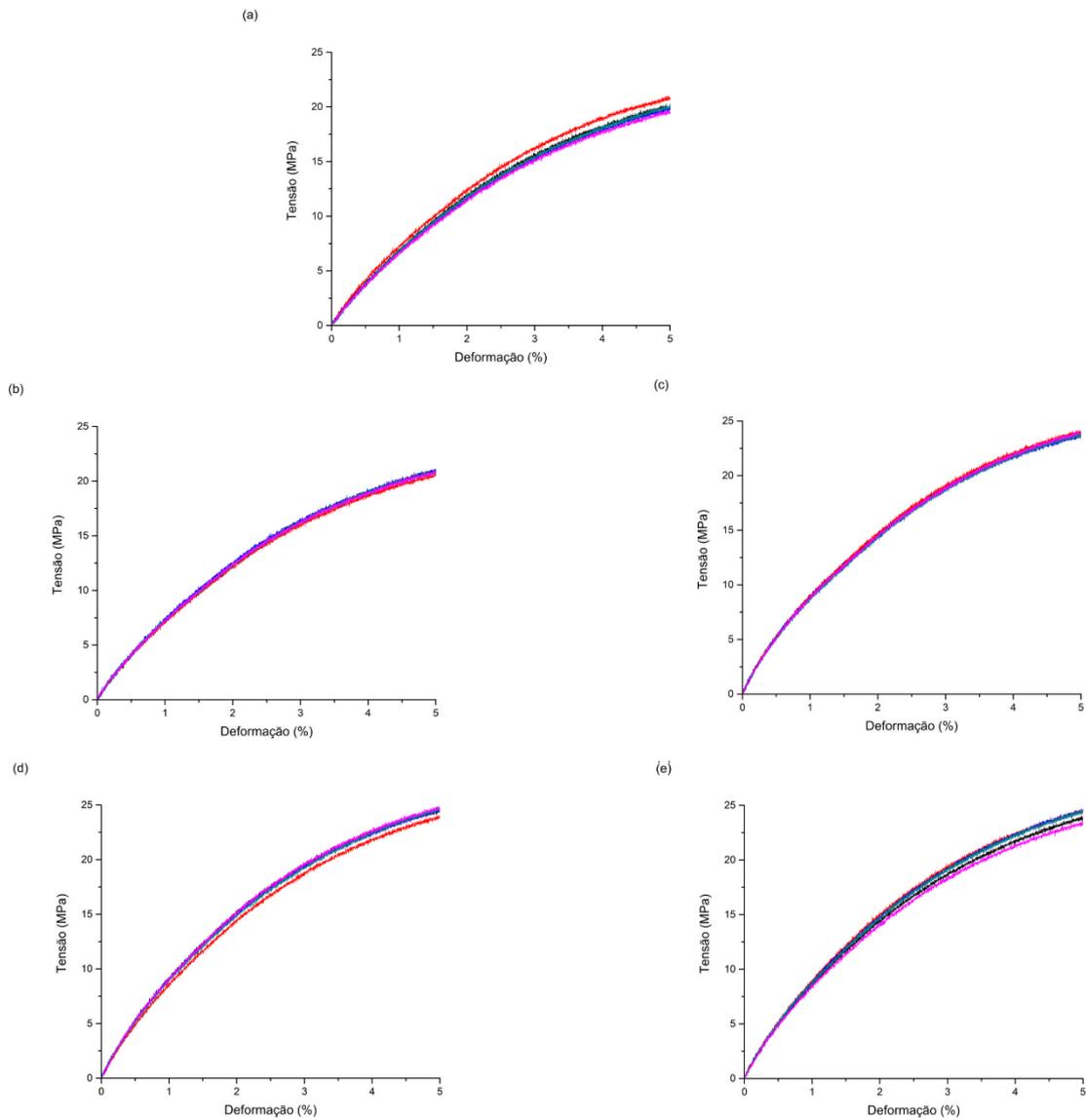


Figura A.2 – Curvas de flexão do G-HDPE e de alguns compósitos selecionados. (a) G-HDPE; (b) G-HDPE com 10% em massa de HA, (c) G-HDPE com 30% em massa de HA, (d) G-HDPE com 30% em massa de HA e 10% em massa de HDPE-*g*-MAH, (e) G-HDPE com 30% em massa de HA e 30% em massa de HDPE-*g*-MAH.

## ANEXO A



## CERTIFICADO DE QUALIDADE

LOTE CLIENTE: \_\_\_\_\_



NÚMERO: LM21-1085		NOTA FISCAL N°:		ITEM DA NF:		DATA:			
CLIENTE:									
PEDIDO DO CLIENTE / SEQUENCIA / ÍTEM:									
CONTRA PROVA N°:				CERTIFICADORA:					
<b>NORMAS ATENDIDAS</b>		<b>DESIGNAÇÃO</b>			<b>CERTIF. DE ORIGEM N°</b>				
ASTM F136		6AL 4V - ELI			20201223-16				
<b>DESCRIÇÃO DO MATERIAL - LORE METALS</b>					<b>MEDIDAS</b>				
Chapa de Titânio - ASTM F136 - 6AL 4V - ELI					3,50mm x 470mm X 1050mm				
<b>PESO/KG</b>	<b>QUANT.</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>PRODUTO</b>	<b>TRATAMENTO TÉRMICO</b>	<b>ACABAMENTO</b>	<b>TOLER.</b>			
8,20	01 UNID	KG	BARRA	RECOZIDO	POLIDO	-			
<b>PROCESSO DE FUSÃO</b>						<b>CORRIDA N°</b>			
Vacuum consumption (3) times smelting						YT20034152			
<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)</b>									
Análise química na liga									
	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>OUTROS</b>
TOP	RESTANTE	0,050	0,03	0,01	0,001	0,120	5,90	4,00	Unit < 0,10 Total < 0,30
	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	
BOTTOM	RESTANTE	0,050	0,03	0,01	0,001	0,110	5,90	4,00	
<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS</b>									
	<b>Resistência a Tração</b>	<b>Escoamento</b>	<b>Alongamento</b>	<b>Redução Área</b>	<b>Dureza</b>				
T1	995 Mpa	935 Mpa	16,0%		(HB/HV)				
<b>TAMANHO DO GRÃO - Conforme Norma ASTM E112</b>									
OBTIDO: -									
<b>OBSERVAÇÃO:</b>									
Alguns dados foram extraídos do certificado de origem do fabricante da matéria-prima.									

Leore Brazilian Imp. e Exp. Ltda - ME  
 CNPJ: 18.493.506/0001-45  
 Rua 13 de, 185 - Estádio  
 Rio Claro - SP  
 www.leoregroup.com

  
 Angelo Antonio Jardim  
 Inspetor da Qualidade